

000201

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

000201

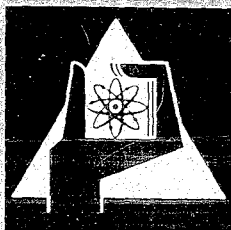
Oktober 1970

KFK 1136

Institut für Radiochemie

Komplexverbindungen der Actiniden mit organischen Liganden

S.H. Eberle



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

000201

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Oktober 1970

K F K 1136

Institut für Radiochemie

KOMPLEXVERBINDUNGEN DER ACTINIDEN MIT
ORGANISCHEN LIGANDEN *

von

S.H. Eberle

Gesellschaft für Kernforschung G.m.b.H.

*Diese Arbeit wurde der Fakultät für Chemie der Universität
Karlsruhe als Habilitationsschrift vorgelegt

Dieser Bericht wurde am Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums und der Universität Karlsruhe in der Zeit von 1965 bis 1969 ausgearbeitet.

Herrn Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert danke ich für seine Förderung und sein stetiges Interesse.

Für die experimentelle Mitarbeit danke ich den Herren Dr. Sameh Abdelhadi Ali, Dr. J.B. Schaefer, Dr. U. Wede, Dr. W. Robel, Dr. E. Brandau, Dr. I. Bayat, Dipl.-Chem. H. Stöber, Dr. M.Th. Paul und Dr. S. Al Rifai.

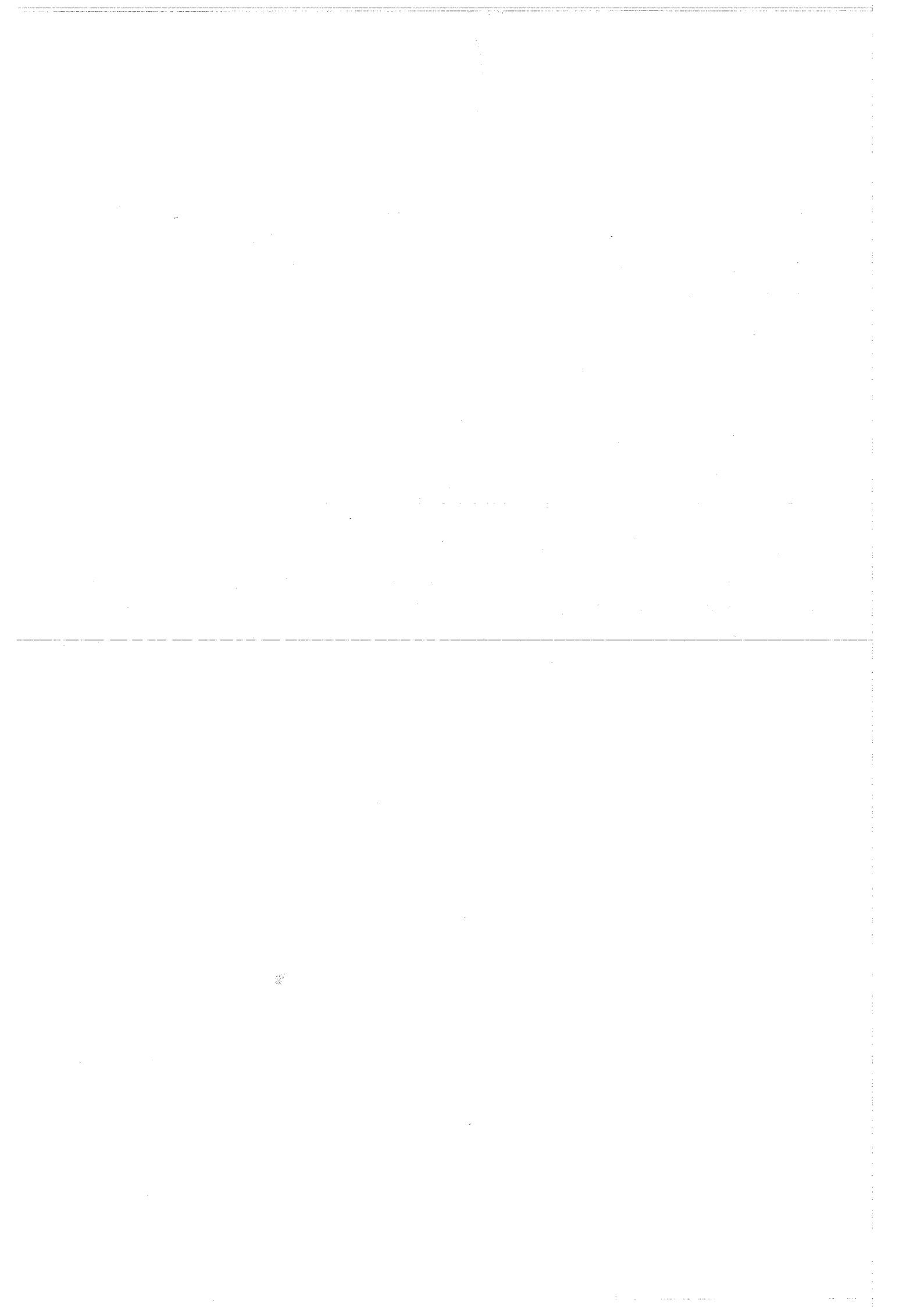
Frl. Ch. Krückeberg bin ich für ihre Hilfe bei der Herstellung dieses Berichtes zu dankbarer Anerkennung verpflichtet.

Inhalt

Die Darstellung und die Eigenschaften organischer Komplexe der Actiniden werden zusammenfassend beschrieben. Methoden zur Untersuchung von Komplexgleichgewichten, die speziell für die Transurane geeignet sind, werden im Detail behandelt und über die Auswertung mittels Datenverarbeitung berichtet.

Content

The preparation and the properties of organic complexes of the actinides are described. Methods are reported for the investigation of complex equilibria, specially suitable for transuranium elements, and the calculation by a computer.



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	III
I. Einleitung	1
1.1 Für komplexchemische Arbeiten zur Verfügung stehende Transurane	1
1.2 Nomenklatur	2
II. Allgemeine komplexchemisch relevante Eigenschaften der Actiniden	6
III. Komplechemische Untersuchungsmethoden für Transurane	18
3.1 Untersuchung von Transurankomplex- gleichgewichten durch Kationenaustausch	19
3.2 Untersuchung von Transurankomplex- gleichgewichten durch Spektralphotometrie	32
IV. Zusammensetzung und Eigenschaften von Actiniden- komplexen mit organischen Liganden	
4.1 Sechswertige Actiniden	
4.1.1 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit Essigsäure	47
4.1.2 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit Oxy- und Thiosäuren	51
4.1.3 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit Aminokarbonsäuren	60
4.1.4 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren	70
4.1.5 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten	84
4.1.6 Reduktion der sechswertigen Transurane durch Komplexbildner	91
4.2 Fünfwertige Actiniden	
4.2.1 Verbindungen der fünfwertigen Actiniden mit Essigsäure	93
4.2.2 Verbindungen der fünfwertigen Actiniden mit Oxy- und Thiokarbonsäuren	95
4.2.3 Verbindungen der fünfwertigen Actiniden mit Aminokarbonsäuren	98
4.2.4 Verbindungen der fünfwertigen Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren	107
4.2.5 Verbindungen der fünfwertigen Actiniden mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten	112

4.3	Vierwertige Actiniden	
4.3.1	Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit Essigsäure	117
4.3.2	Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit Oxykarbonsäuren	120
4.3.3	Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit Aminopolykarbonsäuren	123
4.3.4	Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren	130a
4.3.5	Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten	133
4.4	Dreiwertige Actiniden	
4.4.1	Verbindungen der dreiwertigen Actiniden mit Essigsäure	140
4.4.2	Verbindungen der dreiwertigen Actiniden mit Oxy- und Thiokarbonsäuren	142
4.4.3	Verbindungen der dreiwertigen Actiniden mit Aminopolykarbonsäuren	146
4.4.4	Verbindungen der dreiwertigen Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren	157
4.4.5	Verbindungen der dreiwertigen Actiniden mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten	161
4.4.6	Einfluß der Komplexbildung auf das Redoxpotential Pu(III)/Pu(IV)	164
V.	Auswertung komplexchemischer Messungen mittels Datenverarbeitung	167
VI.	Literaturverzeichnis	175

Zusammenfassung

Die Untersuchung organischer Komplexverbindungen der Actiniden zeigte, daß diese Elemente in jeder Wertigkeitsstufe eine "Homologe Reihe" bilden, deren Glieder die gleichen Koordinationscharakteristika aufweisen. Die Komplexbildungstendenz ändert sich konform mit der Stellung in der Reihe, jedoch von Element zu Element nur wenig, was als Folge der einander sehr ähnlichen Elektronenkonfigurationen der Actinidenionen ($[\text{Rn}] 5f^n$) erklärbar ist.

In der folgenden Übersicht werden die Zentralionen mit "M" und die Ligandenanionen mit "L" bezeichnet. Ladungszeichen sind bei Verwendung dieser allgemeinen Zeichen in der Regel weggelassen.

1) Verbindungen der sechswertigen Actinidenionen

Alle Komplexe der Actiniden(VI)-ionen mit organischen Liganden enthalten die lineare Zentralgruppe $\text{O}=\text{M}=\overset{+}{\text{O}}$ (M: U, Np, Pu, Am). Diese "Yl-Ionen" lagern die Liganden in der Äquatorebene an, wobei maximal sechs Donatoratome direkt an das Zentralion "M" koordiniert sind. Unter Zurechnung der beiden Sauerstoffe des Yl-Ions beträgt die Koordinationszahl 8, das Koordinationspolyeder ist in der Regel eine hexagonale Bipyramide. Sehr häufig kommen auch Komplexe mit fünf Donatoratomen und der Koordinationszahl sieben vor (pentagonale Bipyramide). Die vier sechswertigen Actiniden bilden stets die gleichen Komplexe.

Ein- und zweizählige Liganden bilden die Verbindungsreihe MO_2L_i mit $i = 1$ bis 3, bei den Acetatokomplexen kommt auch $i = 4$ vor. Von Thiophen- und Furankarbonsäure wurden die Komplexsalze $\text{NH}_4|\text{MO}_2\text{L}_3|$ erhalten (M: U(VI) bis Pu(VI)). Derartige Salze sind auch bei Essigsäure bekannt; die von Zachariasen (59ZRPE) aufgeklärte Struktur des $\text{Na}|\text{UO}_2(\text{Acetat})_3|$ kann als typisch für diese Komplexe angesehen werden. Jede Karboxylgruppe ist mit ihren beiden Sauerstoffen, die in der Äquatorebene des Yl-Ions liegen, an das Uran koordiniert. Das Heteroatom des Thiophen- oder Furanringes ist unkoordiniert. α -Hydroxykarbonsäuren, 8-Hydroxychinolinderivate, Pyridin- α -karbonsäuren, β -Diketone und Tropolonderivate bilden Chelate, worin ein Sauerstoffatom der Karboxylgruppe und

das α - oder β -ständige Heteroatom an das Zentralion gebunden sind. Zu den 1:3-Komplexanionen $MO_2L_3^-$ dieser Liganden gibt es die korrespondierenden Säuren, die "solvatisierten" Komplexe $MO_2L_2 \cdot HL = H|MO_2L_3|$. Die Säurenatur der Verbindung $H|UO_2(\alpha\text{-Picolinat})_3|$ wurde durch Darstellen der Alkalisalze und Bestimmen der Dissoziationskonstante bewiesen. Der "Extraligand" HL läßt sich durch andere einbasig-zweizählige Liganden HK oder durch polare Neutralliganden A (z.B. H_2O , Dimethylsulfoxid) ersetzen, wodurch gemischte Komplexe $MO_2L_2 \cdot HK$ und Komplexaddukte $MO_2L_2 \cdot A$ entstehen. IR- und NMR-Untersuchungen ergaben, daß der Extraligand HL, HK oder A eine Koordinationsstelle besetzt, wobei HL und HK über die dissoziierbare Donatorgruppe (Karboxyl, phenolisches OH) gebunden werden. Mit insgesamt fünf Donatoratomen ist damit in den solvatisierten Komplexen die innere Koordinationssphäre energetisch günstig aufgefüllt.

Organische Liganden mit Amingruppen oder aktivierten OH-Gruppen (z.B. phenolisches Hydroxyl) wirken reduzierend auf die sechswertigen Transurane, wodurch deren Verbindungen mit 8-Hydroxychinolinen, β -Diketonen und Aminopolykarbonsäuren nicht hergestellt werden konnten. Bei Nitrilotriessigsäure ließ sich durch schnelle spektralphotometrische Messungen nachweisen, daß mit Pu(VI) die gleichen Verbindungstypen wie mit U(VI) entstehen, einwandfreie Stabilitätskonstanten waren jedoch nicht zu bestimmen.

Aminopolykarbonsäuren und Uran(VI) bilden ausschließlich Verbindungen mit einem U:L-Verhältnis von 2:1 oder 1:1. Enthält das Säuremolekül einen Aminstickstoff, so sind maximal drei und enthält es zwei oder mehr Aminstickstoffe, so sind maximal vier der Donatoratome an das Zentralion koordiniert (s. Punkt 5). Die Yl-Sauerstoffe verhindern die zum Anlagern der restlichen Donatoratome des Liganden notwendige Umfassung des Zentralions. In der Regel nimmt die Komplexstabilität in der Reihe sechswertiger Actiniden mit steigender Ordnungszahl ab.

2) Verbindungen der fünfwertigen Actinidenionen

Organische Pa(V)-Komplexe enthalten Hydroxospecies wie $Pa(OH)_2^{+++}$ als Zentralgruppe, ähnlich wie bei den Elementen der 5. Nebengruppe; ab U(V) herrschen die Yl-Ionen MO_2^+ vor. Die größte Zahl untersuchter organischer Komplexe eines fünfwertigen Actinidenions gibt es vom Neptunium; sie enthalten alle das Yl-Ion. Zwar wurden noch keine Strukturbestimmungen durchgeführt, doch sprechen alle Hinweise da-

für, daß maximal vier Donatoratome an das Yl-Ion koordiniert sind, die wie bei den sechswertigen Actiniden in der Äquatorebene angeordnet sind. Prinzipielle, komplexchemische Verschiedenheiten in der Reihe U(V) - Am(V) wurden bis auf einen Fall (s. unten) nicht beobachtet.

Mit den einbasigen ein- oder zweizähligen Liganden gibt es in Lösung die Komplextypen MO_2L^0 und $MO_2L_2^-$. Die festen 1:1-Verbindungen von Essigsäure, Glykolsäure, Thiophen- und Furankarbonsäure, α -Picolinsäure, α -Picolinsäure-N-Oxid sowie 8-Hydroxychinolin (HOXIN) mit fünfwertigem Neptunium, die erstmals dargestellt wurden, haben die allgemeine Formel $NpO_2L \cdot 2H_2O$. Beim $NpO_2(OXIN) \cdot 2H_2O$ sind die Wassermoleküle durch Dimethylsulfoxid austauschbar.

Als erstes Beispiel eines Salzes mit einem 1:2-Komplexanion gelang die Herstellung von Tetraphenylarsoniumdioxinatoneptunat(V) der Formel $[TPA][NpO_2(OXIN)_2H_2O]$. Aus dem IR-Spektrum des $NpO_2(APS) \cdot 2H_2O$ geht hervor, daß das α -Picolinsäure-Anion zweizählig (Karbonylgruppe + Pyridinstickstoff) an das Np koordiniert ist. Diese Verbindung sowie das analoge 8-Hydroxychinolat enthält einen Chelatfünfring. Solvatisierte Komplexe $MO_2L \cdot HL$ ließen sich nur mit 2-Methyl-8-Hydroxychinolin darstellen. Pu(V) ergab mit 8-Hydroxychinolin eine solvatisierte Verbindung $PuO_2(OXIN) \cdot 2HOXIN$, die sich eigenartigerweise von Np(V) nicht herstellen ließ. Das ist der einzige festgestellte prinzipielle Unterschied im komplexchemischen Verhalten der beiden Actiniden(V)-Ionen.

Aminopolykarbonsäuren " H_NL " bilden mit Np(V) und Pu(V) Hydrogenkomplexe MO_2HL und "normale" Komplexe MO_2L , aber keine Verbindungen mit mehr als einem Ligandenanion pro Metallion. Die Stabilitätskonstanten " β_1 " hängen nur wenig von der Polyzähligkeit der Säure ab ($\beta_1 \approx 10^7$), da jeweils nur eine Iminodiessigsäuregruppe an das Zentralion koordiniert ist. Die Annäherung der anderen Donatorgruppen des Liganden an das Zentralion wird durch die Yl-Sauerstoffe verhindert. Bei pH-Werten oberhalb 10 ließen sich lösliche Komplexhydroxyde nachweisen, z.B. im Falle der Nitrilotriessigsäure " H_3NTE " die Verbindung $NpO_2(NTE)(OH)^{3-}$. In den 1:1-Komplexen ist somit noch eine Koordinationsstelle verfügbar, die von den OH-Ionen eingenommen werden kann. Man kann sie auch mit anderen Anionen besetzen, wodurch gemischte 1:1:1-Komplexe wie $NpO_2(NTE)(Acetat)^{3-}$ entstehen. Die Komplexstabilitätskonstanten sind für Np(V) zum Teil größer und zum Teil kleiner als für Pu(V).

3) Verbindungen der vierwertigen Actinidenionen

In organischen Komplexen der vierwertigen Actiniden sind acht bis zehn Donatoratome an das Zentralion koordiniert. Feste Verbindungen mit Liganden, die über weniger als acht Donatoratome verfügen, enthalten in der Regel die zum Auffüllen der inneren Koordinationssphäre erforderliche Zahl von Wassermolekülen. Die Komplexe der vierwertigen Actiniden sind sehr stabil, sie werden zum Teil selbst in stark saurer Lösung nicht zersetzt. Die höchste Stabilitätskonstante " β_1 " eines Actinidenkomplexes wurde bei Np(IV)-tetrakis-(5,7-dichlor-8-hydroxychinolat) mit $\beta_4 \approx 10^{46,0}$ ermittelt.

Festes Thorium(IV)- bzw. Uran(IV)-acetat hat die Formel $M(\text{Acetat})_4$; es gibt keine Hydrate. Nach I. Jelinec (64JEGB) liegt eine Kettenstruktur mit Koordinationszahl zehn für das Zentralion vor. Stabilitätskonstanten der M(IV)-Acetatokomplexe sind bis jetzt nur von Plutonium bekannt (bis zu $\text{Pu}(\text{Acetat})_5^-$). Mit einbasigen α -Oxysäuren entstehen Komplexe des Typs ML_i ($i = 1$ bis 4), sie sind vermutlich Chelate mit koordinativer Bindung der undissoziierten Hydroxylgruppe. Bei den Verbindungen mit Weinsäure und Zitronensäure (H_3ZITH , hierin symbolisiert der letzte Buchstabe das Wasserstoffatom der tertiären Hydroxylgruppe) kommen hauptvalenzmäßig gebundene (dissoziierte) Hydroxylgruppen vor, z.B. in ThZIT^0 .

Einbasig-zweizählige Liganden vom Typ des Acetylacetons, des 8-Hydroxychinolins oder der α -Picolinsäure bilden mit Th(IV) bis Pu(IV) die Komplexreihe ML_i , wobei $i = 1$ bis 4 ist. Von vierwertigem Thorium und Uran gibt es solvatisierte Komplexe $\text{ML}_4 \cdot \text{HL}$ (HL: 8-Hydroxychinolin und Derivate); alle Versuche diesen Verbindungstyp auch mit den vierwertigen Transuranen herzustellen, blieben erfolglos. Zwischen Uran und Neptunium scheint demnach ein Wechsel der maximalen Koordinationszahl einzutreten. Muetterties (66MU) hat die Verbindungen $\text{Na} | \text{M}(\text{Tropolon})_5 |$ von Th(IV) und U(IV) hergestellt und gibt die Koordinationszahl zehn für das Zentralion an. Komplexanionen mit 1:5-Stöchiometrie wurden auch im System Th/ α -Picolinsäure sowie Th/8-Hydroxychinolin festgestellt.

Die Aminopolykarbonsäuren bilden mit den vierwertigen Actinidenionen folgende Komplextypen:

bei drei- bis fünfzähligen Liganden	ML, ML_2
bei sechszähligen Liganden	$\text{M}_2\text{L}, \text{ML}, \text{M}_2\text{L}_3$
bei mehr als sechszähligen Liganden	$\text{M}_2\text{L}, \text{ML}$

Bis zu maximal sechszähligen Liganden sind Komplexhydroxyde $ML(OH)$, ihre Dimere $M_2L_2(OH)_2$ und gemischte Komplexe $ML(K)$ mit zweizähligen Sekundärliganden HK beschrieben worden; die Dimerisierungskonstanten der Thoriumverbindungen sind größer als die der Uranverbindungen (63ERKO, 58BOMA). Bei den Transuranen konnten bis jetzt 1:1- und 1:2-Verbindungen nachgewiesen werden; sie gleichen den $Th(IV)$ - und $U(IV)$ -Komplexen bis auf die etwas größere Stabilitätskonstante.

Bei den organischen Actiniden(IV)-Komplexen steigt die Stabilitätskonstante mit der Ordnungszahl an ($\lg \beta$ ist proportional dem Ionenpotential). Im Widerspruch dazu steht eine Beobachtung von Ahrland, wonach die Fluorid- und Sulfatkomplexe des $Np(IV)$ instabiler als die des $U(IV)$ sein sollen.

4) Verbindungen der dreiwertigen Actinidenionen

Für die organischen Actiniden(III)-Komplexe ist aufgrund der Zusammensetzung und der Eigenschaften eine maximale Koordinationszahl von 9 anzunehmen. Allerdings wurde bisher erst die Struktur eines Komplexes, des $Li|Am(\text{Hexafluoracetylaceton})_4|$, röntgenographisch bestimmt (J.H. Burns, 68BD). Die β -Diketonmoleküle sind zweizählige, mit dodekaedrischer Anordnung der acht Sauerstoffe um das Zentralion, koordiniert. Man kennt Komplexe von $Np(III)$ bis $Fm(III)$, am meisten von $Am(III)$ und $Cm(III)$; sie gleichen hinsichtlich der Zusammensetzung und den Stabilitätskonstanten den entsprechenden Lanthaniden(III)-Komplexen, zumeist bilden die Actiniden die stabileren Komplexe.

Essigsäure, Thioessigsäure und aliphatische α -Hydroxymonokarbonsäuren bilden Komplexreihen ML_i mit $i = 1$ bis 4. Die Stabilitätskonstante von $Am(III)$ - α -hydroxyacetat ist zehnmal so groß wie die von $Am(III)$ -thioacetat, demnach neigt Americium mehr zur Koordination mit der OH-Gruppe als mit der SH-Gruppe. Bei Wein- und Zitronensäure (H_3ZITH) wurden neben Komplexen des Typs ML und ML_2 auch Hydrogenkomplexe z.B. AmH_2ZITH^{++} und $AmHZITH^+$ gefunden. Von den einbasig-zweizähligen Liganden vom Typ des 8-Hydroxychinolins und der α -Pyridinkarbonsäure sowie von den meisten β -Diketonen ließen sich nur die sukzessiven Komplexe bis ML_3 nachweisen, lediglich von Hexafluoracetylaceton ist der 1:4-Komplex mit $Am(III)$ bekannt. Die Transuran(III)-Komplexe der β -Diketone und 8-Hydroxychinoline eignen sich trotz großer Stabilitätskonstanten nur schlecht zur Extraktion, da ihre Löslichkeit gering ist (gute Extraktionsreagenzien sind z.B. die

Dialkylphosphorsäureester HR_2PO_4). Alle Verbindungen mit den angeführten einbasig-zweizähligen Liganden dürften Chelate sein.

Aminopolykarbonsäuren bilden mit den dreiwertigen Transuranionen folgende Komplextypen:

bei drei- bis fünfzähligen Liganden ML, ML_2

bei sechs- und mehrzähligen Liganden $\text{M}_2\text{L}, \text{ML}$

Weiterhin gibt es Hydrogenkomplexe MHL und von den vier- und mehrbasigen Säuren auch Dihydrogenkomplexe MH_2L . Nach A.B. Salinec (68SAVO) bildet Äthylendiamin-bismethylenphosphorsäure (H_4ADBMP) Komplexe mit allen Dissoziationsstufen des Liganden: $\text{MH}_3\text{ADBMP}^{2+}$, $\text{MH}_2\text{ADBMP}^+$, MHADBMP^0 und MADBMP^- .

Die Komplexe der "normalen" Aminopolyessigsäuren (Definition s. Punkt 5) bis zum Diäthylentriaminpentaacetat sind Chelate, in welchen alle verfügbaren Donatoratome des Liganden an das Zentralion gebunden sind. Aus dem Verhältnis der Stabilitätskonstanten von MHL und ML ist zu schließen, daß in den Hydrogenkomplexen eine Iminodiessigsäuregruppe des Liganden nicht koordiniert ist.

In der Regel nehmen die Stabilitätskonstanten der organischen Actiniden(III)-Komplexe mit der Ordnungszahl des Zentralions zu. Häufig ist der Unterschied zwischen Am(III) und Cm(III) kleiner als zwischen den anderen dreiwertigen Actinidenionen, worin sich die Existenz einer der Gadoliniumecke analogen Curiumecke andeutet.

5) Abhängigkeit der Komplexstabilität von der Art des Liganden

In der Regel gilt bei Liganden, die gleichartig koordinierte Komplexe ergeben, die Beziehung: $\lg \beta = a + b \cdot pK$. Gleiche Konstanten a und b wurden gefunden für aliphatische Monokarbonsäuren, Chloressigsäure, Thioessigsäure, Furankarbonsäure und Thiophenkarbonsäure (Gruppe I, je ein Satz für M(VI) und M(V)), für 8-Hydroxychinolin, seine Derivate und Picolinsäure (Gruppe II, bei M(V)) und für α -Picolinsäure-N-Oxid und β -Diketone (Gruppe III, bei M(V)). Daraus und aus den bekannt gewordenen Strukturen geht hervor, daß bei Gruppe "II" Fünfringchelate und bei Gruppe "III" Sechsringchelate vorliegen. Für eine derartige Schlußfolgerung sind von den drei- und vierwertigen Actiniden nicht genügend Stabilitätskonstanten bekannt, jedoch ergibt sich aus anderen Eigenschaften, daß die gleiche Koordinationsart vorliegt. Angeordnet nach abnehmender Stabilitätskonstante ihrer Actinidenkom-

plexe ergibt sich für ein- und zweizählige Liganden folgende Reihe: 8-Hydroxychinolinderivate > β -Diketone > α -Aminomonokarbonsäuren > Dikarbonsäuren > α -Hydroxykarbonsäuren > unsubstituierte Monokarbonsäuren.

Komplexe der Aminopolykarbonsäuren mit drei- und vierwertigen Actinidenionen sind um so stabiler, je mehr verfügbare Koordinationsstellen ("KS") der Ligand enthält. Die höchsten Stabilitätskonstanten bei konstantem KS ergeben Liganden, die nur aus Aminoessigsäure- oder Iminodiessigsäureresten und Äthylenbrücken zwischen den Aminstickstoffen aufgebaut sind. Für diese "normalen" Aminopolyessigsäuren gilt die Beziehung $\lg \beta = u + v \cdot KS$. Bei den dreiwertigen Actiniden ist $v = 3$ und bei den vierwertigen ist $v = 4$. Jede andere Verknüpfung der genannten Bausteine sowie jeder Ersatz durch andere Gruppen (z.B. C_3H_6 -Brücke statt C_2H_4 -Brücke) vermindert die komplexierende Wirkung erheblich.

Andere Verhältnisse herrschen bei den Aminopolykarbonsäurekomplexen der in Yl-Ionenform vorliegenden fünf- und sechswertigen Actiniden. Hier gelten wieder lineare Beziehungen zwischen $\lg \beta$ und dem pK-Wert. Beim Np(V) ergibt sich eine Gerade, beim U(VI) dagegen ergeben sich zwei; eine für die Säuren mit einem Stickstoff ("1") und eine zweite für die mit zwei Stickstoffen ("2"). Aus diesen und anderen Befunden wird geschlossen, daß bei Np(V) und U(VI), Fall "1", jeweils nur drei Donatoratome (eine $N(CH_2(COOH)_2$ -Gruppe) und bei U(VI), Fall "2", vier Donatoratome des Liganden an das Zentralatom koordiniert sind.

6) Vergleich der Komplexbildungstendenz der unterschiedlichen Wertigkeitsstufen

Wie Abbildung I an einigen Beispielen erkennen läßt, gilt für die Reihenfolge der Komplexstabilität

bei ein- bis dreizähligen Liganden : $M(V) < M(III) < M(VI) < M(IV)$

bei vier- und mehrzähligen Liganden : $M(V) < M(VI) < M(III) < M(IV)$

Der Stellungstausch der drei- und sechswertigen Actiniden ist damit zu erklären, daß bei letzteren infolge des Vorliegens der Yl-Ionen die polyzähligen Liganden nicht mit allen verfügbaren Donatoratomen an das Zentralion koordiniert sind (s. Punkt 1).

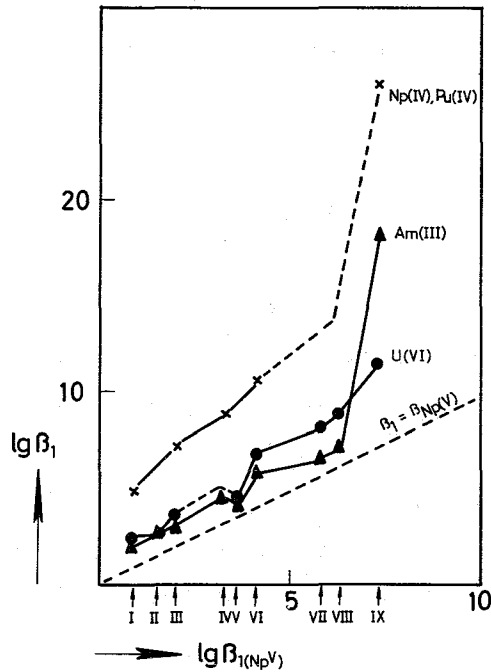


ABBILDUNG I

Stabilitätskonstanten der Komplexe drei-, vier- und sechswertiger Actiniden als Funktion der Stabilitätskonstanten der Np(V)-Komplexe

I	Essigsäure
II	Glykolsäure
III	α -Picolinsäure-N-Oxid
IV	Oxalsäure
V	α -Picolinsäure
VI	Acetylaceton
VII	8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure
VIII	Iminodiessigsäure
IX	Äthylendiamintetraessigsäure

7) Komplexchemischer Vergleich der Actiniden mit anderen Elementen

Für Stabilitätskonstanten der Äthylendiamintetraacetate (Abbildung II) gelten die folgenden Relationen, die auch für die meisten anderen nicht durch π -Bindungen stabilisierten Komplexe zutreffen:

- Die Kationen lassen sich nach Wertigkeit, Elektronenkonfiguration und Stabilität ihrer Komplexe in Gruppen unterteilen. In jeder Wertigkeitsstufe ist die Komplexbildungstendenz der Actiniden und Lanthaniden (edelgasartige Ionen) sowie der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe ("Edelgas"-Ionen) kleiner als die der Übergangselemente.
- Für Kationengruppen gleicher oder ähnlicher Elektronenkonfiguration steigt die "mittlere" Stabilitätskonstante ($\lg \beta$) in erster Näherung proportional zur Ionenladung an.
- Yl-Ionen bilden komplexchemisch eine eigene Kationenart. Die Stabilitätskonstante ihrer Komplexe ist viel kleiner als der Wertigkeit des Zentralatoms und etwas größer als der Ladung des Yl-Ions entspricht.
- Pa(V) gleicht den anderen fünfwertigen Actiniden nicht, da es keine Yl-Ionen bildet.

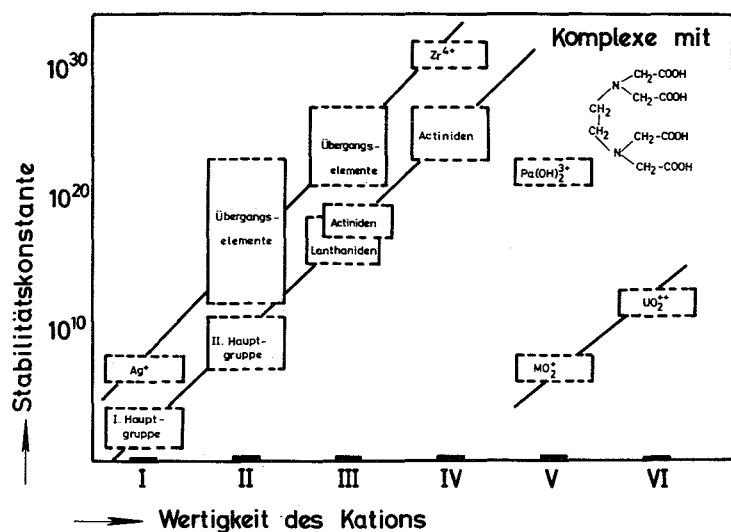


ABBILDUNG II Bereiche der Stabilitätskonstanten von Äthylendiamintetraessigsäurekomplexen

(Die Linien verbinden Gruppen von Kationen gleichartiger Komplexbildungscharakteristik MO_2^+ : NpO_2^+ , PuO_2^+)

8) Untersuchungsmethoden für Transurankomplexgleichgewichte

Die Transuranionen haben im Spektralbereich $4000 - 13000 \text{ \AA}$ intensive, scharfe Absorptionsbanden, welche auf Elektronensprünge zwischen den 5f-Niveaus beruhen. Es wurde gefunden, daß ein Teil dieser Banden durch Komplexbildung zu anderen Wellenlängen verschoben wird sowie daß die Richtung und das Ausmaß der Verschiebung in erster Näherung nur vom Liganden und nicht vom Kation abhängt. Unter Ausnutzung dieses Effektes lassen sich die Komplexgleichgewichte der Transurane sehr gut spektralphotometrisch untersuchen, allerdings sind mg-Mengen erforderlich. Stehen nur Indikatormengen zur Verfügung, so ist für wasserlösliche Komplexe die Ionenaustauschmethode am besten geeignet.

Wenn gleichzeitig mehrere Komplexe vorliegen, muß man zur Berechnung einwandfreier Stabilitätskonstanten aus den Meßdaten eine Fehlerminimierungsmethode anwenden, vor allem bei der Spektralphotometrie. Dazu ist, um den Zeitbedarf auf ein erträgliches Maß zu begrenzen, die maschinelle Datenverarbeitung unumgänglich. Für die Spektralphotometrie und den Kationenaustausch wurden die Rechenprogramme PHOTO4 und JONAS4 ausgearbeitet, die außer der Zeitersparnis die Möglichkeit bieten, verschiedene Reaktionsschemata (Zahl und Zusammensetzung der gleichzeitig anwesenden Komplexe) aufgrund objektiver statistischer Kriterien zu testen und das im mathematischen Sinn "beste" auszuwählen.

I. EINLEITUNG

In dieser Arbeit wird über Komplexverbindungen der homologen Reihen drei- bis sechswertiger Actinidenionen mit einigen Klassen organischer Liganden berichtet. Der Schwerpunkt liegt auf einer möglichst vollständigen Erfassung der Transurane; Thorium und Uran werden nur insoweit behandelt, als sie den Typ der Actiniden(IV)- bzw. Actiniden(VI)-Reihe repräsentieren. Die Liganden sind: Essigsäure, α -Oxy- und α -Thiokarbonsäuren, Aminokarbonsäuren, Pyridinkarbonsäuren und 8-Hydroxychinolinderivate.

Allgemein und auch in dieser Arbeit werden Transurankomplexe vor allem durch die Stabilitätskonstante charakterisiert. Der Grund dafür ist, daß sich diese Größe auch im Indikatormaßstab (mit unwägbaren, nur aufgrund der Radioaktivität quantitativ meßbaren Mengen) bestimmen läßt, also auch bei Transamericiumelementen. Bei den in Gewichtsmengen zugänglichen Transuranen sind IR-Spektren, Zusammensetzung in fester Form und thermischer Abbau die nächst bevorzugten Charakteristika. Aus diesen Angaben wird versucht, die Konstitution abzuleiten und Regelmäßigkeiten der Komplexbildungstendenz in der Actinidenreihe festzustellen.

Radioaktivität und begrenzte Menge der Transurane beschränken die Auswahl an experimentellen Methoden. Als gut geeignet für die Bestimmung von Stabilitätskonstanten erwiesen sich im Indikatormaßstab der Ionenaustausch und bei Gewichtsmengen die Spektralphotometrie. Für beide Methoden wurde der Einfluß der Versuchsbedingungen aufgeklärt und eine numerische Auswertung mit Hilfe der Datenverarbeitung ausgearbeitet.

1.1 Für komplexchemische Arbeiten zur Verfügung stehende Transurane

Bis heute kennt man 13 künstliche, nach dem Uran einzuordnende Elemente. Von Neptunium, Plutonium, Americium und Curium sind Mengen zugänglich, die komplexchemische Versuche in dem auch bei nicht radioaktiven Elementen angewandten Millimol-Maßstab erlauben, wenn auch ihre Radioaktivität einige Beschränkungen auferlegt. Mit den darauffolgenden Elementen Berkelium, Californium und Einsteinium kommen derzeit höchstens Experimente im μg -Maßstab infrage, die überwiegende Zahl der Versuche wird jedoch im Indikatormaßstab ausgeführt. Das ist bei den Elementen ab Fermium ausschließlich der Fall; ihre Identifikation und quantitative Messung beruht

in der Regel ganz auf der von ihnen emittierten radioaktiven Strahlung.

Von den beiden zuletzt entdeckten Elementen mit der Ordnungszahl 104 (Kurchatovium) bzw. 105 konnten bisher nur wenige Atome hergestellt werden (64F00G, 68FEDU). Trotzdem wurde auch mit ihnen im Mengenmaßstab "ein Atom pro Tag" ein chemischer Versuch ausgeführt, nämlich der Nachweis, daß das Chlorid von Kurchatovium im Temperaturgefälle an derselben Stelle wie HfCl_4 kondensiert. In ähnlicher Weise ließ sich zeigen, daß Nobeliumatome sich mit Terbium zusammen abscheiden (67CCSZ). Dieser Befund bestätigt die Actinidenhypothese, nach der Element 104 ein Homologes des Hf sein muß und beweist, daß die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes bei geeigneter Arbeitsweise auch für einzelne Atome gelten.

Für die eigenen Arbeiten standen alle Elemente bis Americium in mg-Mengen, Curium in μg -Mengen und etwa 10^{15} Atome Cf-252 zur Verfügung. Aus der Literatur konnten darüberhinaus einige wenige Daten für Berkelium, Einsteinium und Fermium entnommen werden.

1.2 Nomenklatur

"Komplex" erscheint in der chemischen Literatur als etwas dehnbarer Begriff. Nach Calvin und Martell bezeichnet er eine Verbindung zwischen einem Metallion und einem Elektronendonator (58CAMA), nach Remy ist es eine Atomgruppierung, die "bei chemischen Umsetzungen wie ein Radikal erhalten bleibt, aber nicht so stabil ist wie dieses" (60RE), nach Cotton und Wilkinson entsteht ein Komplex "durch Vereinigung einer Zentralgruppe M mit einem oder mehreren Liganden L zu einem Gebilde ML_N " (67COWI) und nach dem Duden ist ein Komplex "eine chemische Vereinigung mehrerer Atome zu einer Gruppe, die freie Valenzen hat und andere Reaktionen zeigen kann als das ihre Art bestimmende Ion".

Ähnlich unbestimmt wird der Terminus "Chelat" gebraucht. Er wurde von Morgan und Drew 1920 eingeführt und bezeichnete eine Komplexverbindung, in der ein Ligand mit zwei Donatoratomen zum gleichen Zentralatom gebunden ist. Diese an sich eindeutige Definition wird jedoch nur dann immer beachtet, wenn mindestens ein oder alle Donatoratome nur eine Nebenvalenz ausüben, wie der Aminstickstoff im Glyzin. Häufig werden auch organische Komplexe mit zwei

hauptvalenzmäßig gebundenen Donatoratomen als Chelat bezeichnet; ist der Ligand jedoch eine mehrbasige Mineralsäure wie Schwefelsäure, so ist die Bezeichnung Chelat ungebräuchlich.

Auch der Begriff "Ligand" wird in mehrfachem Sinn angewandt. Einmal ist damit das Donatoratom (die Koordinationsstelle) gemeint, oft auch das ganze Molekül an welches das Donatoratom gebunden ist, und weiterhin wendet man das Wort Ligand auf eine Säure an, deren Anion mit dem Zentralatom einen Komplex ergibt.

In dieser Arbeit werden weitgehend die Symbole und Definitionen des Lehrbuchs von F.J. und H. Rossotti "The Determination of Stability Constants" London 1961 und des Tabellenwerkes "Stability Constants" von L.G. Sillen und A.E. Martell, London 1964 verwandt.

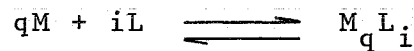
Ein Komplex ist im weitesten Sinn eine Species, die durch Assoziierung von zwei oder mehr einfachen Komponenten entsteht, deren jede unabhängig von der anderen existieren kann. Der Elektronenakzeptor heißt Zentralgruppe oder -atom und wird durch das Symbol "M" bezeichnet. Mit "Ligand" wird sowohl das im Komplex gebundene Donatorion oder -molekül als auch gegebenenfalls die undissoziierte Säure bezeichnet. Will man hervorheben, daß die assoziierte Donatorgruppe aus der zugehörigen Säure durch Abdissoziation von Wasserstoffionen entstand, so wird sie als Ligandenanion "L" bezeichnet. Das Symbol für den Liganden ist in diesem Fall $H_N L$, wobei der Index "N" die Zahl der abdissoziierbaren Wasserstoffatome angibt.

In diesem Umfang ist "Komplex" ein Oberbegriff. Komplexe mit nur einer Koordinationsstelle zwischen Zentralgruppe und Donatorgruppe sind Komplexe im engeren Sinn. Bei zwei und mehr Koordinationsstellen zwischen Zentral- und Donatorgruppe wird von einem Chelat gesprochen. In den meisten Fällen ist nicht völlig klar, ob in einem als Chelat angesehenen Komplex tatsächlich mehrere Koordinationsstellen vorhanden sind. Mit dem Begriff "Chelat" ist die Vorstellung von den typischen Eigenschaften der koordinativ gebundenen Metallion-heterozyklen wie z.B. die durch den Entropiezuwachs erhöhte Bildungsenergie verbunden. Es wird daher als zweckmäßig angesehen, diese Bezeichnung immer dann anzuwenden, wenn der Ligand mehrere Koordinationsstellen hat, die Eigenschaften auf mehrzählige Bindung hinweisen und kein Grund für die Annahme eines Komplexes im engeren Sinn vorhanden ist.

In einem Komplex sind die Donatoratome in gesetzmäßiger Weise um den Akzeptor angeordnet, wobei sich zwischen beiden keine (Innerkomplexe) oder nur eine bestimmte Anzahl von Wassermolekülen (äußere Komplexe) befinden. Aggregationen, in den beide Partner noch von ihrer intakten Hydrathülle umgeben sind, heißen Ionenpaare.

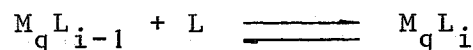
Das wichtigste Kriterium der Komplexe ist ihre "Stabilität", das Ausmaß ihrer Assoziation im Gleichgewichtszustand, quantitatives Maß dafür ist die Stabilitätskonstante. Sie ist definiert durch die folgenden Gleichungen, in denen zur besseren Übersichtlichkeit die Ladungszeichen weggelassen sind:

a) Bruttostabilitätskonstante "B"



$$B_{q,i} = \frac{[M_q L_i]}{[M]^q \cdot [L]^i}$$

b) Sukzessive Stabilitätskonstante "K"



$$K_{q,i} = \frac{[M_q L_i]}{[M_q L_{i-1}] \cdot [L]}$$

Die maximal mögliche Anzahl gebundener Liganden wird mit dem Index N bezeichnet. Bei Komplexen mit nur einer Zentralgruppe M wird in den Stabilitätskonstanten der Index $q = 1$ weggelassen.

Nach diesen Definitionen berechnet man die Stabilitätskonstante aus den Konzentrationen der Reaktionspartner, statt, wie es für eine thermodynamische Größe eigentlich geschehen müßte, aus den Aktivitäten. Das ist zur Zeit allgemein üblich, da die Aktivitätskoeffizienten zumeist nicht bekannt sind und ihre Bestimmung mehr experimentelle Arbeit erfordert als für die Untersuchung einer Komplexreaktion in der Regel aufgewandt werden kann. Ein großer

Teil der Informationen über die Komplexbildung läßt sich aus den Konzentrationskonstanten genau so gut wie aus den thermodynamischen Konstanten erhalten, wenn man die Ionenstärke " μ " konstant hält. Hierfür am besten geeignet sind NaClO_4 oder NH_4ClO_4 , da das Perchloratanion als der schlechteste Komplexbildner gilt. Häufig werden auch Nitrate oder Chloride zur Konstanthaltung der Ionenstärke verwandt.

Alle in dieser Arbeit angeführten und selbst berechneten Gleichgewichtskonstanten sind auf Konzentrationen bezogen. Bei der Wiedergabe von Literaturdaten wurde, falls Auswahl möglich war, dieser Konstantentyp vorgezogen.

Von der Stabilität als Maßzahl eines Gleichgewichtszustandes sind die Angaben über die Bildungs- und Zersetzungskinetik zu unterscheiden. "Labile" Komplexe sind solche, die im Unterschied zu "inerten" mit großer Reaktionsgeschwindigkeit gebildet oder zersetzt werden. Die Grenze ist willkürlich; zweckmäßig legt man sie auf eine Halbwertszeit von 1 sec. In der Regel sind wasserlösliche Metallkomplexe labil.

Die Dissoziationskonstanten der Liganden werden nach den gleichen Konventionen wie die Stabilitätskonstanten, jedoch für die umgekehrte Reaktionsrichtung angegeben. Es ist nicht üblich Bruttokonstanten anzugeben.

Sukzessive Dissoziationskonstante " $K_{q,i}$ "



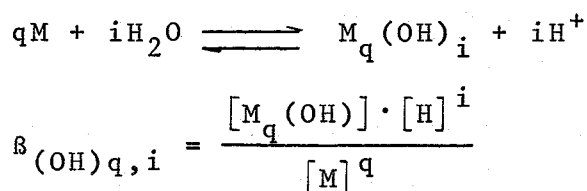
$$K_{q,i} = \frac{[\text{H}_{i-1}\text{L}_q] \cdot [\text{H}]}{[\text{H}_i\text{L}_q]}$$

$q = 1$ als Index wird nicht angegeben. Die allgemeine Formel einer n -basigen Säure ist demzufolge H_nL .

Hydrolysekonstanten kann man analog den Stabilitätskonstanten im Sinn einer Assoziation von OH-Ionen angeben. Der experimentell

zugängliche Wert ist jedoch fast stets die Wasserstoffionenkonzentration, aus der man die OH-Ionenkonzentration mit Hilfe des Ionenproduktes berechnet. Um nicht bei jeder zukünftigen genaueren Festlegung des Ionenproduktes alle Hydrolysenkonstanten korrigieren zu müssen, hat es sich eingebürgert, diese im Sinne der Wasserdissoziation zu definieren.

Hydrolysekonstante " β_{OH} "



Auch hier entfällt für $q = 1$ der erste Index. In dieser Arbeit werden in einigen Fällen Hydrolysekonstanten von Komplexen behandelt. Diese sind analog wie für Metallkationen angegeben; in der Definitionsgleichung steht der betreffende Komplex ML_3 anstelle des Metallions M .

II. Komplexchemisch relevante Eigenschaften der Actiniden

Übersicht

Im Normalfall haben die stark elektropositiven Actiniden ($E_0 \lesssim -2V$) in allen Wertigkeitsstufen eine Radon-Elektronenkonfiguration plus 1 bis 14 Elektronen in der 5f-Schale. Die Ionen können durch Anlagerung von Elektronendonatoren die Elektronenkonfiguration des nächsten Edelgases (Eka-Radon, OZ 118) ^{nicht} erreichen. Vermutlich können in Ausnahmefällen f-Elektronen in das d-Niveau angehoben werden und dann chemische Bindungen knüpfen.

Nach der von Ahrland begründeten Einteilung der Akzeptorkationen (58ARCA) gehören die Actiniden zu den A-Metallen, mit größerer Affinität zu elektronegativen als zu elektropositiven Liganden und geringer Polarisationswirkung. Ihre Komplexe besitzen überwiegend ionischen Charakter. Charakteristisch ist die Bevorzugung der Sauerstoff- gegenüber der Stickstoff- und Schwefelkoordination sowie die weitgehende Proportionalität zwischen dem Ionenpotential (Ladung/Radius) und der Komplexstabilität.

In allen Wertigkeitsstufen (+2 bis +7) sind die Actiniden mittelstarke Komplexbildner mit ausgeprägter Neigung zu Koordinationszahlen über 6. Die linear gebauten Dioxokationen der fünf- und sechswertigen Stufe können Liganden nur äquatorial anlagern. In jeder Wertigkeitsstufe sind die Ionen verschiedener Actinidenelemente einander chemisch sehr ähnlich. Die von den Lanthaniden her bekannte Homologie innerhalb der f-Serie tritt bei den Actiniden in der Form auf, daß die Ionen jeder Wertigkeitsstufe eine eigene homologe Reihe darstellen. Pa(V) gehört in diesem Sinn nicht zur homologen Reihe der fünfwertigen Actinidenionen, da es in Lösung weitgehend den Elementen der 5. Nebengruppe gleicht und nicht U(V), Np(V) usw.

Elektronenkonfiguration

Die heutige Ansicht über Besetzung der äußeren Elektronenschalen der Actiniden ist in Tabelle 2-1 wiedergegeben. In vielen Fällen haben die neutralen Atome nicht die nach älterer Ansicht für f-Elemente "typische" Elektronenkonfiguration $|\text{Rn}|5f^n6d^17s^2$ (66HAJO). Bei der Ionisation werden immer zuerst die Elektronen aus dem 7s- und wenn vorhanden aus dem 6d-Niveau abgegeben.

TABELLE 2-1 Elektronenkonfiguration der neutralen Actinidenatome

	7s	6d	5f		7s	6d	5f
Thorium	2	2	-	Berkelium	2	1	8
Protaktinium	2	1	2	oder	2	-	9
oder	2	2	1	Californium	2	-	10
Uran	2	1	3	Einsteinium	2	-	11
Neptunium	2	1	4	Fermium	2	-	12
Plutonium	2	-	6	Mendelevium	2	-	13
Americium	2	-	7	Nobelium	2	-	14
Curium	2	1	7	Lawrencium	2	1	14

Auffällig ist, daß in der Actinidenreihe die ersten beiden Elemente keine 5f-Elektronen haben und daß beim dritten und vierten im Gegensatz zur Lanthanidenreihe ein einzelnes Elektron im äußeren d-Niveau vorliegt. 5f- und 6d-Niveau sind sich energetisch ähnlicher als 4f- und 5d-Niveau, so daß bei den ersten Gliedern der Actinidenreihe ein Niveauwechsel möglich ist und die tatsächliche Einordnung von der Verbindungsart oder sogar vom physikalischen Zustand abhängt. Mit Ausnahme von Pa(IV) und U(IV) haben die einfachen Salze

(Chloride z.B.) der Actinidenionen nach Auskunft magnetischer, spektroskopischer und ESR-Messungen nur f-Elektronen außerhalb der Radonschale. Für U(IV) lassen sich die Meßwerte mit zwei d- oder zwei f-Elektronen erklären. Häufig wird eine beobachtete auffällig große Stabilität von Actinidenkomplexen mit dem Vorliegen von d-Elektronenbindungen erklärt, jedoch gibt es selten bestätigende magnetische oder sonstige Meßdaten dafür.

Wertigkeitsstufen

Bis vor zwei Jahren waren die Transurane nur maximal sechswertig und in Lösung minimal dreiwertig bekannt. Man konnte die bekannten Ionisationsstufen fast als die einzig möglichen ansehen und glauben, das aus der Elektronenkonfiguration erklären zu können.

Neuerdings sind die zweiwertigen Ionen der Elemente Californium bis Nobelium (68COAK, 67HLBS, 68MSSG, 67MACU, 67MA) sowie siebenwertiges Neptunium und Plutonium (67KOGE) hergestellt worden. Es ist abzusehen, daß noch weitere extreme Wertigkeitsstufen nachzuweisen sein werden. In Tabelle 2-2 ist der Stand zu Beginn 1969 angegeben. Plutonium läßt sich über die 7-wertige Stufe hinaus oxydieren, allerdings ist die Darstellung von reinem Pu(VIII) noch nicht gelungen (69KE). Nach Jorgensen steht die Existenz der zweiten und siebten Wertigkeitsstufe der Actiniden in Übereinstimmung mit quantenmechanischen Betrachtungen (68JO).

TABELLE 2-2 Wertigkeitsstufen der Actiniden in Lösung

Element	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Thorium			+			
Protaktinium			+	+		
Uran		+	+	+	+	
Neptunium		+	+	+	+	+
Plutonium		+	+	+	+	+
Americium		+	+	+	+	
Curium		+	+			
Berkelium		+	+			
Californium	+	+				
Einsteinium	+	+				
Fermium	+	+				
Mendelevium	+	+				
Nobelium	+	+				
Lawrencium		+				

Beständigkeit der Wertigkeitsstufen in Lösung

Bei Th, Pa und U ist die höchste Wertigkeitsstufe die stabilste, Np kann in fünfwertiger und Pu in vierwertiger Form als am besten beständig angesehen werden. Fast alle Transplutone sind bevorzugt dreiwertig, lediglich Nobelium ist anscheinend im zweiwertigen Zustand beständiger als im dreiwertigen. Eine ungefähre Information über die Existenzbereiche der einzelnen Ionisationsstufen kann man aus den Redoxpotentialen gewinnen (Tabelle 2-3). Sie ist nicht erschöpfend, da in manchen Fällen der Ladungswechsel nur langsam erfolgt und so an sich instabile Wertigkeiten kinetisch inert sind.

TABELLE 2-3 Formale Redoxpotentiale der Actiniden

	Volt			
	M(II)/M(III)	M(III)/M(IV)	M(IV)/M(V)	M(V)/M(VI)
Thorium	-1,9	Th/Th(IV)		
Protaktinium	-	-	0,3	
Uran		-0,63	+0,58	+0,063
Neptunium	-	+0,155	+0,739	+0,938
Plutonium		+0,98	+1,17	+0,91
Americium		+2,8	+0,7	+1,6
Curium		>+2,8	-	-
Berkelium		+1,0	-	-
Californium	<-0,2			
Mendelevium	-0,2			

So hängt die Geschwindigkeit (und das Ausmaß) der Disproportionierung mittlerer Wertigkeitsstufen stark vom pH-Wert ab. Als allgemeine Regel kann gelten, daß hohe Säurekonzentration die M(IV)-Ionen stabilisiert, während fünfwertige Ionen bei mittleren pH-Werten beständig sind und sich im sauren Medium schnell umwandeln. Besonders schnell disproportioniert U(V), das in Lösung nur bei pH 2 kurze Zeit haltbar ist. Es folgen mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit Pu(V), Am(V) und Np(V). Letzteres kann bei Wasserstoffionenkonzentration unter 0,1m monatelang ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Von den vierwertigen Ionen sind Am(IV) und Cm(IV) überhaupt nur in stark komplexierender Lösung (15 m NH₄F) erhältlich. Auf die Disproportionierung von Pu(IV) braucht nur in verdünnt saurer Lösung (pH > 1) Rücksicht genommen zu werden. Auch hier wirkt Komplexierung stabilisierend.

Mit allen Actinidenionen, deren E_0 im Bereich 0 bis 1,7 V liegt, sind komplexchemische Untersuchungen möglich, wenn nicht die radiolytische Zersetzung oder Disproportionierung (U(V)!) Schwierigkeiten bereitet. Bei Pu(IV) und Pu(V) muß man auf Einhaltung der günstigsten Säurekonzentration achten, Lösungen von U(IV) und Np(IV) oxydieren an der Luft schnell und die der sechswertigen Ionen werden leicht reduziert. Letztere zersetzen sich auch durch Lichteinfall allmählich, schneller (in Stunden), wenn die Lösung organische Stoffe wie Essigsäure enthält (68SA).

Einfluß des radioaktiven Zerfalls auf das chemische Verhalten

Das "normale" chemische Verhalten radioaktiver Elemente wird oft durch radiolytische Effekte verfälscht oder verdeckt. In erster Näherung ist die strahlenchemische Zersetzung der absorbierten Energie proportional. Bei den alphastrahlenden oder spontansplattendenden Radionukliden wird praktisch die gesamte Zerfallsenergie nahe am Entstehungsort, also in einem sehr kleinen Volumen der betreffenden Lösung oder festen Phase absorbiert und bewirkt dort eine starke lokale Zerstörung und Erhitzung. Im festen Zustand wird die Verbindung des Radionuklids durch direkten Stoß zwischen den emittierten Partikeln und den Gitterbausteinen zersetzt, in verdünnten Lösungen greift die Strahlung primär überwiegend die Lösungsmittelmoleküle an, deren Radiolyseprodukte die weiteren Reaktionen auslösen.

In Tabelle 2-4 ist die Wärmeleistung der für chemische Experimente wichtigen Transurannuklide angegeben. Einige, wie Cm-242, Cf-252 und alle Transcaliforniumnuklide entwickeln mehr als 1 Kcal pro Mol und Sekunde, so daß selbst verdünnte Lösungen ständig am Sieden sind, wenn man sie nicht kühlt. Kompaktes ^{242}Cm -Dioxid befindet sich an der Luft in ständiger Weißglut, worauf seine Verwendung in Isotopenbatterien beruht. Feste, thermisch instabile Verbindungen, also fast alle organischen Komplexe zersetzen sich so schnell, daß auch sehr kurz dauernde Versuche mit ihnen kaum möglich sind.

Auch wenn die Wärmeentwicklung zur schädlichen Selbsterhitzung nicht ausreicht, können chemische Experimente erschwert sein. Die radiolytische Ausbeute (G-Wert) liegt im Mittel bei zehn zersetzten Molekülen pro 100 eV absorbiertes Energie. Nach Tabelle 2-4 errech-

net sich damit z.B. für Am-241 eine Zersetzungsrates von 26 μMol pro Mol Am-241 und Sekunde, d.h. etwa 0,1 Mol Radiolyseprodukte pro Stunde. In wässriger Lösung entsteht vorwiegend H_2O_2 (weiterhin H_2 und O_2), das auf höhere Wertigkeitsstufen reduzierend wirkt. Bei Am-241 in sechswertiger Form kann nach obiger Abschätzung die autoradiolytische Reduktion 10% pro Stunde erreichen, gemessen wurde 5% pro Stunde in 0,001M Lösung. Die Gasentwicklung von Transplutoniumlösungen kann so stark sein, daß ein "Brausen wie bei Champagner" eintritt (68COFF).

TABELLE 2-4 Spezifische Wärmeleistung aufgrund des radioaktiven Zerfalls

Isotop	$t_{1/2}$	Zerfallsart	Watt/g	cal/Mol·sec
Np-237	$2,2 \cdot 10^6$ a	α	<0,001	<0,01
Pu-238	86,4 a	α	0,57	32
Pu-239	$2,4 \cdot 10^4$ a	α	0,0018	0,1
Pu-242	$3,8 \cdot 10^5$ a	α	<0,001	<0,01
Am-241	433 a	α	0,11	6,5
Am-243	$7,95 \cdot 10^3$ a	α	0,0058	0,34
Cm-242	163 d	α	120	6900
Cm-244	18,1 a	α	2,81	164
Cm-248	$4,7 \cdot 10^5$ a	α	<0,001	<0,01
Bk-249	314 d	β	0,99	59
Cf-249	360 a	α	0,15	8,7
Cf-252	2,65 a	α, sp	39,1	2360
Es-253	20,5 d	α	990	$6,0 \cdot 10^4$
Es-254	276 d	α	71	$4,3 \cdot 10^3$
Fm-254	3,24 h	α	$1,6 \cdot 10^5$	$9,8 \cdot 10^6$
Fm-255	20,1 h	α	$2,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^6$

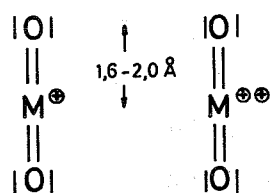
Man versucht die radiolytischen Effekte durch Arbeiten in sehr verdünnter Lösung oder durch Zusetzen von Radikalfängern bzw. Reduktionsmitteln zu vermeiden. Viele chemische Versuche erfordern eine gewisse Mindestkonzentration, z.B. spektralphotometrische Messungen. Man hilft sich dann durch Verkleinern der Substanzmenge, bis das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eine ausreichende Wärmeabführung gewährleistet. Manche chemische Fragen lassen sich auch durch derartige Kunstgriffe nicht lösen, sondern erst, wenn

Isotope größerer Halbwertszeit zur Verfügung stehen. Das ist z.B. bei fünf- und sechswertigem Americium durch Verwendung des Isotops Am-243 möglich, das seit Anfang 1969 in Milligrammengen erhältlich ist.

Ionenradien und Form der Koordinationssphäre

Die Radien der Actinidenionen nehmen mit zunehmender Ordnungszahl ab, sind jedoch bei gleicher Wertigkeit nicht sehr voneinander verschieden: U(III) - Cf(III) = 1,03 - 0,977 Å und U(IV) - Cm(IV) = 0,93 - 0,88 Å. Thorium(IV) fällt mit 0,99 Å etwas aus der Reihe der andern vierwertigen Ionen heraus. Lanthaniden gleicher Stellung in der f-Serie sind etwas kleiner als die Actiniden (0,05 bis 0,07 Å). Für die drei- und vierwertigen Ionen kann man eine räumlich symmetrische innere Koordinationssphäre annehmen.

Fünf- und sechswertige Actiniden mit Ausnahme von Pa(V) sind in wässriger Lösung fast nur in Form der Dioxokationen (Yl-Ionen) MO_2^+ und MO_2^{++} bekannt (Abbildung 2-1). Zu den seltenen, wenig bedeutsamen Ausnahmen gehört der Fluorokomplex M^IUF_6 ($M^I = Cs, Rb$). Nach A.A. Nemodruck soll in sehr stark saurer Lösung die Uranylgruppe zerstört werden: $UO_2^{++} + 2H^+ \rightleftharpoons UO^{4+} + H_2O$ (68N PGA). In verdünnter-wässriger Lösung ist mit derartigen Species nicht zu rechnen.



M=U,Np,Pu,Am

ABBILDUNG 2-1

Struktur der Actiniden-dioxokationen

Man nimmt heute allgemein an, daß alle Actiniden-Dioxokationen linear-symmetrisch gebaut sind, jedenfalls sind keine signifikanten Abweichungen von der Linearität bekannt. Komplexliganden können nur auf der Äquatorebene angelagert werden. Der Ionenradius läßt sich nicht in so eindeutiger Weise wie bei den einfachen Kationen der dritten und vierten Wertigkeitsstufe angeben, man muß den "Radius" für die Yl-Bindung von der für Komplexliganden unterscheiden. Ersterer beträgt etwa 0,6 Å; der Wert ist jedoch nicht konstant, sondern hängt von der Art der Verbindung ab. Über den

für Komplexliganden wirksamen Radius der Äquatorebene gibt es keine Angaben in der Literatur. Orientierungswerte können aus den Bindungsabständen der Abbildung 2-3 durch Subtraktion des Anionenradius erhalten werden. Man berechnet so bei Uran(VI) 0,8 - 1,1 Å.

Bindung und Konstitution der Actinidenkomplexe

Die Actinidenionen bilden überwiegend elektrostatisch gebundene Komplexe, sie wirken nur wenig polarisierend. Komplexe mit π -Bindungen sind nicht bekannt, so ist es (bis heute) nicht gelungen an die Actiniden CO, NO oder Olefine anzulagern. Die Komplexstabilitätskonstante hängt in erster Linie vom Ionenpotential (Ladung/Radius) ab; $\lg \beta$ sollte eine lineare Funktion des Ionenpotentials sein. Man erhält (Abbildung 2-2) tatsächlich für viele Chelatbildner mit mehr als zwei Koordinationsstellen des Liganden eine Gerade, während bei Essigsäure und zweizähligen Chelatbildnern, insbesondere α -Picolinsäure und α -Picolinsäure-N-Oxid je eine Gerade für Y1-Ionen bzw. drei- und vierwertige Kationen auftritt. Der Befund bei den mehrzähligen Aminopolykarbonsäuren ist zufällig, da diese Liganden an die Y1-Ionen nur partiell und an die "normalen" Ionen voll koordiniert werden.

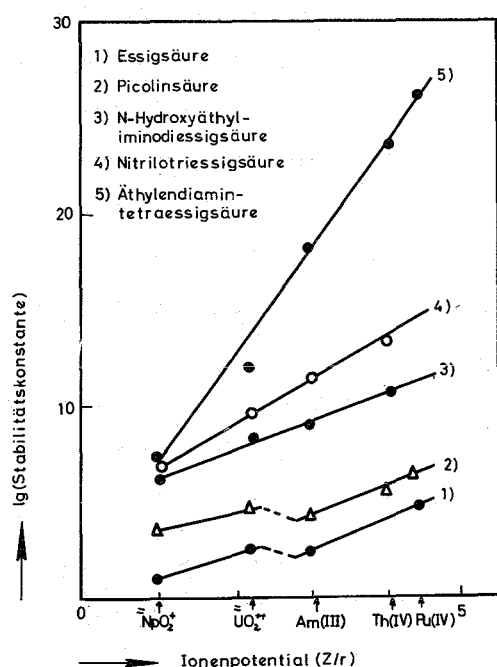


ABBILDUNG 2-2

Stabilitätskonstanten von Actinidenkomplexen als Funktion des Ionenpotentials

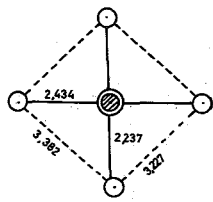
(Für NpO_2^+ wurde 1 Å und für UO_2^{++} wurde 0,9 Å als Ionenradius eingesetzt)

Aus dem Vergleich der Komplexstabilitäten von Actiniden und anderen Elementen wurde geschlossen, daß bei ersteren die Stabilität durch eine zusätzliche Bindung über 5f-Orbitale erhöht ist (54DISS,

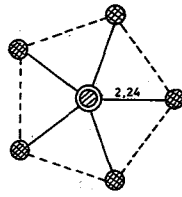
56WAWÉ). Man deutet damit auch die große Beständigkeit der Yl-Ionen selbst (z.B. 52COMU, 50GUKA, 55ESPY). Quantenmechanische Rechnungen ergaben jedoch keine überzeugenden Hinweise für f-Bindung (56COLE). Jedenfalls tragen die f-Elektronen in der Regel nur wenig zur Gesamtenergie bei und begünstigen nicht spezielle Komplexstrukturen wie das d-Elektronen tun (68KEPI). Manche Eigenschaften lassen sich jedoch als Folge einer Beteiligung von 5f-Orbitalen an der Bindung ansehen. Das gilt z.B. im Fall der für Actiniden typischen ausgeprägten Komplexbildung mit dem Nitration und für ihre, gemessen an den Lanthaniden, größere Komplexstabilität. Es scheint eine Überlappung der 5f-orbitale mit Orbitalen der Donatoratome möglich zu sein; auch wird eine vergrößerte Polarisationswirkung angenommen. Man kann daher erwarten, daß die Actiniden immer dann, wenn diese beiden Faktoren einen wesentlichen Einfluß auf die Komplexbildung haben, größere Komplexstabilitäten als die Lanthaniden besitzen.

Drei- und vierwertige Actiniden zeichnen sich durch die Neigung zu hohen Koordinationszahlen aus. So erreichen Th(IV) und U(IV) in den Tropolonverbindungen $\text{Na}|\text{M}(\text{TROP})_5|$ die Koordinationszahl 10 (66MU, 68SEQR) und dreiwertiges Americium ergibt mit β -Diketonen 8-fach koordinierte Chelate $\text{Li}|\text{Am}(\text{DIK})_4|$. Hohe Koordinationszahlen liegen auch in den einfachen Salzen vor, da die Chloride und Bromide eine Struktur mit neun Halogenionen um das Zentralion (UCl_3 -Struktur) besitzen. Mit kleiner werdendem Kationen- und größer werdendem Anionenradius nimmt die Koordinationszahl auf 8 ab (PuBr_3 -Struktur). Der Übergangspunkt liegt bei NpBr_3 , von dem es eine α -Modifikation mit UCl_3 -Gitter und eine β -Modifikation mit PuBr_3 -Gitter gibt. Man kann erwarten, daß auch in Komplexen dieser Wechsel der Koordinationszahl erfolgt. Als Ursache der hohen Koordinationszahl der drei- und vierwertigen Actiniden ist der große Radius der Kationen anzusehen; man braucht keine speziellen, auf f-Elektronen zurückzuführenden Effekte zur Erklärung zu bemühen.

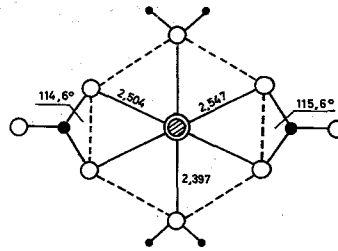
Die Koordinationsverhältnisse der fünf- und sechswertigen Actiniden sind durch den Bau der Yl-Ionen bedingt, der eine ebene Anordnung der Donatoratome erzwingt. Fast alle röntgenographischen Strukturdaten betreffen Uran(VI)-Verbindungen. Es sind Verbindungen mit 4 bzw. 5 bzw. 6 koordinativen Donatoratomen bekannt, wovon Abbildung 2-3 je ein Beispiel zeigt.



$\text{UO}_2(\text{OH})_2$
Uranylbindung 1,82 Å
Lit. 64 ROCL
● : U ○ : O



$\text{K}_3[\text{UO}_2\text{F}_5]$
Uranylbindung 1,76 Å
Lit. 54 ZA
● : F



$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Uranylbindung 1,770; 1,749 Å
Uranylwinkel 179,1°
Lit. 65 TAMU
● : N ● : H

ABBILDUNG 2-3 Beispiele der Anordnung von Liganden auf der Koordinationsebene der Actinidendioxokationen

Aus zahlreichen Messungen ist bekannt, daß der Abstand Zentralatom - Yl-Sauerstoff von Komplex zu Komplex verschieden ist. Wie quantenmechanische Rechnungen zeigen, sind die Anordnung, die Zahl und die Bindungsstärke der Liganden nur von sekundärem Einfluß auf die Länge der Yl-Bindung, maßgebend ist der Elektronendruck vom Liganden zum Zentralion. Nach Zachariasen (54ZA) und Vdovenko (66VOMS) wird mit zunehmender Donatorenwirkung des Liganden die Bindungsordnung der Yl-Gruppe kleiner und der Bindungsabstand größer, beide hängen linear voneinander ab. Unter Bindungsordnung "n" versteht man den auf eine Einzelbindung entfallenden effektiven Valenzanteil - Zahl der bindenden Elektronen -, wenn man dem Zentralatom stets Ladung 0 zuschreibt. Freies Uranyl hätte $n = 3$, indem die Yl-Bindung durch Beteiligung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs dreifach wird. Die Mehrzahl der Komplexe hat eine Bindungsordnung um 2, kleinere Werte findet man in energetisch günstigen Kristallgittern ($n = 0,5$ in UO_2).

Die Tendenz zur vollständigen Besetzung der Koordinationsebene ist groß, wie man aus der daraus resultierenden Abnahme der Bindungsordnung (des Mehrfachbindungscharakters) erwarten muß. Bei 1:2-Verbindungen mit zweizähligen Liganden wird die vollständige Absättigung durch koordinierte Solvatmoleküle (Wasser, Alkohol, Pyridin, DMSO usw.) oder durch Anlagerung von zusätzlichem Ligand (solvatisierte Chelate) erreicht. Beispiele dafür sind $\text{UO}_2(\text{Acetylaceton})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}|\text{UO}_2(\text{Oxin})_3|$. Die Karboxylgruppe der Essigsäure und die Nitrat-

gruppe sind zweizählig gebunden (siehe Abbildung 2-3).

Alles experimentelle Material weist darauf hin, daß die sechswertigen Transurane dem Uran(VI) weitgehend gleichen. Für die fünfwertigen Transurane ist bei weitem weniger Vergleichsmaterial vorhanden, da U(V) nur wenig bekannt ist und so Np(V) als ihr Hauptvertreter anzusehen ist. Auch sie können mindestens 4, möglicherweise auch 5 oder 6 Liganden anlagern.

Komplextypen und Komplexstabilität

A) Komplexe mit anorganischen Liganden

Stabilitätskonstanten und Komplexzusammensetzung von zweiwertigen Actinidenionen (Cf - No) sind noch nicht beschrieben worden. Sie verhalten sich bei der Mitfällung als Fluorid und Sulfat sowie bei der Extraktion ähnlich wie Eu(II) und die Erdalkaliionen. Auf einer Kationenaustauschssäule sorbiertes No(II) wird zusammen mit Ca(II) eluiert (12). (Mit Zahlen gekennzeichnete Literatur S. 187).

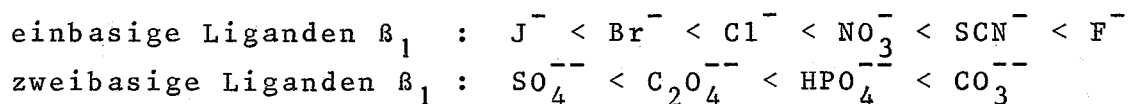
Drei-, vier- und sechswertige Actinidenionen bilden mit einbasigen anorganischen Anionen die Komplexreihen ML_i bzw. MO_2L_i bis zu $i > n$ (n : Ionenladung), d.h. die mögliche Koordinationszahl ist größer als die Ladung. Bis zu $i = 3$ sind bei allen Wertigkeitsstufen Komplexstabilitätskonstanten bekannt (1-10). Bei M(III) scheint in Lösung unter normalen Bedingungen $i_{\max} = n+1$ zu sein. Von den vierwertigen Actinidenionen kennt man in der Regel die festen Verbindungen mit $i = 4$ bis 6, z.B. Cs_2MCl_6 , $M = Th(IV) - Pu(IV)$ und in einigen Fällen auch bis $i = 8$, z.B. $Cs_4U(SCN)_8$ (6). Die Metall(VI)-dioxokationen ergeben mit einbasigen Liganden die Komplexsalze $M^I MO_2 L_3$ und besonders mit F^- und SCN^- auch die höheren Typen $M^I MO_2 L_4$ und $M^I MO_2 L_5$ (M^I : Alkalien, einbasige organische Kationen). Somit können die Komplexe der vierwertigen Actinidenionen bis zu acht und die der sechswertigen (MO_2^{++}) bis zu fünf koordinierte Liganden enthalten. Die Chloride und Nitrate $M(III)L_3$, $M(IV)L_3$ und $M(VI)O_2L_2$ bilden mit polaren, neutralen Liganden wie Phosphinoxiden und Tributylphosphat Addukt Komplexe, die aus wäßriger Phase mit unpolaren organischen Lösungsmitteln extrahierbar sind. Polare Lösungsmittel extrahieren auch die neutralen Komplexe selbst. Die anionischen Komplexe werden von Anionenaustauschern sorbiert. Zweibasige anorganische Liganden bilden sukzessive Komplexe $M(III)L_i$ und $M(VI)O_2L_i$ bis mindestens $i = 3$; nach (2) soll es bei Np(III), Pu(III) und Am(III) auch die

Spezie $M(\text{Oxalat})_4^{5-}$ geben. Bei den vierwertigen Kationen kennt man die 1:4-Komplexe mit Oxalat und Sulfat von Th(IV) bis zu Pu(IV). In (2) werden feste Verbindungen $K_6\text{PuL}_5$ (L = Oxalat, Karbonat) angegeben. Mit Phosphorsäure sind Hydrogenkomplexe $M(\text{HPO}_4)_i$ beschrieben worden, bei M(IV) mit $i = 1$ bis 5.

Verlässliche Angaben über Komplexe der fünfwertigen Actiniden mit den einbasigen anorganischen Liganden in Lösung sind nicht bekannt, vermutlich sind sie sehr instabil. Die festen Verbindungen haben die Zusammensetzung $M_i^I | M(V)\text{O}_2\text{L}_{i+1} |$ mit $i = 0$ bis 2 und $M_i^I | M(V)\text{L}_{i+5} |$ mit $i = 0$ bis 3 (M^I = einwertiges Kation). Interessant ist eine Verbindung mit partiell abgebauter Yl-Gruppe: $\text{Cs}_2\text{NpOCl}_5$. Bei Np(V) wurde eine ganze Reihe von Kationenkomplexen $|\text{NpO}_2 \cdot M(n)|^{(n+1)+}$ festgestellt, worin M(n) ein dreiwertiges Kation oder UO_2^{++} sein kann. Vermutlich ist das Kation M über einen der Yl-Sauerstoffe mit dem Np(V) verbunden.

Die siebenwertigen Transurane sind bisher nicht sicher in kationischer Form nachgewiesen. Russische Autoren diskutieren die Formel NpO_2^{+++} für Np(VII).

Komplexe der Actinidenionen mit NH_3 sind in Lösung nicht bekannt. Für die relative Komplexbildungstendenz der Wertigkeitsstufen gegenüber anorganischen Anionen gilt: $M(V) < M(\text{III}) \approx M(\text{VI}) < M(\text{IV})$. Die Reihenfolge der Anionen nach zunehmender Komplexbildungstendenz ist unabhängig von der Wertigkeit der Actinidenionen:



B) Komplexe mit organischen Liganden

Außer den in Teil IV behandelten Verbindungen sind vor allem die β -Diketonate, α -Diketonate (Tropolonate) und einige Diäthylthiocarbamate näher untersucht worden. Es gibt für jede Wertigkeitsstufe (+3 bis +6) die Reihe der sukzessiven Komplexe ML_i bzw. MO_2L_i mit $i_{\text{max}} = n+1$ und n: Ladung des Zentralions; in allen Fällen wird so mit ein Ligandenanion mehr angelagert als zur Absättigung der Ladung erforderlich ist. Bei sechswertigem Uran und Plutonium wurden einige solvatisierte Komplexe $\text{MO}_2\text{L}_2 \cdot \text{HL}$ nachgewiesen. Die Strukturklärung von $\text{Cs}|\text{Am}(\text{Hexafluoracetylacetonat})_3|$ und Uranyl-bisacetylacetonat-monohydrat zeigte, daß alle Sauerstoffatome der β -Diketonanionen an das Zentralion koordiniert sind. Die neutralen Komplexe

$M(\text{III})L_3$, $M(\text{IV})L_4$ und $M(\text{VI})O_2L_2$ ($L = \beta$ -Diketonanionen) vermögen mit polaren Neutralliganden (H_2O , Monoketone usw.) 1:1- und 1:2-Komplexaddukte zu bilden.

Ungewöhnlich stabile, tieffarbige Komplexe ergeben die Actinidenionen mit den Arsenazo-reagenzien (ArsenazoIII: 1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure-2,7-bis-(azobenzo-2-arsonsäure) = H_6L). Sie entstehen schon in stark saurer Lösung (4-7N HNO_3) und dienen zur quantitativen photometrischen Bestimmung von Actinidenionen. Diese Reagenzien sind selektiv, da sie mit Ionen unter 0,7 - 0,8 Å Radius nicht reagieren (13).

C) Metallorganische Verbindungen

Mit dem Cyclopentadienanion (CPD^-) ließen sich Verbindungen mit drei- und vierwertigen Actinidenionen herstellen (11). Es gibt vier Reihen: $M(\text{III})CPD_3$, $M(\text{III})CPD_3 \cdot A$, $M(\text{IV})CPD_3X$ und $M(\text{IV})CPD_4$ mit $X: F^-, Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, OCN^-, CH_3COO^-$ und $A: \text{Nicotin}$. Die Typen mit vier anionischen Liganden sind tetraedrisch aufgebaut, der 1:3-Typ hat vermutlich D_{3h} -Symmetrie und der Typ $MCPD_3 \cdot A$ hat C_{3v} -Symmetrie. Nach den bisherigen IR-, ESR- und magnetischen Messungen soll die Bindung Metallion-CPD partiell kovalent sein, jedoch nicht unter Beteiligung der f-Elektronen, sondern der freien s-, p- und d-Orbitale der Zentralionen.

III. KOMPLEXCHEMISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN FÜR TRANSURANE

Vorbedingung für einigermaßen vollständige und vergleichbare Angaben über Zusammensetzung und Stabilität von Actinidenkomplexen sind auf jeweils mehrere Elemente anwendbare Untersuchungsmethoden und Auswertungsverfahren. Quantitative Bestimmungen des Metallgehaltes und der Verteilungskonstanten lassen sich fast immer aufgrund der Radioaktivität ausführen. Sofern ausreichende Substanzmengen (>10 ng s. unten) zur Verfügung stehen, können Komplexe präparativ hergestellt und durch IR-Spektrographie, Röntgenographie, thermischen Abbau und magnetische Messungen untersucht werden. Diese und andere Arbeitsverfahren sind nur davon abhängig, in wie weit man die erforderlichen Apparaturen für die Anwendung radioaktiver Substanzen einrichten kann. Bei Halbwertszeiten unter 100 Tagen sind wägbare Mengen fester Komplexe infolge Selbsterhitzung nur noch in Ausnahmefällen herstellbar. Man hat Handhabungstechniken entwickelt, die derartige Untersuchungen mit wenigen Nanogramm ermöglichen. Pionier und führender Spezialist auf diesem Gebiet ist B.B. Cunningham (Univ. von Kalifornien).

Zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten eignen sich vor allem solche Methoden, die nur kleine Mengen erfordern, keine zu langen Experimentierzeiten verursachen und ohne umfangreiche Analysen auskommen. Damit scheidet die bei stabilen Elementen überwiegend benutzte pH-Titration oft aus. Anwendbar sind alle Indikatorverteilungsverfahren, die Spektralphotometrie, in einigen Fällen Redoxpotentialmessungen und Polarographie sowie die Elektrophorese.

Die Mehrzahl der Arbeiten über Transurankomplexe wurde bisher mittels der ohne spezielle Ausrüstung möglichen Verteilungsverfahren ausgeführt. Für in organischen Lösungsmitteln lösliche Komplexe ist die Extraktion das gegebene Verfahren. Sie kann durch Verwenden eines Hilfsreagenzes auch auf an sich nur wasserlösliche Komplexe angewandt werden; die Interpretation ist jedoch weniger eindeutig, da gemischte Komplexe zu falschen Schlüssen führen können. In dieser Hinsicht ist der Ionenaustausch weniger kritisch; er ist als die beste für alle Transurane anwendbare Methode anzusehen.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to ensure the validity of the findings.

3. The third part of the document describes the results of the data analysis. It shows that there is a significant correlation between the variables studied, indicating that the factors being investigated are indeed related.

4. The fourth part of the document discusses the implications of the findings. It suggests that the results can be used to inform decision-making and to develop strategies to address the issues identified in the study.

5. The fifth part of the document concludes the study and provides a summary of the key findings. It reiterates the importance of the research and the need for further investigation in this area.

6. The sixth part of the document provides a list of references and sources used in the study. This includes academic journals, books, and other relevant materials that have informed the research.

7. The seventh part of the document includes a list of appendices and supplementary materials. These provide additional data and information that support the main findings of the study.

8. The eighth part of the document contains a list of figures and tables. These visual aids help to present the data in a clear and concise manner, making it easier to understand the results.

9. The ninth part of the document includes a list of footnotes and endnotes. These provide additional information and clarification for the reader, as well as references to other relevant works.

10. The tenth part of the document is the final section, which provides a concluding statement and a call to action. It encourages the reader to take the findings into account and to work towards addressing the issues identified in the study.

11. The eleventh part of the document includes a list of acknowledgments. This section recognizes the contributions of individuals and organizations that have supported the research throughout its duration.

12. The twelfth part of the document contains a list of contact information for the authors. This allows the reader to reach out to the researchers if they have any questions or need further information.

13. The thirteenth part of the document includes a list of abbreviations and acronyms. This helps to clarify the meaning of the various terms used throughout the document and makes it easier to read.

14. The fourteenth part of the document contains a list of definitions. This provides clear and concise explanations of the key concepts and terms used in the study.

15. The fifteenth part of the document includes a list of references. This provides a comprehensive list of the sources used in the study, allowing the reader to explore the research further.

16. The sixteenth part of the document contains a list of appendices. These provide additional data and information that support the main findings of the study.

17. The seventeenth part of the document includes a list of figures and tables. These visual aids help to present the data in a clear and concise manner, making it easier to understand the results.

18. The eighteenth part of the document contains a list of footnotes and endnotes. These provide additional information and clarification for the reader, as well as references to other relevant works.

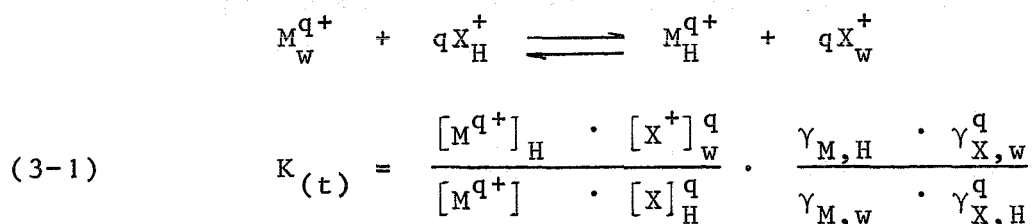
Einen besonderen Platz nimmt bei den Actiniden die Spektralphotometrie ein. Von Uran bis Americium erlaubt sie für fast alle Wertigkeitsstufen die experimentell einfache Untersuchung von Komplexeleichgewichten anhand der Metallionenabsorptionsbanden. Beinahe immer entsteht für jeden Komplex eine eigene Bande, die zur Identifikation und quantitativen Messung geeignet ist. Ein bei Radioelementen sehr wesentlicher Vorteil ist die mit jedem Spektrum gegebene Information über Wertigkeit und Konzentration der Metallionen. Der Mangel an dieser Information stellt den Hauptnachteil der Verteilungsverfahren dar. Allerdings ist die Spektralphotometrie auf in mg-Mengen zugängliche Radionuklide begrenzt, d.h. für absehbare Zeit auf die Elemente bis Californium.

Ionenaustausch und Spektralphotometrie stellen sich ergänzende Methoden dar, mit denen ein großer Teil der Transurankomplexchemie erfaßt werden kann.

3.1 Untersuchung von Transurankomplexeleichgewichten durch Kationenaustausch

Die strenge mathematische Behandlung des Ionenaustauschgleichgewichtes kann aufgrund thermodynamischer oder reaktionskinetischer Ansätze erfolgen. Beide führen im Endeffekt auf ähnliche Gleichungen, die sich für die Zwecke der Komplexchemie zu einer Näherungslösung vereinfachen lassen.

Setzt man für die Harzphase den Index "H" und für die wäßrige Phase den Index "w" ein, so gilt für den Austausch eines Kation X^+ mit einem Kation M^{q+} der Ansatz:



Die Ionenstärke in der Harz- und wäßrigen Phase soll konstant gehalten sein, so daß die Aktivitätskoeffizienten in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden können.

$$(3-2) \quad K'_{(\mu, T)} = \frac{[M^{q+}]_H \cdot [X^+]_W^q}{[M^{q+}]_W \cdot [X^+]_H^q}$$

Man arbeitet so, daß das Harz praktisch vollständig mit dem Kation X beladen ist, dessen Konzentration in der wäßrigen Phase viel größer ist als die von M^{q+} , das nur in Indikatormengen vorliegt. Solange das Zweiphasensystem keine anderen Kationen mit merklichem Anteil enthält, ist aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung die Konzentration von X im Harz konstant ($\approx 5 \text{ Mol/L}$) und von seiner Konzentration in der wäßrigen Phase unabhängig.

$$[X^+]_H = \text{const.}$$

$$(3-3) \quad K''_{(\mu, T)} = [X^+]_W^{-q} \cdot \frac{[M^{q+}]_H}{[M^{q+}]_W}$$

Innerhalb einer Versuchsserie ist auch $[X^+]_W$ bzw. die Ionenstärke konstant. Damit kommt man zu der für praktische Zwecke geeigneten Definition einer Verteilungskonstanten " Q_o ":

$$(3-4) \quad Q_o(\mu, x, T) = \frac{[M^{q+}]_H}{[M^{q+}]_W}$$

Diese hängt von der Salzkonzentration der wäßrigen Phase wie folgt ab:

$$(3-5) \quad Q_o(\mu, T) = [X^+]_W^{-q} \cdot K''$$

Da die Ionenstärke selbst eine Funktion der Salzkonzentration $|X|$ ist, kann Gleichung 3-5 nur in einem kleinen Konzentrationsbereich gültig sein, in dem μ praktisch konstant ist.

Befinden sich in der wäßrigen Phase Komplexbildner, so kann ein Teil der Metallionen vom Harz desorbiert und in nicht oder schwächer sorbierbare Komplexe verwandelt werden. Dadurch verändert sich die Verteilungskonstante Q_0 , die nur auf das unkomplexe Kation bezogen ist, nicht, wohl aber die Konzentrationssumme aller metallhaltigen Species in jeder der Phasen. Meistens vermag man nur diese Konzentrationssumme zu messen; ihr Quotient wird als Verteilungskoeffizient "Q" bezeichnet. Wenn man unterstellt, daß außer dem freien Kation auch alle positiv geladenen Komplexe sorbiert werden können, gilt die "Ionenaustauschgleichung" ("ML" usw. molare Konzentration):

$$Q = \frac{(M^{N+} + ML + ML_2 \dots + ML_{N-1})_H}{(M^{N+} + ML + ML_2 \dots + ML_N)_W}$$

$$(3-6) \quad Q = \frac{Q_0 + Q_1 \cdot \beta_1 \cdot L + Q_2 \cdot \beta_2 \cdot L^2 \dots}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 \dots \beta_N \cdot L^N}$$

Da stets zutrifft $Q_0 > Q_1 > Q_2 \dots$ wird Q mit steigender Ligandenkonzentration kleiner. Ist L sehr klein oder 0, so ist Q gleich Q_0 . Gewöhnlich stellt man die Anionenkonzentration durch den pH-Wert ein, so daß die als Funktion des pH-Wertes gemessenen Verteilungskoeffizienten die primären Daten der Ionenaustauschuntersuchung von Komplexen sind.

Verteilungskonstanten der Actinidenkationen

Die Sorption von Kationen steigt mit ihrer Ladung und sinkt mit zunehmendem effektiven Radius (Ion + Hydrathülle); für die Actinidenkationen nimmt daher Q_0 in der Reihenfolge $MO_2^+ < MO_2^{++} < M^{3+} < M^{4+}$ zu. Als Maß für den effektiven Ionenradius kann man den Parameter "a" der Debye-Hückel-Gleichung des Aktivitätskoeffizienten verwenden.

Außer von der Art und Konzentration des Kations X (Gleichung 3-5) hängt die Sorption auch von der Quellfähigkeit, vom Vernetzungsgrad und von anderen individuellen Eigenschaften des Harzes ab.

Es lassen sich daher keine allgemein gültigen Werte der Verteilungskonstanten angeben, jedoch ist Q_0 bei ein und derselben Harzsorte für verschiedene Chargen innerhalb 10 - 20% konstant. Einige für eine spezielle Charge gültige Daten enthält Tabelle 3.1-1.

TABELLE 3.1-1 Verteilungskonstanten von Actinidenionen für DOWEX 50-X12 beladen mit NH_4^+ bei der Salzkonzentration 0,1m in Ammoniumperchloratmedium (25°C)

Kation	NpO_2^+	PuO_2^+	Am^{3+}	Cm^{3+}	Cf^{3+}
lg Q_0	1,30	1,36	5,89	5,85	5,69

Für Am(III), Cm(III) und Cf(III) nimmt Q_0 mit steigender Ordnungszahl ab. In dieser Reihenfolge steigt der Radius der hydratisierten Ionen. Experimentell bestimmt man Q_0 mit Verteilungsversuchen bei Abwesenheit von Komplexbildner oder durch Extrapolieren einer graphischen Darstellung $1/Q = f[L]$ auf $[L] = 0$, wobei $1/Q_0$ als Ordinatenabschnitt erhalten wird.

Abhängigkeit der Verteilungskonstanten von der Säurekonzentration

Nach Gleichung 3-5 ist $Q_0(M)$ um so kleiner, je größer die Konzentration des "Fremdkations" X ist. Sind mehrere Kationen anwesend, dann kann Q_0 auch bei konstanter Konzentrationssumme $X_1 + X_2 + \dots$ vom Mengenverhältnis $X_1:X_2 \dots$ abhängen. Bei komplexchemischen Arbeiten spielt speziell die Metalldesorption durch Wasserstoff- und OH-Ionen eine wichtige Rolle, da häufig in einem größeren pH-Bereich gearbeitet werden muß.

Wie aus Abbildung 3.1-1 zu ersehen ist, nimmt die Verteilungskonstante mit steigender Säurekonzentration von etwa 10^7 bei 0,1m HCl auf etwa 10 bei 10 m HCl ab (62CODI). Als Grund für die Abnahme ist die Zunahme der Kationenkonzentration und der abnehmende Aktivitätskoeffizient in der wäßrigen Phase anzusehen.

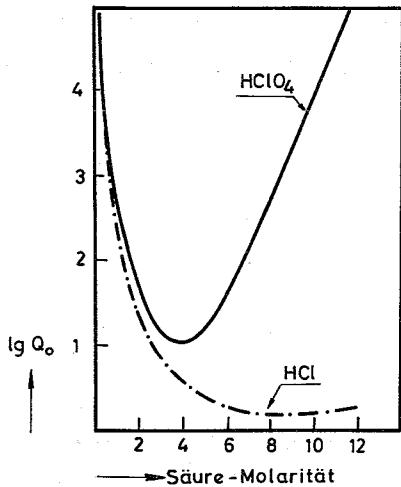


ABBILDUNG 3.1-1

Abhängigkeit der Verteilungskonstanten des Am(III) von der Säurekonzentration der wässrigen Phase

Bei einigen Mineralsäuren nimmt Q_0 für sehr hohe Konzentrationen wieder zu. Charakteristisch für diesen Typ ist Perchlorsäure (Abbildung 3.1-1), deren Am-Verteilungskonstante bei 4m HClO_4 ein Minimum durchläuft und dann wieder bis 10^5 in 12m HClO_4 ansteigt. Vermutlich beruht der Effekt auf einer Dehydratisierung des Am(III)-aquoions.

Auch wenn man die Gesamtionenkonzentration durch einen großen Überschuss des Kations X konstant hält, hängt Q_0 vom pH ab. Im sauren Bereich werden besonders die großen Kationen kleiner Ladung infolge ihrer gegenüber dem H^+ -Ion kleineren Absorptionsefähigkeit vom Harz verdrängt, bei hohem pH entstehen nicht sorbierbare Hydroxyde. Eine typische Verteilungskurve für nicht komplexierende wässrige Phase konstanter Ionenstärke zeigt Abbildung 3.1-2.

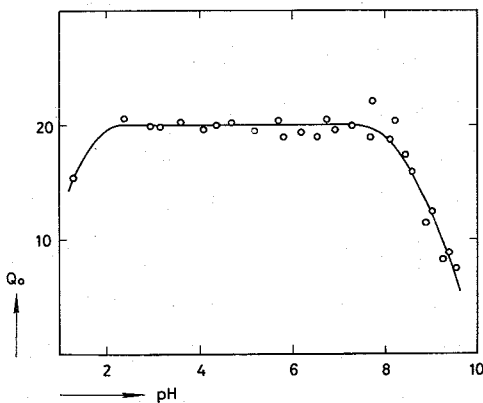


ABBILDUNG 3.1-2

Verteilungskurve des fünfwertigen Neptuniums im System DOWEX 50-X12/
 $\text{H}_2\text{O}/0,1\text{m NH}_4\text{ClO}_4$

In diesem Fall ist die "Verteilungskonstante" nur in einem gewissen pH-Bereich tatsächlich konstant. Das gilt auch für alle anderen Actinidenkationen (Tabelle 3.1-2).

TABELLE 3.1-2 Grenzwerte für das Kationenaustauschverhalten der Actiniden

	M(III) (Am ³⁺)	M(IV) (Pu ⁴⁺)	M(V) (Np ⁵⁺)	M(VI) (Pu ⁶⁺)
Untere pH-Grenze für konstanten Q_0 -Wert	2	0	2	1
Obere pH-Grenze für konstanten Q_0 -Wert	5	1	8	3,5
Säurekonzentration für quantitative Elution (HCl, HNO ₃) Mol/L	6	8-10	0,1	2

Abhängigkeit der Verteilungskonstanten von der Salzkonzentration

Bei komplexchemischen Ionenaustauschmessungen mißt man in der Regel die Verteilung als Funktion der Konzentration der Anionen des Liganden. Dazu setzt man z.B. eine wäßrige Phase mit 0,1 bis 1m NH₄ClO₄ sowie 0,001 bis 0,01m Ligand an und stellt durch Zugabe von konz. Lauge verschiedene pH-Werte ein. Eine andere Arbeitsweise besteht darin, Lösungen verschiedener Ligandenkonzentration jedoch gleichen pH-Wertes zu verwenden. In jedem Fall ändert sich die Gesamtionenkonzentration innerhalb einer Versuchsserie etwas und daher auch die sowohl von der Ionenstärke (Aktivitätskoeffizient) als auch direkt von der Salzkonzentration abhängige Verteilungskonstante. Für den Einfluß der Ionenstärke ist die Debye-Hückelsche Beziehung maßgebend; beim Auftragen von $\lg Q_0$ über $\sqrt{\mu}/(1 + B \cdot \sqrt{\mu})$ sollte eine abfallende Gerade mit der Steigung $-0,5 \cdot Z^2$ (Z = Ionenwertigkeit) entstehen. Die Salzkonzentration sollte nach Gleichung 5 bei doppelt logarithmischer Auftragung ebenfalls eine abfallende Gerade mit Steigung $\text{tg } \alpha = -q$ verursachen. Beide Darstellungsarten greifen eine Einflußgröße heraus, werden daher nicht exakt oder über einen größeren Bereich gültig sein.

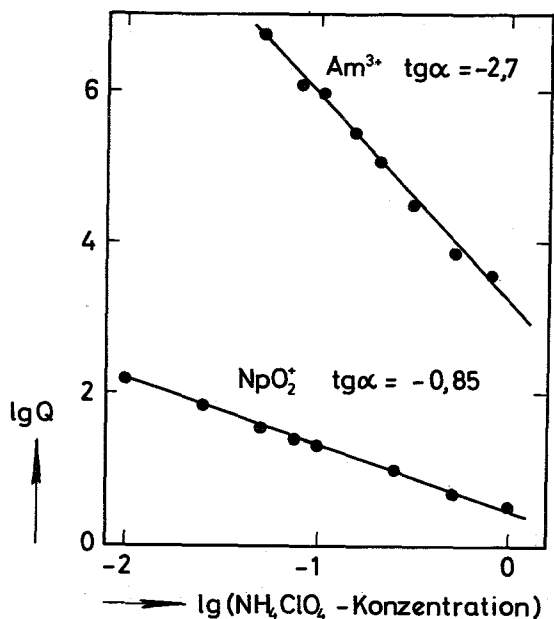


ABBILDUNG 3.1-3

Abhängigkeit der Verteilungskonstanten von der Salzkonzentration der wässrigen Phase bei konstantem pH-Wert

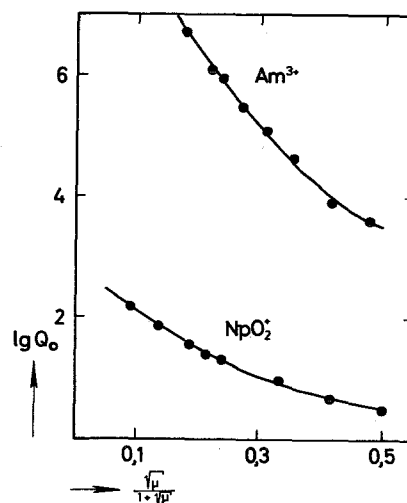


ABBILDUNG 3.1-4

Abhängigkeit der Verteilungskonstanten vom Debye-Hückel-Faktor

$$F = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Nach Abbildung 3.1-3 erhält man bei doppelt logarithmischer Auftragung von Q_0 über $|X^+|_w$ im ganzen Meßbereich und bei allen Ionen Geraden, deren Steigung etwa gleich der negativen Ionenwertigkeit ist, so daß sich auf diesem Weg die ungefähre Ionenladung bestimmen läßt (52SI). Man erhält allerdings nicht den genauen Wert, da der Einfluß der Ionenstärke bewußt vernachlässigt wird. Besser geeignet zur Bestimmung der Ionenladung sind Messungen mit Harzen verschiedenen Quellvermögens, wie Grinberg et al. gezeigt haben (67GIPS).

Auch eine graphische Darstellung aufgrund der Debye-Hückel-Gleichung ergibt bei kleiner Ionenstärke eine Gerade; die Abweichung bei großer Ionenstärke könnte durch ein zusätzliches lineares Glied $(-C \cdot \mu)$ vermieden werden. Die Steigung ist jedoch bei dreiwertigen Ionen mit $\text{tg } \alpha \approx 7$ wesentlich größer als der theoretische Wert 4,5. Daher ist eine Beziehung von der Art der Gleichung 3-5 die bessere Näherung für den Einfluß der Salzkonzentration.

Um ausreichend genaue Komplexbildungskonstanten zu erhalten, muß Q_0 und damit die Salzkonzentration innerhalb bestimmter Grenzen konstant sein. Es gilt:

$$\lg Q_0 = -q \lg [X] + \text{konstant}$$

$$d(\lg Q_0) = -q \cdot d(\lg [X])$$

$$(3-7) \quad \frac{\Delta Q_0}{Q_0} = -q \cdot \frac{\Delta [X]}{[X]}$$

Will man Q_0 auf $\pm 5\%$ konstant halten (das bedeutet einen ebenso großen Fehlerbereich für die Komplexbildungskonstanten), so muß die Salzkonzentration bei dreiwertigen Actiniden auf $\pm 1,5\%$ und bei den einwertigen Actiniden(V)-dioxokationen auf $\pm 5\%$ konstant gehalten werden. Daher sollte bei Salzkonzentration 0,1 die Ligandenkonzentration nicht über 0,005m liegen, besser unter 0,002m. Das ergibt nur bei stark komplexbildenden Liganden eine gut meßbare Desorption; bei schlechten Komplexbildnern muß man entweder eine höhere Ligandenkonzentration und damit auch eine höhere Salzkonzentration anwenden oder man erfaßt nur den Anfangsbereich der Komplexreaktionsfolge.

Abhängigkeit der Verteilungskonstanten von der Temperatur

Beim Austausch von Kationen zwischen der wäßrigen und der Harzphase werden keine kovalenten Bindungen geknüpft oder gelöst und die Ionenmenge ändert sich nicht. Die Energie des Zweiphasensystems hängt vor allem vom Unterschied zwischen den Hydratationszahlen des sorbierten und des gelösten Kations ab; man kann daher keine große Temperaturabhängigkeit der Verteilungskonstanten erwarten. Das wird durch die Daten der Tabelle 3.1-3 bestätigt, woraus man für Americium(III) eine ΔS_0 von 14 cal/Mol·Grd und ein ΔH_0 von 0,86 kcal/Mol berechnet.

TABELLE 3.1-3 Temperaturabhängigkeit der Verteilungskonstanten des Am(III) und Pm(III) zwischen DOWEX 50 und 0,11m HClO₄ (56SU)

	Temperatur °K		
	273,2	298,2	321,4
$Q_{0,Am(III)} \cdot 10^{-5}$	3,88	3,80	4,34
$Q_{0,Pm(III)} \cdot 10^{-5}$	3,84	3,78	4,31

Verteilungskonstanten positiver Actinidenkomplexe

Die Sorption positiver Komplexe durch einen Kationenaustauscher kann man nachweisen und rechnerisch erfassen, indem man das Komplextgleichgewicht sowohl durch Kationenaustausch als auch durch eine andere Methode z.B. Extraktion untersucht und die beiden betreffenden Gleichungen nach Q_1 , Q_2 usw. auflöst (66LYNA). Ein anderer Weg zu den Verteilungskonstanten besteht in der Auswertung von Ionenaustauschdaten mit einem Rechenprogramm. Man muß sich dabei jedoch darüber klar sein, daß man die Tatsache der Sorption positiver Komplexe a priori vorausgesetzt hat. Die Daten in Tabelle 3.1-4 zeigen, daß der Effekt nur bei einbasigen Liganden eine Rolle spielt, da als Regel gilt $Q_0 > 10 Q_1 > 10 Q_2$. Die Verteilungskonstante der positiven Komplexe ist um so größer, je kleiner der Ligand ist.

TABELLE 3.1-4 Verteilungskonstanten dreiwertiger Kationen und ihrer positiv geladenen Komplexe ($\mu = 0,5$)

Kation	Ligand	Q_0	Q_1	Q_2	Lit.
Am(III)	Sulfat	5480	101	-	68LYNA
	Acetat	2510	110	7,9	62GE
	Glykolat	2510	100	5,3	62GE
	Thioglykolat	2510	100	0	62GE
Cm(III)	Sulfat	3246	153	-	68LYNA
	Acetat	2370	< 1	-	63GE
	Glykolat	2390	< 1	-	63GE

Ermittlung der Komplexzusammensetzung aus Kationenaustauschdaten

Zur Ermittlung der Zahl und der Zusammensetzung der Komplexe verwendet man im allgemeinen dieselben Daten aus welchen die Stabilitätskonstanten berechnet werden sollen. Gebräuchlich sind vor allem graphische Verfahren, deren Prinzip darin besteht, die Meßdaten so in ein Diagramm einzutragen, daß bei Vorliegen gewisser Komplexe Geraden mit ganzen Zahlenwerten der Steigung ($\text{tg } \alpha$) entstehen. Die Identifikation beruht somit auf den beiden Merkmalen Linearität und geradzahlige Steigung. Man kann durch Anwenden der Gausschen Fehlerquadratmethode die Ermittlung der Komplexzusammensetzung und die Berechnung der Stabilitätskonstanten gemeinsam in einem Schritt ausführen, begnügt sich jedoch dann für die Identifikation mit der viel weniger rigorosen Forderung, daß die Meßdaten möglichst nahe und gleichmäßig um eine gekrümmte Kurve verteilt sind. Da die meisten stetigen Kurven sich mit einer Potenzreihe darstellen lassen und da die Ionenaustauschgleichung selbst eine Potenzreihe ist, darf man die Kongruenz von Meßdaten mit einer gekrümmten Kurve nicht als allein ausreichenden Beweis für die Komplexzusammensetzung ansehen.

Zur graphischen Datenanalyse geht man von Gleichung (3-6) aus, in welcher die Glieder Q_1, Q_2 usw. zunächst vernachlässigt werden.

$$Q = \frac{Q_0}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \dots}$$

$$(3-8) \quad Q_R = \left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right) = \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \dots \beta_N \cdot L^N$$

$$(3-9) \quad \lg Q_R = \lg(\beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \dots \beta_N \cdot L^N)$$

$$\lim(\lg Q_R)_{L \rightarrow 0} = \lg \beta_1 + \lg L$$

$$\lim(\lg Q_R)_{L \rightarrow \infty} = \lg \beta_N + N \cdot \lg L$$

Der Logarithmus der reduzierten Verteilungskoeffizienten " Q_R " als Funktion von $\lg L$ aufgetragen, ergibt die "Komplexbildungskurve", welche bei kleinem L eine Gerade mit Steigung $\text{tg } \alpha = 1$ bildet und bei großem L in eine Asymptote mit $\text{tg } \alpha = N$ ausläuft. Damit ist

der höchste vorkommende Komplex nachgewiesen. Die Steigung zeigt in jedem Punkt die Zusammensetzung der gerade dominierenden Komplexe an. Ein ungerader Wert, z.B. 1,5 bedeutet, daß in der Lösung die Komplexe ML und ML₂ in ähnlicher Konzentration vorliegen, während andere Species keine Rolle spielen.

Die Bedingung, daß am Anfang der Komplexbildungskurve eine Gerade mit Steigung 1 vorhanden sein muß, ist ein Test darauf, ob überhaupt das richtige Reaktionsschema zugrunde gelegt wird. Als anderes Reaktionsschema kommt vor allem Komplexbildung mit einem partiell dissoziierten mehrbasigen Liganden vor. Mit Zitronensäure H₃ZIT sind z.B. die drei Komplextypen AmH₂ZIT²⁺, AmHZIT⁺ und AmZIT⁰ bekannt. Setzt man für L in Gleichung (3-9) ein zu weitgehend dissoziiertes Anion ein, so hat die Komplexbildungskurve zu Beginn eine Steigung unter eins. Umgekehrt ist die Steigung bei zu gering dissoziiertem Anion schon anfänglich größer als 1.

Die Sorption der positiven Komplexe kann theoretisch den Verlauf der Komplexbildungskurve entscheidend verändern. Aus Gleichung (3-6) leitet sich die folgende Beziehung für den reduzierten Verteilungskoeffizienten ab:

$$(3-10) \quad Q'_R = \left(\frac{Q_0}{Q} - 1 \right) = \frac{\sum \left(1 - \frac{Q_i}{Q_0} \right) \cdot \beta_i \cdot L^i}{1 + \sum \frac{Q_i}{Q_0} \cdot \beta_i \cdot L^i}$$

Die Steigung der Kurve $\lg Q'_R = f \lg L$ hängt nun nicht mehr allein davon ab, welcher Komplex in der Lösung dominiert, sondern auch welche metallionhaltige Species in der Harzphase überwiegt. Einige einfache Fälle sind in Tabelle 3.1-5 zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß theoretisch auch negative Steigungen vorkommen können.

Infolge der Größenverhältnisse von Q₀, Q₁, Q₂ usw. kann eine Komplexspecies nicht gleichzeitig im Harz und in der Lösung dominieren und die Konzentration eines höheren Komplexes in der wässrigen Phase ist größer als die des zugehörigen niedrigeren Komplexes. Der graphische Nachweis des 1:1-Komplexes sowie von Hydrogenchelaten wird durch Komplexsorption nicht verhindert, wohl aber kann der höchste Komplex übersehen werden.

TABELLE 3.1-5 Steigung der "Komplexbildungskurve" $\lg Q = f(\lg L)$

Dominierende Species in der Harzphase	Dominierende Specie in der Lösungsphase					
	M	ML	ML ₂	ML ₃	ML ₄	ML ₅
M	0	1	2	3	4	5
ML	-1	0	1	2	3	4
ML ₂	-2	-1	0	1	2	3
ML ₃	-3	-2	-1	0	1	2

Um einen Hinweis auf Sorption des 1. Komplexes zu erhalten, geht man von folgender Ableitung aus:

$$Q \approx \frac{Q_0 + Q_1 \cdot \beta_1 \cdot L}{1 + \beta_1 \cdot L}$$

$$(3-11) \quad Q'_R = \frac{Q - Q_0}{L} = Q_1 \cdot \beta_1 + \beta_1 \cdot Q$$

Trägt man Q'_R als Funktion von Q auf, so entsteht eine Gerade, welche die Ordinate bei $Q'_R = Q_1 \cdot \beta_1$ schneidet. Liegt der Schnittpunkt im Nullpunkt, so sind keine sorbierbaren Komplexe vorhanden.

Falls ein zu berücksichtigendes Q_1 nachgewiesen wurde, ist theoretisch eine rein graphische Identifikation der höheren Komplexe nicht möglich, man muß sie dann mit der Berechnung der Stabilitätskonstanten verbinden. In der Regel ist die Steigung jedoch höchstens um eins erniedrigt, so daß, wenn überhaupt, nur ein Komplex übersehen wird.

Berechnung der Stabilitätskonstanten aus Ionenaustauschdaten

Aus den Verteilungskoeffizienten gelangt man zu den Stabilitätskonstanten graphisch, durch punktweises Berechnen und Ausmitteln, oder nach einem Fehlerausgleichsverfahren. Immer handelt es sich darum, die Parameter der Ionenaustausch- oder Komplexbildungsgleichung zu berechnen; daß diese Stabilitätskonstanten sind, also einen Komplex charakterisieren, ist eine physikalische Zu-

ordnung, die nicht durch die Berechenbarkeit selbst allein verifiziert wird.

Bei der graphischen Lösung geht man von Gleichung (3-8) aus. Es gilt:

$$(3-12) \quad \zeta_1 = \frac{Q_R}{L} = \beta_1 + \beta_2 \cdot L + \beta_3 \cdot L^2 + \dots$$

Die Größe ζ_1 als Funktion von L aufgetragen, ergibt eine Gerade, wenn L gegen 0 geht. Der Ordinatenabschnitt ist β_1 und die Steigung ist β_2 . Mit Kenntnis von β_1 kann man eine zweite Hilfsfunktion berechnen:

$$(3-13) \quad \zeta_2 = \frac{Q_R}{L^2} - \frac{\beta_1}{L} = \beta_2 + \beta_3 \cdot L + \beta_4 \cdot L^2 + \dots$$

Aus der graphischen Darstellung $\zeta_2 = f(L)$ erhält man entsprechend β_2 und β_3 . Das Verfahren beruht demnach auf der Extrapolation geeigneter Hilfsfunktionen auf die Ligandenkonzentration Null (englisch: limiting value method).

Die numerische Auswertung geht ebenfalls von den Gleichungen (3-12) und (3-13) aus. Man berechnet zunächst aus den Messungen ζ_1 und erhält dabei in der Regel eine Reihe Zahlen, die bei niedriger Ligandenkonzentration um einen Mittelwert streuen und dann ansteigen. Der Mittelwert ist die erste Näherung für β_1 . Dann bildet man ζ_2 und daraus eine erste Näherung für β_2 . Wenn auf diese Weise Näherungen für alle β_i erhalten wurden, löst man Gleichung (3-6) nach den β_i auf, setzt die Näherungen für die β_j ($j \neq i$) ein und erhält so einen zweiten Satz der β_i . Die Verbesserung durch Einsetzen wird fortgesetzt bis keine Änderung der Stabilitätskonstanten mehr eintritt. Der Vorteil gegenüber der graphischen Lösung liegt darin, daß man für jede Konstante eine Anzahl Werte gewinnt, aus welchen man den mittleren quadratischen Fehler berechnen kann, der eine Aussage über die Signifikanz ermöglicht.

Nahe verwandt mit dem Einsetzungsverfahren ist die Methode des Fehlerausgleichs, die in der Regel in Verbindung mit einer elektronischen Rechenmaschine verwandt wird. Sie hat wie die vorige Methode den Vorteil für die Berechnung jeder Konstanten alle Meßwerte auszunutzen. Ausgehend von Gleichung (3-7) definiert man eine Fehlergröße " Δ " als Differenz des gemessenen und des aus den

Stabilitäts- und Verteilungskonstanten (Parametern) berechneten Verteilungskoeffizienten.

$$(3-14) \quad \Delta_j = Q_j - \frac{Q_0 + \sum Q_i \cdot \beta_i \cdot L^i}{1 + \sum \beta_i \cdot L^i}$$

Das Gaußsche Ausgleichsverfahren berechnet diejenigen Parameter, welche die Fehlerquadratsumme $U = \sum p \cdot \Delta_j^2$ zu einem Minimum machen. Hierbei ist "p" ein frei definierbares "Gewicht" der einzelnen Messung, es kann gleich 1 sein. Eine andere Angleichsmethode ist die "maximum likelihood", welche die Logarithmensumme einer Fehlergröße minimalisiert (65GA). In beiden Verfahren kann das Ergebnis nur dann als richtig angesehen werden, wenn die Δ statistisch um den Mittelwert 0 verteilt sind!

Ein grob falsches Reaktionsschema bewirkt, daß kein Fehlerquadratminimum gefunden wird. Legt man der Berechnung zu viele Komplexe zugrunde, so werden die Stabilitätskonstanten der "überzähligen" zu Null oder negativ. Nicht berücksichtigte Komplexe bewirken systematisches Abweichen der berechneten Kurve von den Meßwerten.

Falls an der mehrstufigen Komplexreaktion verschiedene Dissoziationsstufen des Liganden beteiligt sind, hat man bei jedem β_i als L die Konzentration des betreffenden Anions einzusetzen.

Ein Programm JONAS4 zur Berechnung von Stabilitätskonstanten aus Ionenaustauschmessungen wird in Teil V beschrieben; mit ihm wurden alle selbst untersuchten Komplexsysteme ausgewertet.

3.2 Untersuchung von Transurankomplexgleichgewichten durch Spektralphotometrie

Ein großer Teil der Actinidenionen ist farbig, oft mit ausgeprägten Unterschieden der verschiedenen Wertigkeitsstufen eines Elementes. Diese Eigenschaft ermöglicht eine bequeme quantitative Bestimmung und, da die Spektren bzw. einzelnen Banden darin von der chemischen Umgebung abhängen, eine spektralphotometrische Untersuchung der Actinidenkomplexgleichgewichte. Als Beispiel sind in Abbildung 3.2-1 Spektren des Np(V)-Ions im Bereich 9800 - 1000 bei Gegenwart von Picolinsäure dargestellt. Mit ansteigendem pH

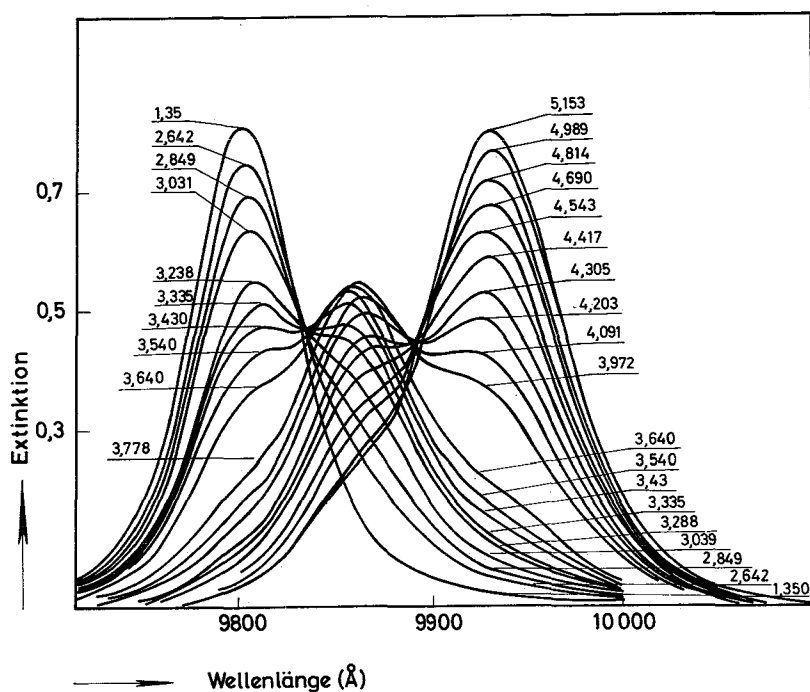


ABBILDUNG 3.2-1 Absorptionsspektren des Systems
 $\text{Np(V)}/\alpha\text{-Picolininsäure}/\text{H}_2\text{O}$

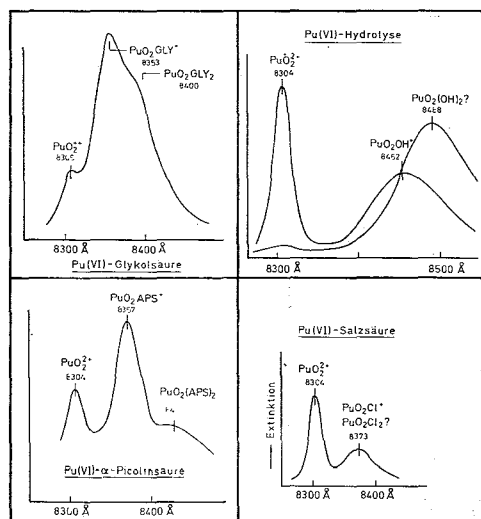
treten nacheinander zwei Komplexbanden auf, welche den Verbindungen NpO_2APS^0 und $\text{NpO}_2(\text{APS})_2^-$ angehören. Die Zahl der Komplexe ist sowohl gleich der Zahl der gemeinsamen Schnittpunkte der Extinktionskurven ("Isosbestische Punkte") als gleich der Zahl der neuen Bandenpositionen.

Die Richtung der Bandenverschiebung ist von der Art des Liganden unabhängig wie Abbildung 3.2-2 an je zwei Beispielen für Chelatliganden und Komplexliganden (Komplexe im engeren Sinn!) zeigt. Oft z.B. beim System $\text{Pu(VI)}/\text{Glykolsäure}$ (Abbildung 3.2-2) sind die Banden der Koordinationsverbindungen gegenüber der Bande des unkomplexen Metallions stark verbreitert und überlagern sich mit dieser. In manchen Fällen ist die Überlagerung so stark, daß man nur eine Verschiebung des Maximums beobachtet, aber nicht unmittelbar erkennen kann, wieviele Komplexe vorliegen.

Die oben angeführten Lichtabsorptionsbanden gehen auf Elektronenübergänge im Metallion zurück. Bei den Actiniden verwendet man diese ionenspezifischen Banden zur Untersuchung der Komplexreaktionen fast ausschließlich, während die auf "inner ligand transitions" beruhenden Banden hauptsächlich für photometrische quantitative Bestimmungen ausgenutzt werden. Man hat dann den Vorteil die verschiedenen Metallionen mit dem gleichen Reagenz im gleichen Spek-

ABBILDUNG 3.2-2

Absorptionsspektren verschiedener Pu(VI)-Koordinationsverbindungen in wässriger Lösung



tralbereich messen zu können. Typische Reagenzien hierfür sind β -Diketone und die Arsenazopreparate (64SA).

Auch die IR-Banden des Liganden hat man für komplexchemische Messungen herangezogen (65LA). Die verschiedenen Ligandenspecies in wässriger Lösung (dissoziiert, undissoziiert, komplex gebunden) haben verschiedene IR-Banden, deren Intensität sich bei sehr geringer Schichtdicke messen läßt, ohne daß die Absorption des Wassers zu sehr stört. Man kann aus den Meßwerten die Konzentrationen und daraus die Stabilitätskonstanten berechnen.

Im folgenden wird die Untersuchung der Komplexgleichgewichte aufgrund der Metallabsorptionsbanden behandelt, die abgeleiteten Gleichungen gelten nicht unbedingt auch für Ligandenbanden.

Extinktionsgleichung

Für jeden spektralphotometrischen Meßpunkt sind folgende Daten vorhanden: die Extinktion " $E(\lambda)$ " bei den Wellenlängen " $\lambda_{(j)}$ ", die Einwaagekonzentration des Liganden " HL_0 " bzw. des Ligandenanions " L " und des Metallions " M_0 ", der pH-Wert "PH" bzw. die Wasserstoffionenkonzentration " H ". Eine Meßserie besteht in der Regel aus 10 bis 20, bei verschiedenem L bzw. PH aufgenommenen Spektren. Der formelmäßige Zusammenhang dieser Daten mit den Stabilitätskonstanten " β_i " und den Extinktionsmoduln " $\epsilon_{M,\lambda}$ " und " $\epsilon_{i,\lambda}$ " ist untenstehend für folgende Voraussetzungen angeschrieben:

1) alle metallhaltigen Komponenten und nur diese tragen additiv zur Lichtabsorption bei, 2) es liegt eine Reihe monomerer sukzessiver Komplexe ML_i mit dem vollständig dissoziierten Anion des

Liganden $H_N L$ vor und 3) das Beersche Gesetz ist bei den Meßwellenlängen für alle lichtabsorbierenden Komponenten gültig.

$$(3-15) \quad E(\lambda) = E_{(M,\lambda)} + E_{(ML,\lambda)} + E_{(ML_2,\lambda)} \cdots + E_{(ML_N,\lambda)}$$

$$(3-16) \quad E(\lambda) = M_0 \frac{\epsilon_{(M,\lambda)} + \epsilon_{(1,\lambda)} \cdot \beta_1 \cdot L + \epsilon_{(2,\lambda)} \cdot \beta_2 \cdot L^2 \cdots + \epsilon_{(N,\lambda)} \cdot \beta_N \cdot L^N}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 \cdots + \beta_N \cdot L^N}$$

Zum Verstehen dieser Gleichungen ist es nützlich sich klar zu machen, daß die Summanden $\beta \cdot L^i$ auf die Nennersumme der Gleichung (3-16) bezogene Meßzahlen für den Anteil der Komplexe ML_i an allen metallhaltigen Species sind.

Die Ligandenanionenkonzentration erhält man aus der Konzentration " HL_F " des nicht zur Komplexbildung verbrauchten Liganden indem man (gegebenenfalls) die Dissoziation der schwachen Säure $H_N L$ nach Gleichung (3-17) berücksichtigt. Für die Berechnung von L_F aus HL_0 gilt Gleichung (3-18).

$$(3-17) \quad L = HL_F \frac{\prod_{i=1}^n (k_i)}{H^n + \sum_{i=1}^n H^{n-1} \cdot \prod_{j=1}^i (k_j)} = HL_F \cdot QL$$

$$(3-18) \quad HL_F = HL_0 - M_0 \frac{\beta_1 \cdot L + 2\beta_2 \cdot L^2 \cdots + N\beta_N \cdot L^N}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 \cdots + \beta_N \cdot L^N}$$

Wenn der Ligand stets vollständig dissoziiert (z.B. HCl) oder gar keine Säure (z.B. Pyridin-N-oxid) ist, so gilt anstelle der Gleichung (3-17) die Beziehung: $L = HL_F$.

Häufig liegen Komplexe mit dem nur teilweise dissoziierten Liganden vor oder sogar eine Reihe sukzessiver Komplexe mit verschiedenen Dissoziationsstufen des Liganden. Dann ist für L bei dem betreffenden β die Konzentration " $H_X L$ " des betreffenden Anions einzusetzen; der Index von β braucht dann nicht, wie es sonst der Fall ist, den selben Zahlenwert zu haben wie der Exponent von " L ", der gleich der Zahl der gebundenen Anionen ist. Die Konzentration des x-ten Hydrogenanions berechnet sich wie folgt:

$$(3-19) \quad H_x L = L \cdot \frac{H^x}{\prod_{i=1}^x (k_{n+1-i})}$$

Für komplexchemische Untersuchungen geeignete Absorptionsbanden der Actiniden

Das optische Spektrum der Actiniden unterhalb 25 000 Å wird von vier Arten elektronischer Übergänge verursacht, deren Charakteristika in Tabelle 3.2-1 zusammengestellt sind. Die f→f-Banden und die Elektronensprung-Schwingungsbanden fallen durch ihre geringe Halbwertsbreite auf. Ähnlich scharfe f→f-Banden kommen auch bei den Lanthaniden vor, jedoch mit 10- bis 100-fach geringerer Intensität.

TABELLE 3.2-1 Lichtabsorptionsbanden hydratisierter Actinidenkationen

Art des elektro- nischen Übergangs	Wellenlängen- bereich Å	Extinktions- modul	Halbwerts- breite in %
Ligand→Zentralion	2000 - 4000	≈ 3000	≈ 10
f ^q →f ^{q-1} , d	≈ 3500	> 3000	≈ 10
f→f	> 4000	< 600	0,1 - 5
Elektronensprung + Schwingung (bei den Metall- dioxokationen)	3500 - 5000	< 50	1 - 10
Literatur	68POT, 68BE, 66EIP, 65BEB, 64CO, 64CAO, 64FIWC, 63RY		

Komplexbildung bewirkt bei den meisten Actinidenionen eine Verschiebung und Intensitätsänderung der Absorptionsbanden. Im günstigsten Fall liegt eine isolierte Bande vor, die je gebundenes Ligandenanion um mehr als 0,7 Halbwertsbreiten verschoben ist. Für jeden Komplex tritt somit ein isolierter Peak auf; aus der Zahl der Peaks kann man also unmittelbar die Zahl der Komplexe ablesen (Abbildung 3.2-1). Weniger günstig ist es, wenn sich mehrere Banden des freien Kations überlagern und alle im Komplex gemeinsam verschoben sind,

wie es bei der 5032 Å-Dreifachbande des Am(III) der Fall ist. Schwierig ist die Interpretation, wenn nur ein Teil eines Systems sich gegenseitig überlagernder Banden durch die Komplexbildung beeinflusst wird, oder wenn die Wellenlängendifferenz zwischen dem komplexen und hydratisierten Kation kleiner als 0,5 Bandenhalbwertsbreiten ist. Dieser Fall liegt beim sechswertigen Uran vor (Abbildung 3.2-3). Man kann noch aussagen, daß mehrere Komplexe

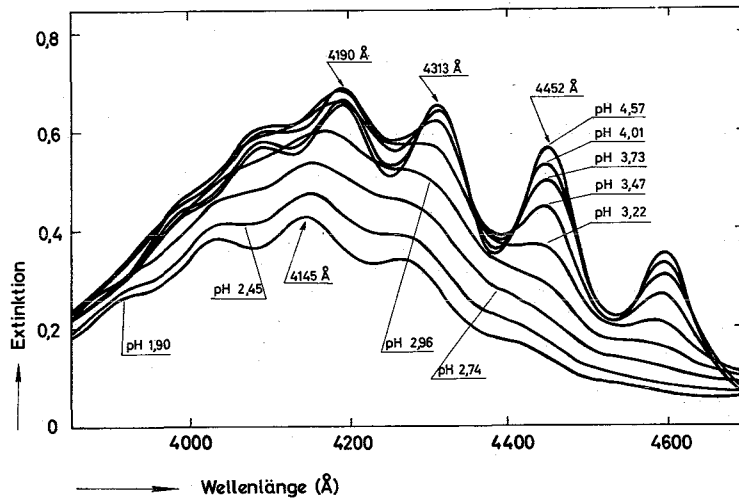


ABBILDUNG 3.2-3

Absorptionsspektren im System U(VI)/
Essigsäure

(U(VI): 0,0049m; HAC: 0,2m
10 cm-Küvetten)

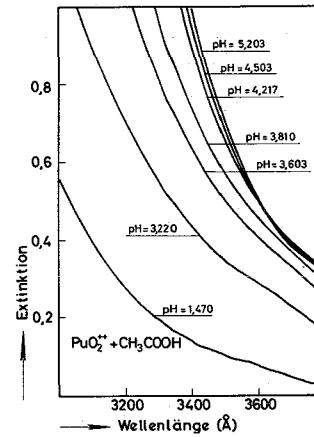


ABBILDUNG 3.2-4

UV-Absorptionsspektren
im System Pu(VI)/Essig-
säure

(Pu(VI): 0,0018m;
HAC: 0,2m
1 cm-Küvetten)

entstehen, da bei einzelnen Wellenlängen die Extinktion mit zunehmendem pH erst ansteigt und dann wieder abfällt, aber die Zahl der Komplexe ist nicht zu erkennen. Im Bereich der UV-Absorptionskante, des Fußteils der Elektronentransferbanden, bewirkt Komplexbildung in der Regel nur noch eine allgemeine Anhebung der Absorptionskurve ohne Änderung ihrer Struktur (Abbildung 3.2-4), woraus sich keine Stabilitätskonstanten berechnen lassen (68EBSB).

Für komplexchemische Untersuchungen eignen sich die auf f→f-Übergängen beruhenden Banden am besten (Tabelle 3.2-2). Sie werden allerdings nicht alle durch Komplexbildung beeinflusst, speziell bei Pu(III) und Pu(V) ließ sich bisher keine geeignete Bande ermitteln, da das Spektrum im sichtbaren Bereich unverändert bleibt.

Bei Th(IV) und Pa(V) gibt es keine derartigen Banden, da diese Ionen keine f-Elektronen aufweisen.

TABELLE 3.2-2 Daten komplexchemisch aktiver Absorptionsbanden der Actinidenionen
(25°C, 1 cm-Küvetten)

Element	Wertigkeitsstufe	Wellenlänge Å	molarer Extinktionsmodul	Halbwertsbreite Å	Medium
U	IV	6486*	56,1	285	HClO ₄ 1m
		10693*	60,4	700	" ₄ 1m
	VI	4145	7,8	≈150	HClO ₄ 0,1m
Np	IV	9601	162	64	HClO ₄ 1m
		7234*	127	≈ 50	" ₄ 1m
	V	9804	392	60	HClO ₄ 0,1m
	VI	12234	45	460	HClO ₄ 1m
Pu	IV	4700	55	140	HClO ₄ 1m
	VI	8306	555	27	HClO ₄ 0,1m
Am	III	5032*	430	23	HClO ₄ 0,1m
	V	5131	45,6	≈ 50	HClO ₄ 1m
		7151	59,3	≈100	" ₄ 1m
	VI	9950	140		HClO ₄ 1m
		6670	70	" ₄ 1m	
Cm	III	3964	55,2		HClO ₄ 1,3m

* Bande, die z.T. mit Nachbarbanden niedrigeren Extinktionsmoduls überlappt.

Abhängigkeit der Extinktionsmoduln in nicht komplexierender Lösung von den Meßparametern

Am meisten Aufmerksamkeit erfordert die Abhängigkeit der Extinktionsmoduln von Schichtdicke und Konzentration (Lambert-Beersches Gesetz) und von der spektralen Auflösung des Meßgerätes. Tabelle 3.2-3 zeigt am Beispiel des Pu(VI), daß der Extinktionsmodul beim selben Ion für einige Wellenlängen unabhängig und für andere abhängig von der Konzentration sein kann. In der Regel ist er für das Bandenmaximum bei ausreichender Auflösung konstant. Häufig hat die Schichtdicke einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß

auf den Absolutwert des im übrigen konzentrationsunabhängigen Extinktionsmoduls; so ist für Np(V) $\epsilon = 392, 385, 375$ in 1 cm-, 2 cm- und 5 cm-Küvetten (69EBWE1).

TABELLE 3.2-3 Extinktionsmoduln des Pu(VI) gemessen mit dem Cary-14-Spektralphotometer

Pu(VI)-konz. mMol/L	0,130	0,259	1,04	2,59	Mittelwert
$\epsilon(8306 \text{ \AA})$	556 \pm 15	567 \pm 13	555 \pm 6	552 \pm 5	555 \pm 5
$\epsilon(3200 \text{ \AA})$	138	150	157	172	-
$\epsilon(2800 \text{ \AA})$	578 \pm 15	614 \pm 10	564 \pm 8	592 \pm 16	580 \pm 16

Schichtdicke 1,000 cm; 25°C; Ionenstärke 1,0 (HClO₄);
Spaltbreite 0,15 mm

Die Temperatur hat bei f \rightarrow f-Banden im Bereich 10 - 50°C fast keinen Einfluß auf die Maximumwellenlänge und nur einen geringen auf den Extinktionsmodul; z.B. ändert sich bei fünfwertigem Neptunium ϵ von 384 auf 396, wenn die Temperatur von 16°C auf 32°C ansteigt (65EB).

Schreibende Spektralphotometer kompensieren die wellenlängenabhängige Empfindlichkeit ihrer Detektoren durch automatische Spaltverstellung. In der Regel ist die Auslegung so, daß sich die Geräteauflösung mit der Spaltbreite ändert. Das hat, wie Abbildung 3.2-5 zeigt, zur Folge, daß der Extinktionsmodul einer "scharfen" Bande von der Spaltbreite abhängt; manchmal läßt sich, da keine genügende Auflösung zu erreichen ist, überhaupt kein "absoluter" Wert angeben. Das gilt für die intensiven Banden des Np(V), Pu(IV), Pu(VI) sowie

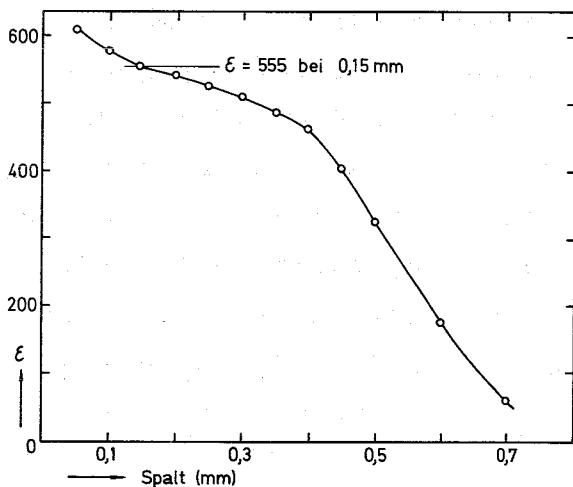


ABBILDUNG 3.2-5

Abhängigkeit des 8306 Å-Extinktionsmoduls von sechswertigem Plutonium von der Spaltbreite des Cary-14-Spektralphotometers ("Spaltfunktion")

Am(III), deren Extinktionsmodul für jeden Gerätetyp extra bestimmt werden muß, und wo man entweder bei konstantem Spalt arbeitet oder die Meßwerte anhand der "Spaltfunktion" umrechnet.

Der isosbestische Punkt

Zeichnet man Absorptionsspektren einer Lösung konstanter Metall- oder Ligandenkonzentration und verschiedenen Komplexbildungsgrades übereinander, so gibt es in der Regel einen (oder mehrere) gemeinsame Schnittpunkte aller oder eines Teils der Kurven; diese nennt man isosbestische Punkte (ein Beispiel ist Abbildung 3.2-1). Ihre Zahl ist gleich oder kleiner der Zahl der Komplexe in den Meßlösungen; kleiner dann, wenn einer der Komplexe kein Licht absorbiert oder wenn zwei Komplexe dasselbe Spektrum haben. Die Bedingung für das Auftreten eines isosbestischen Punktes ist, daß die Konzentrationssumme der zur Lichtabsorption beitragenden Specie konstant ist, d.h. es darf entweder nur das Kation oder der Ligand Ursache der Lichtabsorption sein, und daß bestimmte Beziehungen zwischen den Extinktionsmoduln und den stöchiometrischen Umsatzzahlen eingehalten werden (63ASBW). Enthält das Spektrum mehrere Absorptionsbanden, die durch Komplexbildung beeinflußt werden, so erhält man für jede den oder die isosbestischen Punkte. Die Möglichkeit so ohne weiteres die Zahl der Komplexe zu erkennen, ist der Hauptvorteil der Spektralphotometrie.

Ermittlung der Komplexzusammensetzung

Die meist verwandte und am allgemeinsten anwendbare Methode ist die der kontinuierlichen Variation nach Ostromisslensky und Job, für welche Watkins et al. (62WAJ) den Gültigkeitsbereich mathematisch abgeleitet haben. Sie besteht darin, daß man bei einer geeigneten Wellenlänge die Extinktion mehrerer Lösungen gleicher Konzentrationssumme, jedoch verschiedener Einzelkonzentrationen an Ligand "L" und Zentralion "M" mißt. Geeignet ist eine Wellenlänge, bei welcher der Komplex stärker als seine Komponenten Licht absorbiert. Trägt man die Extinktion gegen $X = \frac{|M|}{(|M| + |L|)}$ auf, so entsteht eine Kurve, die, wenn ein Komplex ML_i vorliegt, bei $X = \frac{1}{1+i}$ einen Extremwert, zumeist ein Maximum, hat. Ein Beispiel dieser Methode ist in Abbildung 3.2-6 wiedergegeben.

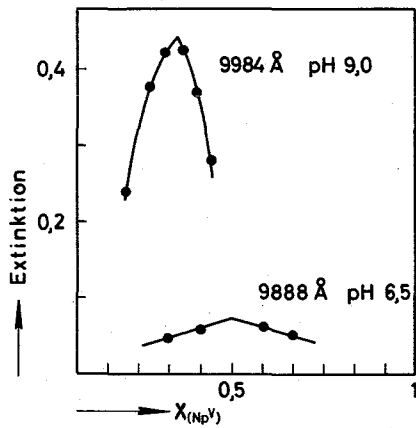


ABBILDUNG 3.2-6

Bestimmung der Zusammensetzung der Komplexe von Np(V) mit 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (H₂OXS) durch kontinuierliche Variation

$$X_{(\text{Np}^{\text{V}})} = [\text{Np}(\text{V})] / [\text{H}_2\text{OXS}] + [\text{Np}(\text{V})]$$

Bei pH 6,5 bzw. 9 tritt ein Maximum bei $X = 0,5$ bzw. $0,33$ auf, das bedeutet, daß Verbindungen mit dem Molverhältnis $\text{Np}(\text{V}):\text{H}_2\text{OXS} = 1:1$ bzw. $1:2$ vorhanden sind. Innerhalb der Meßserie muß der pH-Wert konstant gehalten werden, wenn die Liganden schwache Säuren sind. Das Verfahren ist vor allem auch für Systeme mit nur partieller Komplexbildung geeignet. Sein Prinzip ist nicht auf spektralphotometrische Messungen beschränkt, sondern für fast alle meßbaren Eigenschaften eines Komplexes (Löslichkeit, Leitfähigkeit, Extraktion usw.) anwendbar. Andere Methoden zur Bestimmung der Komplexzusammensetzung sind von Bent (41BEF) und anderen Autoren (59AD, 50HAM, 40MO, 44YOJ, 44BJ) angegeben worden.

Zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten macht man zumeist Messungen bei konstanter Metallionenkonzentration und variierter Ligandenkonzentration oder variiertem pH-Wert. Man kann auch daraus graphisch die Zusammensetzung bestimmen, zumindest die des 1. Komplexes, indem man von der folgendermaßen umgeformten Extinktionsgleichung (3-16) ausgeht:

$$(3-20) \quad \frac{E}{M_0} = \bar{\epsilon} = \epsilon_1 + \frac{\epsilon_m - E/M_0}{L} \cdot \frac{1}{B_1}$$

Trägt man $\bar{\epsilon}$ über $(\epsilon_M - E/M_0)/L$ auf, so entsteht, wenn ein 1:1-Komplex vorliegt, eine Gerade mit Steigung $1/B_1$. Die Tatsache, daß eine Gerade entsteht, ist der Beweis, daß ein 1:1-Komplex vorliegt und daß für L das richtige Anion eingesetzt wurde. Das ist von Bedeutung, wenn der Ligand eine mehrbasige Säure ist und man nicht von vornherein weiß, welche Dissoziationsstufe reagiert.

Zur Klärung dieser Frage wird das Verfahren oft angewandt.

Wenn man aus den Spektren ersehen kann, daß bei einer Wellenlänge nur das Kation stark absorbiert (Bedingung $\epsilon_M > 10 \cdot \epsilon_{\text{Komplex}}$), so trägt man zweckmäßig die Größe $\lg\left(\frac{\epsilon_M}{\epsilon} - 1\right)$ gegen $\lg[L]$ auf, da der $\text{tg } \alpha$ der erhaltenen Kurve gleich dem stöchiometrischen Verhältnis Ligand:Metall in der Komplexverbindung ist.

Wenn man mit Rechenprogrammen auf Datenverarbeitungsmaschinen arbeitet, kann man die Ermittlung der Zusammensetzung mit der Berechnung der Stabilitätskonstanten verbinden.

Berechnung der Stabilitätskonstanten

Eine generelle Regel ist, daß Gleichgewichtsparameter nur von solchen Komplexen erhältlich sind, die mindestens 10% zur Lichtabsorption beitragen bzw. in diesem Anteil vorliegen. Graphische Verfahren zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten aus spektralphotometrischen Messungen sind von Newman und Hume (57NEH), von Bjerrum (44BE), von Yatsimirsky (56YA) und von anderen Autoren (69BU), 41EBB, 52TAV, 64FE) angegeben worden. Bjerrum benutzt die spektralphotometrischen Messungen zur Bestimmung der Werte der Bildungsfunktion " \bar{n} ", aus welcher man die Stabilitätskonstanten berechnet. Die allgemeinste Methode ist die nach Yatsimirsky, wobei aus Gleichung (3-16) geeignete Hilfsfunktionen abgeleitet werden (ähnlich den beim Ionenaustausch angegebenen), aus denen die Konstanten durch Extrapolieren auf den Wert 0 der X-Variablen erhältlich sind. Dabei ist eine vorherige Kenntnis oder Annahme über die Extinktionsmoduln nicht erforderlich. Newton und Baker (57NEB) berechneten die Stabilitätskonstanten des Pu(VI)-Monochlorokomplexes durch Lösen der folgenden Gleichung für eine größere Zahl von Meßwerten:

$$\frac{E}{M_0} - \epsilon_M = \frac{B_1 \cdot [Cl^-]}{1 + B_1 [Cl^-]} \cdot (\epsilon_{PuO_2Cl} - \epsilon_0)$$

Die Extinktionsmoduln des Np(V)-1:1- und -1:2-Oxalates bei drei Meßwellenlängen erhielt man (53GUK) für die Randbedingung konstanter Np(V)-Gesamtkonzentration durch Lösen des Systems der drei simultanen Gleichungen für eine ausreichende Zahl von Messungen

(>6). Mit diesen und der Oxalationenkonzentration ließen sich die Stabilitätskonstanten graphisch ermitteln.

Alle diese Verfahren sind auf einfache Fälle beschränkt, insbesondere darf der Ligand durch die Komplexreaktion nicht merklich verbraucht werden (nur in Zitat 52GUK wird das berücksichtigt), auch ist der Rechenaufwand sehr groß. Eine generelle Lösung des Problems bringt die Verwendung eines Fehlerausgleichsverfahrens, was praktisch jedoch nur mit Hilfe der Datenverarbeitung möglich ist. Man definiert eine Fehlergröße " Δ " und adjustiert die Parameter (Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln) so, daß die Quadratsumme "U" der Fehlergröße ein Minimum wird.

$$(3-21) \quad \Delta = E(\lambda) - M_0 \frac{\epsilon_{(M,\lambda)} + \epsilon_{(ML,\lambda)} \cdot \beta_1 \cdot L \dots}{1 + \beta_1 \cdot L \dots}$$

$$(3-22) \quad U = \sum_{\lambda} \sum_i p_i \cdot \Delta_i^2$$

Die Summierung ist über alle Meßwellenlängen und alle "i" Meßwerte auszuführen. "p" ist das relative Gewicht der einzelnen Messung.

Die eigenen Messungen wurden mit dem Gauss-Programm PHOTO4 (s. Teil V) ausgewertet. Es kann Messungen bei maximal 4 Wellenlängen verarbeiten und bis zu 6 Stabilitätskonstanten ausrechnen. Der Verbrauch an Ligand wird nach Gleichung (3-17) und (3-18) berücksichtigt. Als Daten sind die Meßwerte und Schätzungen aller Parameter erforderlich. Andere Spektralphotometrieprogramme sind in der Literatur beschrieben worden (60RAK, 64COJB, 67RA). Außer den mit PHOTO4 erhaltenen, sind durch Datenverarbeitung von Extinktionsmessungen z.B. folgende Stabilitätskonstanten berechnet worden: Np(V)/U(VI)-Metallionassoziate (61SUHZ), U(IV)-Nitratokomplexe (64KAW) und U(VI)-Hydroxokomplexe.

Die meisten Auswertverfahren für spektralphotometrische Messungen liefern neben den Stabilitätskonstanten auch eine Information über die Zusammensetzung der Komplexe. Sie besteht darin, daß die Rechnung unter Annahme bestimmter Komplexe vernünftige Resultate liefert und bei andern Komplexen nicht. Man bezeichnet den Satz der angenommenen Komplexe oft als das Reaktionsschema, da man sich die Komplexe als in einer Stufenreaktion auseinander entstanden denkt.

Ein Komplex gilt als identifiziert, wenn seine Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln einen vernünftigen Wert haben, die Fehlerquadratsumme ein Minimum erreicht und die Extinktionskurve keine systematischen Abweichungen zu den Meßpunkten aufweist. Der letzte Punkt führt oft zur Auffindung zusätzlicher Komplexe, wenn scheinbar die ersten beiden ein angenommenes Schema schon bestätigt haben (69EBWE).

In Tabelle 3.2-4 ist als Beispiel die Identifikation der Pu(VI)-Acetatokomplexe mittels PHOTO4-Rechnungen aufgeführt.

TABELLE 3.2-4 Auswertung spektralphotometrischer Messungen des Pu(VI)-Essigsäurekomplexeleichgewichtes mit PHOTO4

Reaktionsschema	ML	ML + ML ₂	ML + ML ₂ + ML ₃
β_1	kein Min.	106 ± 10	134 ± 6
β_2	-	6800 ± 620	3098 ± 526
β_3	-	-	102700 ± 21400
Fehlerquadratsumme "U"	>0,05	0,032	0,00090

Nur das Schema mit den drei sukzessiven Komplexen ML₁, ML₂ und ML₃ erfüllt alle Kriterien, es ist daher das "beste" oder richtige (68EBSB).

Werden schwerlösliche Komplexe untersucht, so erhält man in der Regel nur die Konstanten der löslichen Anfangsglieder des Reaktionsschemas. Es ist meist zweckmäßig, die Rechnung unter schrittweisem Weglassen der Punkte weitgehender Komplexbildung zu wiederholen, da diese Extinktionsbeiträge der schwerlöslichen Specie enthalten können. Nur die gegen die Zahl der Meßwerte (in kleinem Bereich!) invarianten Konstanten sind gültig.

Zusammenhang der Bandenverschiebung mit den Komplexeigenschaften

Die Verschiebung der in Tabelle 3.2-2 angeführten Absorptionsbanden in Komplexen beträgt 50 bis 200 cm⁻¹ gleich 0,1 bis 0,5 kcal/Mol; das entspricht 1 bis 10% der Komplexbildungsenthalpie. Alle diese Banden entstehen durch Übergänge innerhalb der f-Schale des Zentralions, gehen also auf wahrscheinlich nicht direkt an der Komplexbildung beteiligte Elektronen zurück; man kann daher keine

einfache Beziehung zwischen Stabilitätskonstante und Verschiebung " Δ " erwarten. Wie aus Abbildung 3.2-7 hervorgeht, steht in der Tat Δ mit der Komplexstabilität in keinem regelmäßigen Zusammenhang. In allen Beispielen hat man Grund auf Durchdringungskomplexe (inner sphere complexes) zu schließen, reine Ionenpaare zeigen entweder keine oder nur eine wenige cm^{-1} betragende Verschiebung, man kann daher ein Δ in der Größe von 50 cm^{-1} und mehr als Hinweis auf einen Durchdringungskomplex ansehen.

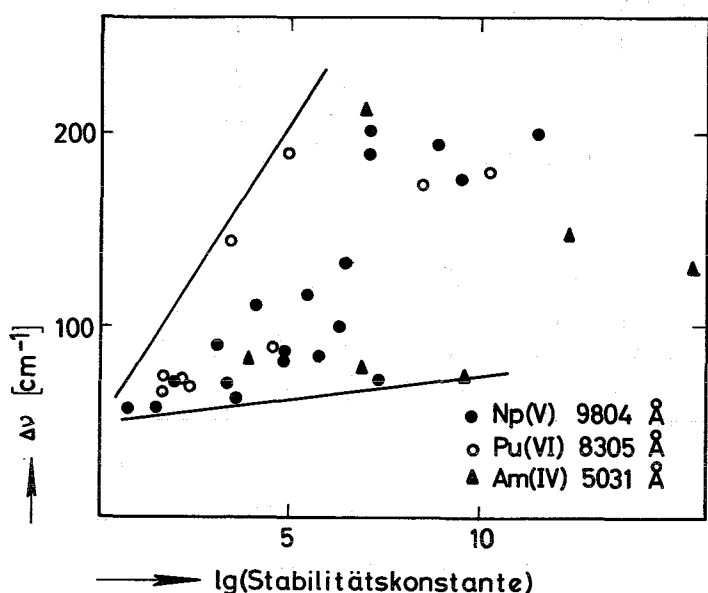


ABBILDUNG 3.2-7

Verschiebung der Actinidenabsorptionsmaxima als Funktion der Komplexstabilität

Liganden: Essigsäure, α -Oxysäuren
 α -Aminosäuren, β -Diketone,
 8-Hydroxychinolin-derivate

Vergleicht man den spektralen Effekt bei gleicher Komplexkoordinationszahl, so zeigt sich z.B. bei zweizähligen Liganden (Abbildung 3.2-8) eine lineare Abhängigkeit von der Stabilitätskonstanten für die Reihe der sukzessiven Komplexe; verschiedene Liganden verhalten sich jedoch verschieden.

Bei gleichem Ligandentyp erhält man einen ungefähr linearen Zusammenhang zwischen Bandenverschiebung und Zahl der verfügbaren Koordinationsstellen des Liganden (Abbildung 3.2-9). Man darf daraus jedoch nicht folgern, daß Δ generell von der Koordinationszahl bestimmt werde, da verschiedene gleichzählige Liganden ganz verschiedenen Einfluß auf das Spektrum haben.

Ein bestimmter Ligand verursacht bei verschiedenen Kationen in erster Näherung die gleiche Verschiebung (Tabelle 3.2-5). Gruppiert man die Liganden in der Reihenfolge steigender Verschiebung, so erhält man die Reihe: $\text{HCl} \approx \text{aliph. Karbonsäuren} \approx \alpha\text{-Oxysäuren} < \text{Pyridinkarbonsäuren} < \text{Aminoessigsäuren} < \text{Aminopolykarbonsäuren} <$

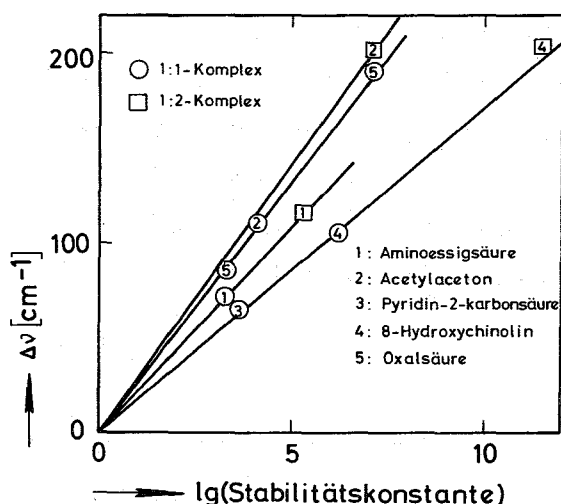


ABBILDUNG 3.2-8

Verschiebung des Np(V)-Absorptionsmaximums bei 9804 Å durch Komplexbildung mit zweizähligen Liganden

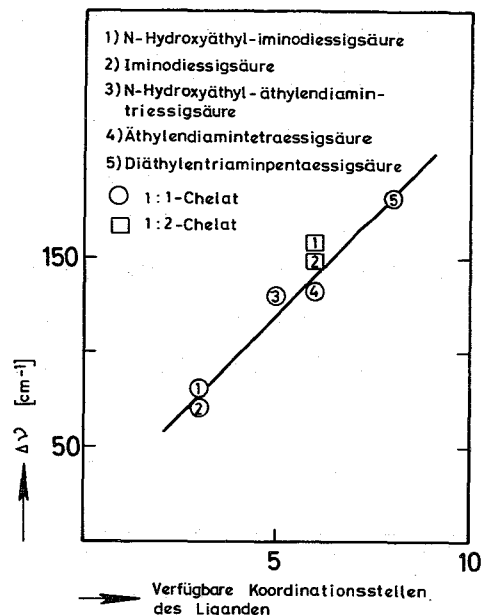


ABBILDUNG 3.2-9

Verschiebung des Am(III)-Absorptionsmaximums bei 5031 Å durch Komplexbildung mit Aminopolycarbonsäuren

8-Hydroxychinolinderivate < β-Diketone. Sie weicht von der bekannten für d-Elemente gültigen spektrochemischen Reihe derart ab, daß alle Liganden die Frequenz gegenüber der Bandenlage beim hydratisierten Kation erniedrigen und daß die Reihenfolge der Liganden anders ist. Maßgebend für die Verschiebung der f→f-Banden scheinen die Donatorwirkung der Donatoratome und die Beweglichkeit ihrer Elektronen zu sein.

TABELLE 3.2-5 Bandenverschiebung durch α-Picolinsäure bei verschiedenen Actinidenionen

Ion		Am(III)	Np(IV)	Np(V)	Pu(VI)
Peakmaximum des freien Kations	Å	5032	9600	9804	8306
	cm ⁻¹	19872	10416	10199	12039
Peakmaximum des 1:1-Komplexes	Å	5053	9671	9859	8372
	cm ⁻¹	19790	10340	10140	11944
Differenz	cm ⁻¹	82	76	63	89
lg β ₁		3,95	≈7	3,59	≈4,5

IV. ZUSAMMENSETZUNG UND EIGENSCHAFTEN VON ACTINIDENKOMPLEXEN MIT ORGANISCHEN LIGANDEN

4.1.1 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit Essigsäure

Übersicht

Wichtigster Verbindungstyp ist der in Form der Na-Salze gut kristallisierende Triacetatokomplex $M^I |MO_2(AC)_3|$ mit $M = U(VI), Np(VI), Pu(VI)$ und $Am(VI)$. In Lösung kennt man die Reihe der sukzessiven Komplexe $MO_2(AC)^+$, $MO_2(AC)_2^0$ und $MO_2(AC)_3^-$, in fester Form auch gemischte Komplexe $UO_2(AC)_2A$ ($A = \text{Phenanthrolin, Triphenylphosphin-oxid}$).

Die Komplexstabilität nimmt von $U(VI)$ nach $Pu(VI)$ ab und ist bei beiden Ionen größer als bei den $Am(III)$ -acetaten.

Nach der röntgenographischen Strukturbestimmung sind die drei Acetatreste symmetrisch auf der Äquatorebene angeordnet und zweizählig gebunden. In gemischten Acetat-Triphenylphosphinkomplexen hat man zweizählige Acetatbrücken festgestellt.

Darstellung

Durch Zusatz von konz. Na-Acetatlösung zu einer schwach sauren oder neutralen Lösung eines sechswertigen Actinids erhält man die schwerlöslichen Komplexsalze $Na |MO_2(AC)_3|$ mit $M = U, Np, Pu, Am$ als kristalline Niederschläge (48MACA, 47HAHM, 51ASSP). Auf diese Weise kann man die sechswertigen Transurane in reiner Form aus Mischungen mit anderen Wertigkeitsstufen abtrennen. Die Salze mit quartären Ammoniumionen als Kation sind ebenfalls mäßig, die mit K^+ oder NH_4^+ dagegen leicht löslich. Einige zweiwertige Metallionen (Mg, Sr, Ba, Ni, Zn) bilden ebenfalls kristallisierte Triacetat-uranate(VI) und auch gemischte Komplexsalze sind bekannt: $M^I |UO_2F(AC)_2|$ (63GOSU).

Die Triacetatosalze haben besondere Beachtung gefunden, da an ihnen erstmals die Sechswertigkeit der Transurane und die Struktur der UO_2 -Ionen nachgewiesen werden konnte. Demgegenüber hat das ebenfalls darstellbare normale Acetat $MO_2(AC)_2$ geringe Bedeutung; bisher ist nur die Uranverbindung $UO_2(AC)_2 \cdot 2H_2O$ näher bekannt. Man kann die Wassermoleküle durch andere neutrale Liganden wie Phenanthrolin oder

Trioktylphosphinoxid ersetzen (68PBGC).

Zwischen den 1:3-Acetatokomplexsalzen und dem normalen Acetat stehen die 1:2,5-Verbindungen mit dem Anion $|(M^{VI}O_2)_2(AC)_5(H_2O)_2|^-$, dessen Thalliumsalz bekannt ist (63GOSU). Von Uran gibt es auch 1:4-Acetatokomplexe.

Nachweis der Komplexe in Lösung

Die Acetatokomplexe des Uranyls, Neptunyls und Plutonyls lassen sich spektralphotometrisch (68EBSB), potentiometrisch (61AR, 68MAPC), konduktometrisch (63GOSU) und durch Ionenaustauschmessungen (66PAKO) nachweisen. Unter diesen Methoden ermöglicht die Spektralphotometrie am übersichtlichsten die Identifizierung der entstandenen Komplexspecies. Man findet für U(VI) und Pu(VI) die Komplexe MO_2AC^+ , $MO_2(AC)_2$ und $MO_2(AC)_3^-$. Einen Eindruck von den im Falle des PuO_2^{++} beobachteten Spektren vermittelt Abbildung 4.1.1-1. Im Gebiet 8300 - 8440 Å

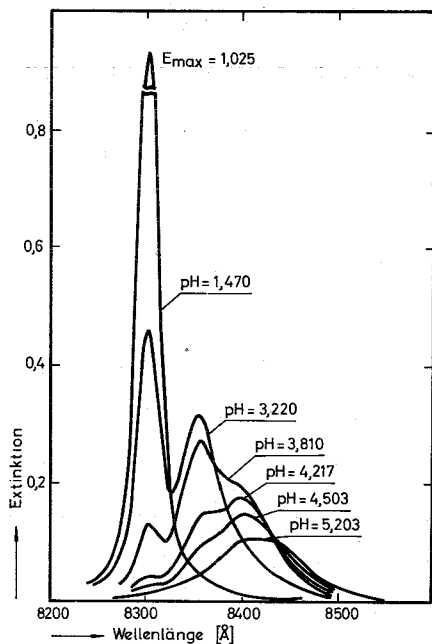


ABBILDUNG 4.1.1-1

Absorptionsspektren einer Lösung von Pu(VI) und Essigsäure

PuO_2^{++}	$\lambda_{max} = 8306 \text{ \AA}$
PuO_2AC^+	$\lambda_{max} = 8356 \text{ \AA}$
$PuO_2(AC)_2$	$\lambda_{max} = 8406 \text{ \AA}$
$PuO_2(AC)_3^-$	$\lambda_{max} = 8440 \text{ \AA}$

tritt für das freie Plutonylion und für jeden der Komplexe eine eigene Absorptionsbande auf, anhand welcher sie identifiziert und quantitativ gemessen wurden. Lösungen von Pu(VI) in wasserfreier Essigsäure sind hellgelb, sie weisen nur ein Absorptionsmaximum bei 8500 Å auf (67AJCL).

Die Struktur der Komplexe in Lösung kann nicht direkt bestimmt werden, es gibt jedoch eine Reihe von Hinweisen für zweizählige Bindung der Acetatanionen, wie sie auch im kristallinen Zustand

vorliegt (Abbildung 4.1.1-2). Dazu gehört, daß man das Acetatanion durch das zweizählige Oxalatanion, durch 1,10-Phenanthrolin oder durch zwei H₂O-Moleküle (63GOSU) ersetzen kann.

Stabilitätskonstanten

Die als verlässlich anzusehenden Stabilitätskonstanten der Actinidenkomplexe mit Essigsäure (HAC), Monochloressigsäure (HMCAC) und β -Chlorpropionsäure (HBCAC) sind in Tabelle 4.1.1-1 zusammengefaßt. Für Uran gibt es mehrere Angaben in der Literatur, die im großen und ganzen übereinstimmen (51AR, 61PAKV, 63FEKO, 66PAKO); z.B. betragen die Grenzwerte für $\lg \beta_1$ 2,38 und 2,70.

In einer älteren Arbeit über Pu(VI) und Np(VI)-acetate werden Konstanten angegeben, die 10- bis 100-mal größer sind als die des Urans (61GEMO). Derartig große Unterschiede zwischen der Komplexstabilität von Uran(VI) und von Transuranen(VI) sind nicht zu erwarten und sonst auch nicht beobachtet worden. Eine gründliche spektralphotometrische Untersuchung führte zu den in Tabelle 4.1.1-1 angeführten Werten, die in vernünftiger Relation zu den Urankonstanten stehen. Neuerdings wurden sie durch potentiometrische Titration bestätigt (68MAPC).

TABELLE 4.1.1-1 Stabilitätskonstanten der Actiniden(VI)-acetatokomplexe ($\mu = 1$, 20°C)

		$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	Lit.
HAC	U(VI)	2,40*	4,43	6,37	67MINU
		2,38	4,36	6,34	51AR
	Np(VI)	2,31	4,23	6,00	15)
	Pu(VI)	2,13*	3,49	5,01	68EBSB
2,05		3,54	4,96	68MAPC	
HMCAC	U(VI)	1,44	2,29	2,80	49AR
	Np(VI)	1,33	2,10	2,78	16)
	Pu(VI)	1,16	1,61	2,00	69CAPM
HBCAC	Np(VI)	1,88	3,30	3,60	16)
	Pu(VI)	1,70	2,95	3,85	14)

*25°C

Entgegen der Erwartung nimmt die Komplexstabilität von Uran(VI) bis Plutonium(VI) ab. Dieses Verhältnis findet man auch bei einigen anderen Liganden und bei der Hydrolyse; in der Regel dann, wenn Komplexe im engeren Sinne (keine Chelate) vorliegen.

IR-Spektren

Nach Jones (55JO) unterscheiden sich die IR-Spektren der Na-Triacetatokomplexe von U(VI), Np(VI), Pu(VI) und Am(VI) kaum voneinander. Die für das Natriumacetat charakteristischen Linien kommen darin nicht vor, woraus geschlossen wird, daß in allen vier Komplexen das Anion $[\text{MO}_2(\text{AC})_3]^-$ vorliegt und nicht ein Doppelsalz $\text{MO}_2(\text{AC})_2 \cdot \text{NaAC}$. Die Wellenzahl der asymmetrischen Yl-Ionenschwingung (Tabelle 4.1.1-2) ist in den Acetatokomplexen um ca. 30 cm^{-1} kleiner als in den Perchloraten. Obwohl ν_a für Np den höchsten Wert hat, nehmen die daraus berechneten Kraftkonstanten von U bis Am regelmäßig ab. Aus den IR-Spektren der Tetraalkylammoniumtriacetaturanate(VI) ist abzulesen, daß alle drei Acetatgruppen in Lösung und in festem Zustand gleichartig an das Zentralatom gebunden sind (67LIKU).

TABELLE 4.1.1-2 IR-Daten von Na-Acetat und den $\text{Na}[\text{MO}_2(\text{AC})_3]^-$ -Komplexen

	ν_a $\text{O}=\text{M}^{++}=\text{O}$ cm^{-1}	ν_s $\text{O}=\text{M}^{++}=\text{O}$ cm^{-1}	Deformationsschwingung der Karboxylgruppe cm^{-1}
Na-Acetat	-	-	1578
$\text{Na}[\text{UO}_2(\text{AC})_3]^-$	931	856	1537
$\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{AC})_3]^-$	934	844	1536
$\text{Na}[\text{PuO}_2(\text{AC})_3]^-$	930	818	1540
$\text{Na}[\text{AmO}_2(\text{AC})_3]^-$	914	749	1541

Kristallstruktur

Die Actiniden(VI)-1:3-Acetatokomplexe kristallisieren kubisch, Raumgruppe $P 2_1 3$ und sind für U bis Am isomorph. Nach Zachariasen (59ZAPE) hat das Uranyltriacetatanion die in Abbildung 4.1.1-2 dargestellte symmetrische Struktur. Darin wirkt das Acetatanion zweizählig, so daß das Actinylzentralion die Komplexkoordinationszahl 6 hat. Bei Zurechnung der beiden Yl-Sauerstoffe ergibt sich für das Uran⁶⁺-Ion die Koordinationszahl 8.

Aus der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten der Na-Triacetatokomplexe

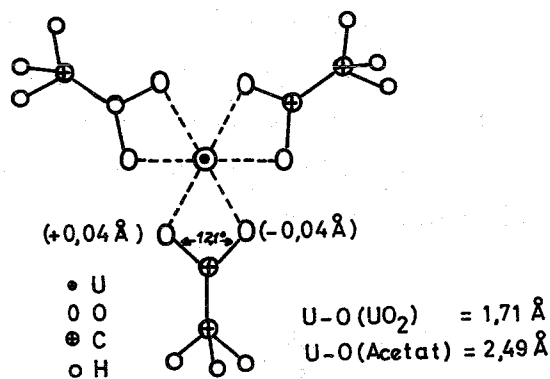


ABBILDUNG 4.1.1-2 Struktur des Uranyl-triacetatoanions

(U: 10,693 Å; Np: 10,697 Å; Pu: 10,670 Å; Am: 10,653 Å (55JO))
 ist zu schließen, daß die Struktur des $Na|UO_2(AC)_3|$ auch bei
 den analogen Transuranverbindungen vorliegt.

Das Triphenylphosphinoxidaddukt des Uranylacetats $|UO_2(AC)_2TPhPO|_2$
 ist dimer mit zweizählig gebundenen Acetatresten, davon zwei in
 Brückenfunktion, und Koordination des Phosphinoxidsauerstoffs, so
 daß das Zentralion Komplexkoordinationszahl 5 hat (68PBGC). Die
 gleiche Struktur hat die analoge Arsinoxidverbindung. Wahrschein-
 lich weisen die meisten Addukte von U(VI)-1:2-Komplexen der For-
 mel $UO_2L_2 \cdot A$ diesen Strukturtyp auf, wenn L ein zweizähliger Ligand
 ist. (A = Adduktligand)

4.1.2 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit α -Oxy- und α -Thiokarbonsäuren

Übersicht

Die bisher nachgewiesenen Verbindungstypen sind in Abbildung 4.1.2-1
 in Form eines Reaktionsschemas zusammengestellt.

Von den einfachen aliphatischen Hydroxysäuren, wie Glykol- und
 Milchsäure, kennt man die sehr gut löslichen 1:2-Verbindungen
 $MO_2L_2 \cdot aq$ und in Lösung 1:3-Chelatanionen $|UO_2L_3|^-$. Hydrophobisie-
 rende Gruppen am Liganden - lange aliphatische Ketten - sowie
 Substituenten höheren Molekulargewichtes - Thiophen- und Furan-
 ring - verringern die Löslichkeit in Wasser und verbessern die

Extrahierbarkeit durch polare organische Lösungsmittel. Mit derartigen Liganden ließen sich 1:3-Komplexsalze $\text{NH}_4[\text{MO}_2\text{L}_3]$, die den Triacetaten verwandt sind, in kristalliner Form erhalten. Bei hohem pH oder geringer Komplexbildnerkonzentration entstehen basische Verbindungen wie der Typ $(\text{MO}_2)_2\text{OH}(\text{L}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, der mit $\text{L} = \text{FCS}^-$ von U(VI), Np(VI) und Pu(VI) bekannt ist.

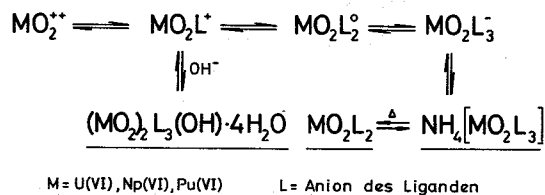


ABBILDUNG 4.1.2-1 Verbindungstypen im System M(VI)/ α -Oxy(Thio)-kohlensäuren (L = Anion des Liganden)

Aufgrund der Stabilitätskonstanten ist anzunehmen, daß es sich bei den α -Hydroxykohlensäureverbindungen um Chelate handelt, während die Thiophen-, Pyran- und Furan-2-karbonate wie die Acetate Komplexe im engeren Sinne sind.

Auffälligerweise ist bei allen in diese Gruppe fallenden Liganden die Uranylverbindung stabiler als die Plutonylverbindung.

Die Hydroxygruppen aliphatischer Kohlensäuren reduzieren die sechswertigen Transurane innerhalb 1 bis 2 Tage nicht, die von aromatischen Kohlensäuren dagegen sehr schnell.

Darstellung der festen Verbindungen

Eine größere Anzahl von Uran(VI)-Hydroxysäurechelaten der allgemeinen Formel $\text{UO}_2\text{L}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde von A. Müller (20M) hergestellt. Sowohl von Uran(VI) als auch von Neptunium(VI) und Plutonium(VI) kennt man die Verbindungen mit Thiophen-2-kohlensäure (HTCS), α -Hydroxycaprylsäure (HAHCYS) und Furan-2-kohlensäure (HFCS) (Tabelle 4.1.2-1), welche eine für die Kristallisation aus wäßriger Phase geeignete mittlere Löslichkeit aufweisen. Ausreichend nachgewiesen sind die Typen:

- A) Salze von 1:3-Komplexsäuren $\text{NH}_4 | \text{UO}_2\text{L}_3 |$
 B) Basische Komplexe $(\text{UO}_2)_2(\text{L})_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 C) 1:2-Komplexe UO_2L_2

Daneben existieren vermutlich noch andere Verbindungen, deren Zusammensetzung jedoch nicht gesichert ist. Von Uran sind außer den in Tabelle 4.1.2-1 angeführten noch eine sehr große Zahl weiterer U(VI)-Hydroxykarbonsäureverbindungen bekannt.

TABELLE 4.1.2-1 Präparativ dargestellte Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit Oxy- und Thiokarbonsäuren (68EBBA, *:68SA)

Thiophen-2-karbonsäure (HTCS)	$\text{UO}_2(\text{TCS})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x = 0, 1)	$\text{NH}_4 \text{UO}_2(\text{TCS})_3 $ $\text{NH}_4 \text{NpO}_2(\text{TCS})_3 $ $\text{NH}_4 \text{PuO}_2(\text{TCS})_3 $	$(\text{UO}_2)_2(\text{TCS})_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Furan-2-karbonsäure (HFCS)	$\text{UO}_2(\text{FCS})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x = 0, 1)	$\text{NH}_4 \text{UO}_2(\text{FCS})_3 $ $\text{NH}_4 \text{NpO}_2(\text{FCS})_3 $ $\text{NH}_4 \text{PuO}_2(\text{FCS})_3 $	$(\text{UO}_2)_2(\text{FCS})_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NpO}_2)_2(\text{FCS})_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $(\text{PuO}_2)_2(\text{FCS})_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
α -Hydroxyca- prylsäure (HAHCYS)	$\text{UO}_2(\text{AHCYS})_2^*$ $\text{PuO}_2(\text{AHCYS})_2^*$		

Setzt man die Actiniden(VI)-salze starker Säuren (Nitrate, Perchlorate) in wässriger Lösung mit dem Na-Salz von HFCS oder HTCS um, so entsteht nicht die 1:2-Verbindung, sondern je nach Konzentration und pH entweder die 1:3- oder die basische 2:3:1-Verbindung. Nach Abbildung 4.1.2-2 gibt es im System U(VI)/HFCS/H₂O bei Anfangsurankonzentrationen von 0,001 bis 0,1 Mol/L nur die beiden letzteren als feste Phase. Die gleichen Verhältnisse liegen bei den Transuranen vor.

Je höher das Ausgangsverhältnis Ligand:M(VI) ist, bei um so höherem pH fällt der 1:3-Komplex noch aus. Oberhalb eines Grenzwertes entsteht der basische Komplex und bei noch geringerer Säurekonzentration nicht genau definierte, stark basische Produkte der ungefähren Zusammensetzung $\text{UO}_2\text{FCS}(\text{OH})$. Günstige Fällungsbedingungen für den 1:2-Komplex wären niederer pH und niederes Verhältnis Ligand:Metallion, Je geringer jedoch die Ligandenkonzentration ist, bei um so höherem pH beginnt die Fällung, z.B. bei HFCS:M(VI) = 1:2 erst bei ca. pH 4. Dann aber sind infolge der Hydrolyse- die im Falle des

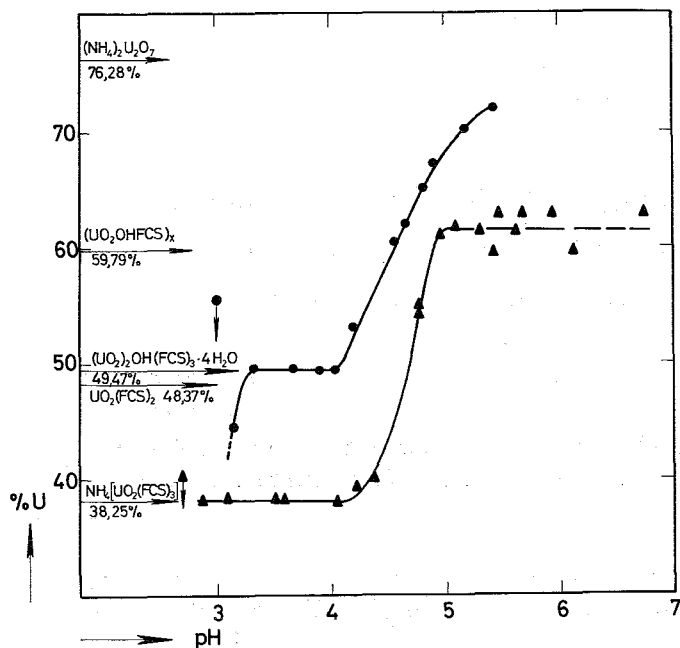


ABBILDUNG 4.1.2-2

Zusammensetzung der U(VI)-Furankarbonate, wenn Kristallisat und Mutterlauge 50 h miteinander ins Gleichgewicht gesetzt werden

- ▲ : U(VI) 0,05m, HFCS 0,8m
- : U(VI) 0,05m, HFCS 0,2m
- : pH der beginnenden Niederschlagsbildung

U(VI) schon bei pH 3,5 etwa 50%ig ist, nur basische Produkte zu erwarten. Die 1:2-Verbindung ist daher zu leicht löslich, um unter den angegebenen Versuchsbedingungen auszufallen. Man kann sie bei Uran in wasserfreier Form durch thermische Zersetzung von $\text{NH}_4[\text{UO}_2\text{L}_3]$ oder als Hydrat durch Reaktion stöchiometrischer Mengen Uranylнитrat und Ligand in Alkohol erhalten.

Thermischer Abbau

Der basische Komplex verliert ab etwa 100°C das Hydratwasser, zurück bleibt die wasserfreie, bis etwa 300°C stabile Verbindung $(\text{UO}_2)_2\text{L}_3(\text{OH})$. Aus den Ammoniumsalzen der 1:3-Komplexe sublimiert bei $200 - 250^\circ\text{C}$ das Ammoniumsalz des Liganden ab, das zurückbleibende $\text{UO}_2(\text{FCS})_2$ bzw. $\text{UO}_2(\text{TCS})_2$ zersetzt sich bei $300 - 350^\circ\text{C}$ zu U_3O_8 (Abbildung 4.1.2-3). Bei beiden Liganden gibt es ein Temperaturintervall von ca. 50°C , in dem die 1:2-Verbindung stabil ist und durch thermische Zersetzung der 1:3-Verbindung im Vakuum (5 - 15 Torr) hergestellt werden kann.

Die Abbaukurve der Ammonium-Transuran(VI)-1:3-komplexsalze weist bei der Stufe der 1:2-Verbindung einen Wendepunkt, jedoch kein Temperaturintervall konstanten Gewichtes auf. Wie für die analogen Pyridinkarbonsäureverbindungen (Abschnitt 4.1.4) nachgewiesen wurde, ist das auf partielle Reduktion des Kations zurückzuführen. Damit ist eine thermische Darstellung der Transuran(VI)-1:2-Komplexe in der bei Uran angewandten Weise nicht möglich.

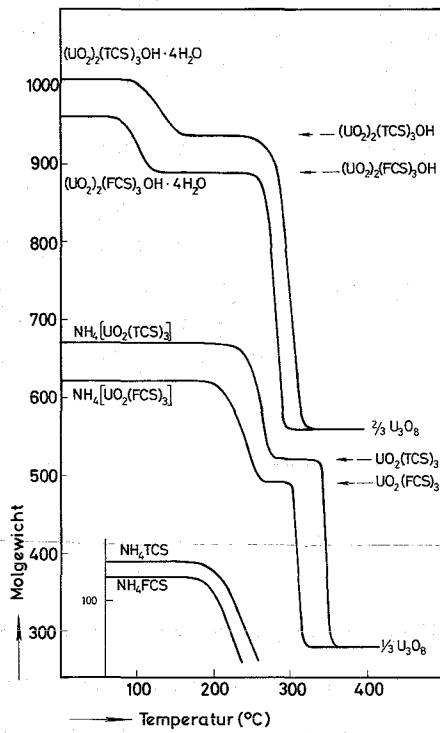


ABBILDUNG 4.1.2-3

Thermogravimetrieurven der Uran(VI)-komplexe von Thiophen- und Furan-2-karbonsäure

TABELLE 4.1.2-2 Temperatur (°C) für 50%igen Gewichtsverlust beim thermischen Abbau der Actiniden(VI)-furan- und -thiophenkarbonate

		U(VI)	Np(VI)	Pu(VI)
$\text{NH}_4\text{MO}_2\text{L}_3 \rightarrow \text{MO}_2\text{L}_2 + \text{NH}_4\text{L}$	HFCS	240°	200°	180°
	HTCS	260°	220°	220°
$\text{MO}_2\text{L}_2 \rightarrow \text{M-Oxid}$	HFCS	310°	290°	230°
	HTCS	350°	370°	390°
$(\text{MO}_2)_2\text{L}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{MO}_2)_2\text{L}_3\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$	HFCS	110°		
	HTCS	130°		

Extraktion

Die Extraktionskurven (Abbildung 4.1.2-4) des U(VI) und Pu(VI) im System HTCS/H₂O/MIBK steigen von pH 2 bis pH 5 an und fallen darüber wieder ab. Wie als Folge der guten Wasserlöslichkeit der Komplexe zu erwarten ist, sind die maximalen Verteilungskoeffizienten nur niedrig. Pu(VI) wird weniger extrahiert als U(VI). Ketone sind bessere Extraktionsmittel als aliphatische Äther und diese bessere als

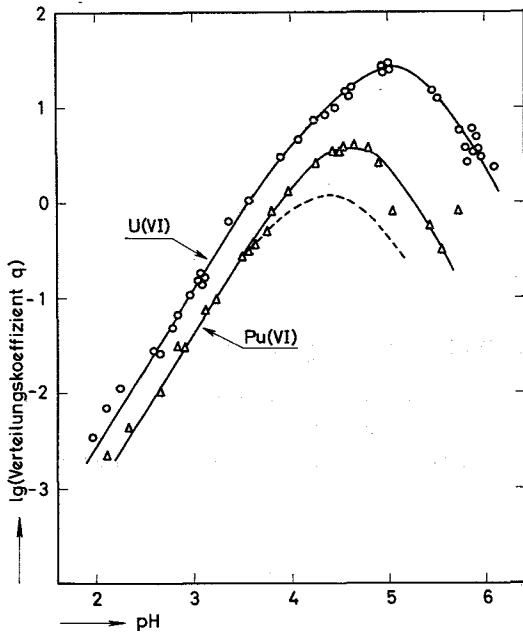


ABBILDUNG 4.1.2-4

Extraktion von U(VI) und Pu(VI) mit Thiophen-2-karbonsäure (org. Phase Methylisobutylketon = 0,1 (H,NH₄ClO₄))

gestr. Kurve: Pu(VI) vor Gleichgewichtseinstellung in der wässr. Phase - zum Teil reduziert

ausgez. Kurve: Pu(VI) vor Gleichgewichtseinstellung in der org. Phase

Halogenkohlenwasserstoffe; die höchsten Verteilungskoeffizienten erhält man mit Fünfringheterozyklen (Tabelle 4.1.2-3). Die Thiophenkarbonate werden etwa 10mal besser als die Furankarbonat extrahiert. Eine Berechnung von einwandfreien Stabilitätskonstanten aus den Extraktionsdaten gelang nicht. Testrechnungen mit einem Extraktionsrechenprogramm führen zu der Schlußfolgerung, daß nebeneinander Komplexe und polynukleare Hydroxyde vorliegen.

TABELLE 4.1.2-3 pH-Werte für 10%ige Extraktion von U(VI) mit 0,1m HTCS in verschiedenen Lösungsmitteln (69EBBA)

Lösungsmittel	pH	Lösungsmittel	pH
Diisobutylketon	3,10	Methyl-tetrahydrofuran	2,25
Di-n-butyläther	3,52	Methyl-isobutylketon	2,92
Chloroform	3,72		

Nachweis der Komplexe in Lösung

Spektralphotometrisch findet man beim System Pu(VI)/HFCS Komplexbanden bei 8351 und 8400 Å (Abbildung 4.1.2-5), welche den Verbindungen PuO₂FCS⁺ und PuO₂(FCS)₂ angehören. Bis pH ≈ 4,5 ist die Bande des PuO₂(OH)⁺ bei ca. 8470 Å nicht zu sehen, somit wird bis zu diesem pH die Hydrolyse durch Komplexierung verhindert. Der 1:3-Komplex war spektralphotometrisch auch bei Anwenden hoher Ligandenkonzentrationen (bis 0,2m) nicht zu erkennen. Die gleichen

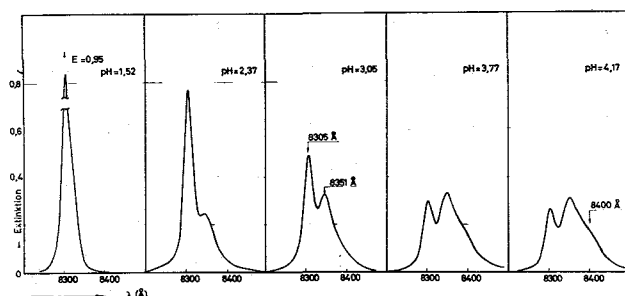


ABBILDUNG 4.1.2-5 Absorptionsspektren im System $\text{PuO}_2^{++}/\text{HFCS}/\text{H}_2\text{O}$

Befunde erhält man bei den andern einbasigen α -Oxy- und α -Thio-karbonsäuren. Die Wellenlängen der Komplexbanden sind nur wenig vom Liganden abhängig (Tabelle 4.1.2-4).

TABELLE 4.1.2-4 Maximumswellenlängen der Pu(VI)-Komplexe von α -Oxykarbonsäuren und α -Thiokarbonsäuren (bezogen auf 8306 Å für freies Plutonyl!)

	Å 1:1-Komplex	Å 1:2-Komplex
Glykolsäure	8352	8395
Milchsäure	8355	-
α -Hydroxybuttersäure	8354	-
α -Hydroxyvaleriansäure	8356	8397
α -Hydroxycaprinsäure	8357	≈8410
Dihydropyran- α -karbonsäure	8356	-
Tetrahydropyran- α -karbonsäure	8360	-
Thiophen- α -karbonsäure	8356	≈8412
Furan- α -karbonsäure	8351	≈8400

Bei Uran(VI) ändert sich das Spektrum ebenfalls durch Komplexbildung mit HFCS, HTCS usw., jedoch läßt sich daraus nicht unmittelbar auf die Zusammensetzung schließen. Die einwandfreisten Resultate liefert die potentiometrische Titration nach Ahrland (53AR). Wertet man die aus den Meßwerten berechnete Bildungsfunktion \bar{n} wie in Abbildung 4.1.2-6 graphisch aus, so entsteht bei 1:1-Komplexen eine Horizon-

tale, bei gleichzeitigem Vorliegen von 1:1- und 1:2-Komplexen eine ansteigende Gerade und bei Anwesenheit noch höherer Komplexe eine nach oben gekrümmte Kurve. Im System U(VI)/HFCS bzw. U(VI)/HTCS sind demzufolge 1:1- und 1:2-Komplexe vorhanden, bei Glykol- und Milchsäure wurden so auch die 1:3-Komplexe identifiziert. Polymere Species, wie sie von Uran(VI) z.B. bei Zitronensäure und Weinsäure bekannt sind (54FEHN, 64RAMA, 65RAMA), entstehen unterhalb pH 4 mit einbasigen Oxy- und Thiokarbonsäuren nicht (68EBSA, 69EBBA).

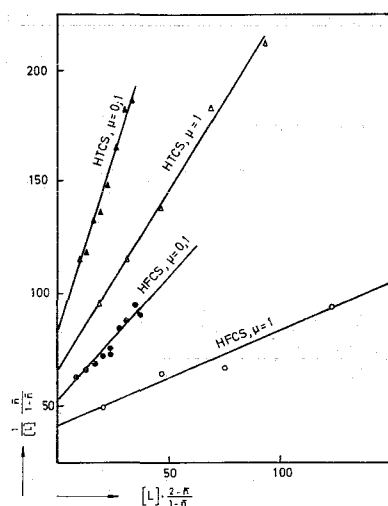


ABBILDUNG 4.1.2-6

Graphische Auswertung der potentiometrischen Titration des Uranyls in Gegenwart von Thiophen- α -karbonsäure (HTCS) und Furan- α -karbonsäure (HFCS)

Stabilitätskonstanten und Konstitution

Besondere Aufmerksamkeit bei der Bestimmung von Stabilitätskonstanten der U(VI)- und Pu(VI)-Oxykarbonsäurekomplexe erfordert das Vermeiden einer Hydrolysenreaktion der Metallionen. Bei Pu(VI) ist sie spektralphotometrisch leicht zu erkennen, da Komplex und Hydrolysat gut unterscheidbare Absorptionsbanden aufweisen (67BA), anhand welcher man die hydrolysefreien Meßpunkte für die Berechnung auswählen kann. Im Falle des Urans, das keine geeignete Absorptionsbande hat, muß man entweder die Hydrolyse durch hohe Komplexbildnerkonzentrationen unterdrücken und dafür eine mangelhaft konstante Ionenstärke in Kauf nehmen oder sie mit Hilfe der bekannten Hydrolysekonstanten rechnerisch berücksichtigen. Mit den meisten α -Oxy- und α -Thiosäuren (sowie mit Essigsäure) ergibt Uran stabilere Komplexe als Pu, bei längeren aliphatischen Ketten (hydrophobe Reste) im Liganden ist das Verhältnis umgekehrt (Tabelle 4.1.2-5).

TABELLE 4.1.2-5 Stabilitätskonstanten von Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit Oxy- und Thio-karbonsäuren(25°C)

Ligand	μ	U		Pu		Lit.
		lg β_1	lg β_2	lg β_1	lg β_2	
Glykolsäure	0,1	2,57		2,43	3,82	68EBSA
	1*	2,42	3,96			53AR
	1***			2,17	3,45	14
Milchsäure	0,1	2,67		2,84	4,08	68SA
	1**	2,43	4,50			67MINU
α -Hydroxybuttersäure	0,1	2,72		2,98	4,54	68SA
α -Hydroxyvaleriansäure	0,1	2,80		2,92	4,42	68SA
α -Hydroxycaprinsäure	0,1	2,90		3,05	4,56	68SA
Furan-2-karbonsäure	0,1	1,72	3,05	1,41	2,87	69EBBA
	1	1,61	2,63	1,24	2,33	69EBBA
Thiophen-2-karbonsäure	0,1	1,91	3,50	1,70	2,95	69EBBA
	1	1,82	3,20	1,57	2,69	69EBBA
Tetrahydropyran- α -karbons.	0,1			1,81		66EBSA
Dihydropyran- α -karbons.	0,1			1,83		66EBSA

*lg β_3 = 5,2 **lg β_3 = 6,36 ***20°C, lg β_3 = 4,27

Die in diesem Abschnitt behandelten Liganden enthalten jeweils eine Karboxylgruppe und in α -Stellung einen Substituenten, der als Elektronendonator wirken kann; es sind somit chelatbildungs-fähige Liganden. Anhand der Regel, daß der Logarithmus der Stabi-litätskonstanten der Chelate verschiedener Liganden bei gleichem Bauprinzip und gleicher Bindungsart eine lineare Funktion des pK-Wertes ist, läßt sich ableiten, wo Chelate und wo Komplexe vor-liegen. Nach Abbildung 4.1.2-7 liegen die lg β_1 für HFCS und HTCS auf der durch Monochloressigsäure (49AR), Essigsäure und Propion-säure (67MINU) bestimmten Geraden, während die lg β_1 von Glykol-säure und allen anderen α -Hydroxysäuren deutlich darüber liegen. Unsubstituierte Karbonsäuren und Halogenkarbonsäuren bilden nur Komplexe im engeren Sinn, daher sind auch die auf derselben Gera-den liegenden Oxo- und Thiokarbonate Komplexe. Die größere Stabi-lität der α -Hydroxykarbonate kann nur einer zusätzlichen Koordina-tionsbindung entstammen, sie sind Chelate. Das ist von Larsson (65LA) im Falle des UO_2 -1:1-Glykolates und von Kharitonov (64KAAL) für Uranyl-tartrat aus dem IR-Spektrum nachgewiesen worden. Gene-rell ergeben einzähnige und in α -Stellung ätherartig substituierte

Karbonsäuren nur Komplexe, α -Hydroxykarbonsäuren dagegen Chelate.

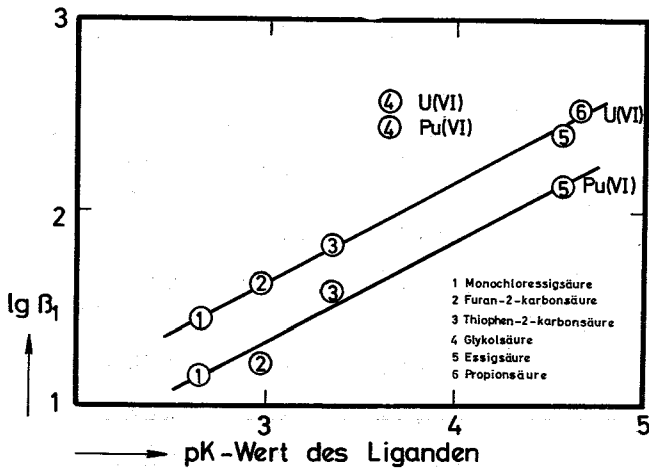


ABBILDUNG 4.1.2-7

Zusammenhang von Stabilitätskonstante und Ligandendissoziationskonstante

4.1.3 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit Aminokarbonsäuren

Übersicht

Die wichtigsten Verbindungstypen im System Uran(VI)/Aminokarbonsäuren sind in Abbildung 4.1.3-1 aufgeführt. Man hat zahlreiche Komplexe und Chelate mit 0,5 und ein Molekül Ligand pro Zentralatom dargestellt, aber nur wenige höhere Chelate z.B. das Uranyl-di-anthranilat und -asparaginat (60CO). Drei- und mehrzählige Liganden bilden auch wohldefinierte basische Chelate. Nach unbestätigten Angaben von T. Lai et al. soll es auch die Typen $UO_2(HL)_2$, UO_2L_3 und $UO_2L_2(OH)$ geben (63LALH, 61LACC).

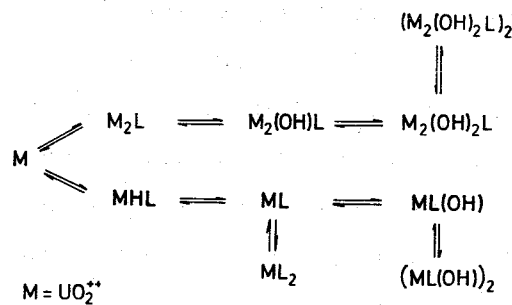


ABBILDUNG 4.1.3-1 Bildungsschema der Uran(VI)-Aminopolyessigsäurechelate (koordinativ gebundene Wassermoleküle sind nicht angeführt)

Über die Reaktion der Aminokarbonsäuren mit sechswertigen Transuranen gibt es nur wenige Informationen; fast alle reduzieren diese Zentralionen schnell zu niedrigeren Wertigkeitsstufen. Die bisher bekannten Plutonylverbindungen sind analog den Uranylverbindungen zusammengesetzt und weisen eine etwas größere Stabilitätskonstante auf.

Die Chelatstabilität der Metall(VI)-dioxokationverbindungen mit vielzähligen Liganden ist deutlich geringer als bei normalen zweifach positiven Kationen (z.B. Mn^{++}). Vermutlich können die VI-Ionen infolge der Raumerstreckung ihrer Sauerstoffe nur drei bis vier koordinative Bindungen zu einem Liganden ausüben, sie füllen die Koordinationssphäre in diesen Komplexen durch Bindung von Wasser auf und die restlichen koordinationsfähigen Gruppen des Liganden sind ungebunden.

Die Reaktion sechswertiger Transurane mit Aminopolykarbonsäuren

Foreman und Smith schlossen 1957 aus spektralphotometrischen Versuchen, daß Pu(VI) mit H_4ADTE ein 1:1-Chelat der Formel $(PuO_2ADTE)^{2-}$ bilde, dessen Stabilitätskonstante den Wert $\lg \beta = 16,4$ haben sollte (57FOSI). Später zeigten Kabanova et al. (60KADP), daß H_4ADTE sechswertiges Plutonium schnell zu fünfwertigem reduziert. Das ist auch an den von Foreman und Smith abgebildeten Absorptionsspektren direkt zu sehen; die dem Pu(VI)-Chelat zugeschriebene Bande bei 5690 \AA gehört eindeutig dem Pu(V) an. Ein weiteres Indiz für das Nichtzutreffen ihrer Schlußfolgerungen ist, daß die für das Plutonyl(VI)-ADTE-Chelat angegebene Stabilitätskonstante viel zu hoch ist ($\lg \beta_1 = 16$), sie müßte ähnlich wie bei Uran(VI) etwa $\lg \beta_1 = 12$ betragen.

Das bedeutet jedoch nicht, daß sechswertiges Pu keine Chelate mit H_4ADTE bildet, sondern nur, daß bei der Reaktion das Pu(VI) schnell reduziert wird, wie es auch bei Np(VI) und Am(VI) der Fall ist. Intermediär entstehen doch Chelate wie sich spektralphotometrisch zeigen ließ (68EBME). Im Spektrum einer Pu(VI)/N-Hydroxyäthyliminodiessigsäurelösung tritt neben der bekannten 8306 \AA -Bande des hydratisierten Plutonyls eine Chelatbande bei 8426 \AA auf (Abbildung 4.1.3-2), die bei unkomplexem Plutonyl und im Spektrum anderer Wertigkeitsstufen nicht vorkommt. Die Intensität beider Banden nimmt schnell ab, ohne daß sich ihr Intensitätsverhältnis merklich ändert.

Demzufolge beeinflusst die Reduktion das Konzentrationsverhältnis Komplex:freies Plutonyl nicht oder nur wenig, und man kann die Stabilitätskonstante berechnen.

Dazu wird die Extinktion bei 9806 Å und 9426 Å als Funktion der Reaktionszeit " τ_R " aufgetragen und auf $\tau_R = 0$ zurückextrapoliert. Oberhalb pH 2,5 ist die Reduktionsgeschwindigkeit zu groß, um für die Extrapolation geeignete Messungen ausführen zu können. Die Zusammensetzung und die Stabilitätskonstanten wurden aus den extrapolierten Extinktionen mit dem Rechenprogramm PHOTO4 ermittelt (s. Teil V). Es gibt 1:1-Normal- und Hydrogenchelate (Tabelle 4.1.3-1); die oberhalb pH 5 zu erwartenden Komplexhydroxyde sind infolge der Reduktion nicht zu beobachten. Die zur Zeit bekannten Plutonylamino-polykarbonate haben die gleiche Zusammensetzung wie die entsprechenden Uranylchelate und sind etwas stabiler.

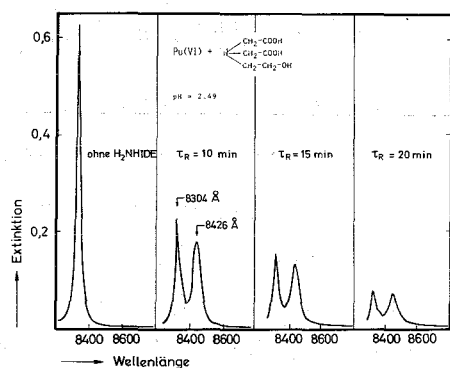


ABBILDUNG 4.1.3-2

Absorptionsspektren des Systems Pu(VI)/N-Hydroxyäthyl-iminodiessigsäure bei pH 2,5 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit τ_R

$$|Pu(VI)|_0 = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$|H_2NHIDE| = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$25^\circ C; \mu = 0,1$$

Analoge Untersuchungen wie bei Pu(VI) sind bei Np(VI) und Am(VI) nicht möglich, da hier die Reduktion zu schnell verläuft.

TABELLE 4.1.3-1 Spektralphotometrisch untersuchte Plutonyl(VI)-aminopolyessigsäurechelate (68EBME)

Ligand	Verbindung	λ_{max}	$\lg \beta$
N-Hydroxyäthyliminodiessigsäure (H_2NHIDE)	$PuO_2(NHIDE)^0$	8426 Å	8,48 \pm 0,09
Nitrilotriessigsäure (H_3NTE)	$H PuO_2NTE ^0$		2,8 \pm 0,1
	PuO_2NTE^-	8431 Å	10,3 \pm 0,15

In fester Form dargestellte Uran(VI)-aminokarbonate

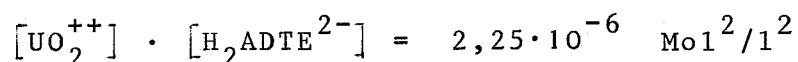
Die ersten Aminopolykarbonate des sechswertigen Urans hat H. Brintzinger 1942 hergestellt, indem er Uranyl nitrat und Äthylendiamintetraessigsäure bzw. Nitrilotriessigsäure in kochender wäßriger Lösung (ca. 0,001m) miteinander umsetzte. Ohne daß die bei der Reaktion frei werdende Mineralsäure neutralisiert werden muß, fallen beim Abkühlen die nur mäßig löslichen, gelben Hydrate der 1:1-Verbindungen aus. Die Verbindungen der zwei- und dreibasigen Aminopolyessigsäuren kristallisieren langsam, wenn stöchiometrische Mengen Uranyl nitrat und Ligandendinatriumsalz in 0,01 - 0,1 m Lösung zusammengegeben werden.

In Tabelle 4.1.3-2 sind die bisher in fester Form bekannten Uran(VI)-aminokarbonate zusammengestellt. Das stöchiometrische Verhältnis Uran:Ligand ist 2:1 oder 1:1, ligandenreichere Chelate konnten nicht beobachtet werden. Darin liegt eine Besonderheit der Metalldioxykationen, da "normale" Kationen wie Am(III) mit den zwei- und dreibasigen Aminopolyessigsäuren auch 1:2-Chelate bilden.

Alle kristallisierten 1:1-Chelate enthalten 1 Hydratwasser pro Molekül, wenn man sie bei Zimmertemperatur im Vakuum über P_2O_5 trocknet.

Die dissoziierbaren Wasserstoffatome der Verbindungen $H_{N-2} | UO_2 L(H_2O) |$ (Ligand $H_N L$) können zum Teil durch einwertige Kationen ersetzt werden, wobei z.B. das Salz $NaH | UO_2 ADTE(H_2O) |$ entsteht. Neutrale Chelatsalze des Typs $Na_{N-2} | UO_2 L \cdot aq |$ sind bisher nicht in Substanz hergestellt worden; man hat jedoch die zugehörigen Anionen in Lösung nachweisen können.

Hinsichtlich der Löslichkeit lassen sich zwei Gruppen von Uranaminopolyacetaten unterscheiden: Verbindungen mit Hydroxyäthylgruppen, die leicht löslich und Verbindungen ohne diese, die schwer löslich ($< 10^{-3}$ Mol/L) sind. Das Löslichkeitsprodukt von $H_2 | UO_2 ADTE |$ beträgt bei 25°C (59KSYN):



Von anderen Aminokarbonsäuretypen kennt man anscheinend nur die beiden 1:2-Verbindungen mit Anthranil- und Asparaginsäure (12MAAL).

TABELLE 4.1.3-2 In fester Form dargestellte Verbindungen der Aminopolykarbonsäuren mit sechswertigem Uran

Ligand	Zusammensetzung	Lit.
Iminodiessigsäure (H ₂ IDE)	UO ₂ IDE(H ₂ O)	69EB
N-Methyliminodiessigsäure (H ₂ MIDE)	UO ₂ MIDE(H ₂ O)	69EB
N-Hydroxyäthyliminodiessigsäure (H ₂ NHIDE)	UO ₂ NHIDE · aq	69EB
Nitrilotriessigsäure (H ₃ NTE)	H UO ₂ NTE · 5H ₂ O	42BIHE
	H UO ₂ NTE(H ₂ O)	69EB
N-Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure (H ₃ NHADTE)	H UO ₂ NHADTE(H ₂ O)	69EB
Äthylendiamintetraessigsäure (H ₄ ADTE)	H ₂ UO ₂ ADTE(H ₂ O)	42BIHE 1
	(UO ₂ · 2H ₂ O) ₂ ADTE	64BAKI
Diaminocyclohexantetraessigsäure (H ₄ DCTE)	H ₂ UO ₂ DCTE(H ₂ O)	69EB
Äthylenglykol-bis-(2-aminoäthyl-äther)-tetraessigsäure (H ₄ AGTE)	NaH UO ₂ AGTE(H ₂ O)	65SISI
	(UO ₂ H ₂ O) ₂ AGTE	65SISI

Thermischer Abbau

Alle bisher untersuchten Uranylaminopolykarbonate geben das gebundene Wasser bei 120-150°C ab (69EB). Der Beginn und der Verlauf der weiteren Zersetzung ist von der Art des Liganden abhängig (Abbildung 4.1.3-3). Am beständigsten gegen Hitzeeinwirkung sind die Verbindungen mit Imino- und Methyliminodiessigsäure, deren Zersetzungstemperatur bei 350°C liegt. Das Nitrilotriacetat zersetzt sich bei ca. 250°C, eine freie Karboxylgruppe erniedrigt somit die Temperatur des Reaktionsbeginns. Liganden mit zwei Stickstoffatomen verursachen eine mehrstufige, schon bei 200°C beginnende Chelatpyrolyse.

Uran(VI)-Aminokarbonsäurekomplexe in Lösung

Durch potentiometrische, absorptionspektrometrische, polarographische und konduktometrische Untersuchungen wurden die in Tabelle 4.1.3-3 aufgeführten Verbindungstypen identifiziert und in den mei-

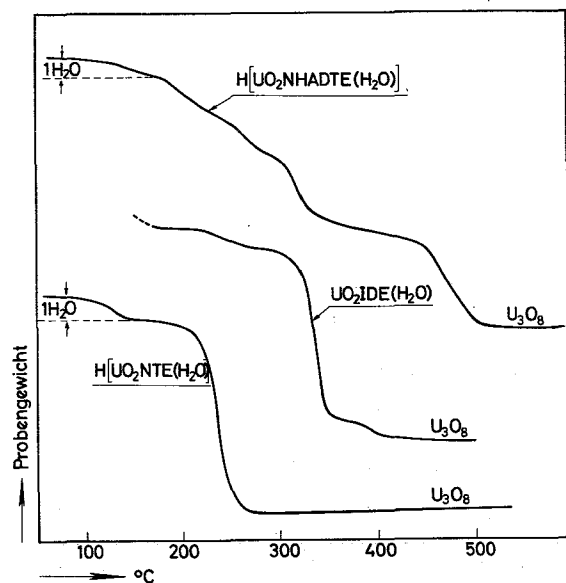


ABBILDUNG 4.1.3-3

Thermogravimetrie kurven von Uran(VI)-aminopolykarbonaten

sten Fällen durch ihre Stabilitätskonstante charakterisiert. Bei Äthylendiamintetraessigsäure kennt man alle angeführten Species mit 2:1- und 1:1-Stöchiometrie (64BAKI, 68SISI). Die Typen $UO_2(HL)_2$ und UO_2L_3 postulierten Lai et al. (61LACC, 63LALA, 67LACE1) aufgrund der Abhängigkeit des polarographischen Diffusionsstromes vom pH und von der Ligandenkonzentration. Da die Meßergebnisse auch andere Deutungen zulassen und mehrere Arbeitsgruppen zu anderen Resultaten kamen (64RAMA, 61POGA, 63FEKO), bedürfen diese Angaben noch der Bestätigung.

TABELLE 4.1.3-3 Verbindungstypen im System Uran(VI)/Aminokarbonsäuren

(Formeln ohne Ladungszeichen und koordinativ gebundenes Wasser)

Metallion:Ligand	Hydrogenchelate	"Normale"Chelate	Chelathydroxyde
2:1-Monomere	-	$(UO_2)_2L$	$(UO_2)_2L(OH)$ $(UO_2)_2L(OH)_2$
2:1-Dimere	-		$(UO_2)_4L_2(OH)_2$
1:1-Monomere	UO_2HL	UO_2L	$UO_2L(OH)$
1:1-Dimere	-	$(UO_2)_2L_2$	$(UO_2)_2L_2(OH)_2$
1:2-Monomere ¹⁾	$UO_2(HL)_2$	UO_2L_2	$UO_2L_2(OH)$
1:3-Monomere ¹⁾	-	UO_2L_3	-

1) nur Glyzin, Glutaminsäure und Iminodiessigsäure-hydrogenkomplexe

In Lösungen, die gleichzeitig Essigsäure und Nitrilotriessigsäure enthalten, soll es nach Lai et al. den gemischten Komplex $UO_2(NTE)(AC)^{2-}$ geben (67LACE).

Stabilitätskonstanten der Uran-aminokarbonate

Die Gleichgewichtskonstanten der Chelate und Chelathydroxyde sind in den Tabellen 4.1.3-4 und 4.1.3-5 zusammengestellt. Einige nicht aufgeführte Angaben, wie der Wert $\lg \beta_1 = 15,2$ für U(VI)-Äthylen-diamintetraacetat weichen erheblich von den andern ab (60KOKO, 59KYSN) und sind vermutlich falsch. Spektralphotometrisch bestimmte Daten (64BAKI, 60KOKO, 67BARA, 61POGA) müssen als unsicher gelten, da der Wert häufig von der Meßwellenlänge abhängt, z.B. beträgt $\lg \beta_{21}$ für $(UO_2)_2ADTE$ berechnet aus demselben Experiment gemessen bei 200 nm 17,85 und gemessen bei 310 nm 17,69.

Wahrscheinlich falsch sind die β_1 für Uran(VI)-glycinat und -alanylat, da sie wesentlich über der als korrekt anzusehenden Stabilitätskonstanten von Uran(VI)-iminodiacetat liegen.

TABELLE 4.1.3-4 Hydrolyse- und Dimerisierungskonstanten von Uran(VI)-Aminopolykarbonsäurechelaten

Ligand	Verbindung		\lg Stabilitäts- konstante	μ	$^{\circ}C$	Lit.
N-Hydroxyäthyl- iminodiessig- säure	$UO_2L(OH)$	β_{OH}	-5,92	0,1	25	64RAMA1
	$(UO_2L(OH))_2$	β_D	3,50	0,1	25	64RAMA1
Äthylendiamin- tetraessig- säure	$UO_2L(OH)$	β_{OH}	-6,33	1	25	68SISI
	$(UO_2L(H_2O))_2$	β_D	3,27	1	25	68SISI
	$(UO_2)_2L(OH)_2$	β_{2OH}	-11,08	0,15	25	64BAKI
N-Hydroxyäthyl- äthylendiamin- triessigsäure	$(UO_2)_2L(OH)_2$	β_{2OH}	-9,88	0,2	25	67BARA
Äthylenglykol- bis-(2-amino- äthyläther)- tetraessigsäure	$(UO_2)_2L(OH)$	β_{OH}	-5,21	0,1	25	65SISI
	$(UO_2)_2L(OH)_2$	β_{2OH}	-11,34	0,1	25	65SISI
			-10,26	0,2	25	67BARA

TABELLE 4.1.3-5 Stabilitätskonstanten von Uranyl(VI)-
Aminosäurechelaten (25°C, *30°C)

Ligand		lg Stabilitäts- konstante	μ	Lit.
Aminoessigsäure	β_H	1,43	0,4	58LIDW
	β_1	10,1 ?	0,3	61POGA
Alanin	β_1	10,1 ?	0,3	61POGA
Serin	β_H	0,87	0,45	57LWLW
Asparaginsäure	β_H	2,61	0,2	63FEKO
Glutaminsäure	β_H	2,66	0,2	63FEKO
Iminodiessigsäure (H ₂ IDE)	β_{H2}	3,92*	0,15	67LACE
	β_1	8,93	0,1	64RAMA I
N-Hydroxyäthylimino- diessigsäure (H ₂ NHIDE)	β_1	8,32	0,1	64RAMA I
Nitrilotriessigsäure (H ₃ NTE)	β_1	9,56	0,1	61SAPA
N-Hydroxyäthyl-äthylendiamin- triessigsäure (H ₃ NHADTE)	β_H	6,33	0,2	67BARA
	β_1	10,93	0,2	67BARA
	$\beta_{2,1}$	16,70	0,2	67BARA
Äthylendiamintetraessigsäure (H ₄ ADTE)	β_H	7,80	0,15	64BAKI
		7,40	0,1	68SISI
		7,32	0,1	61SAPA
	β_1	11,92	0,15	64BAKI
		11,2	1,0	68SISI
	$\beta_{2,1}$	17,87	0,1	68SISI
		17,85	0,15	64BAKI
1,3-Diaminopropantetraessig- säure (H ₄ DPTE)	β_H	8,94	0,1	68SISI
1,6-Diaminohexantetraessig- säure (H ₄ DHTE)	β_H	9,96	0,1	68SISI*
Trans-1,2-Diaminocyclohexan- tetraessigsäure (H ₄ DCTE)	β_H	5,27	0,1	61SAPA
Äthylenglykol-bis-(2-amino- äthyläther)-tetraessigsäure (H ₄ AGTE)	β_H	9,84	0,2	67BARA
		9,14	0,1	65SISI
	β_1	12,78	0,1	65SISI
		12,65	0,2	67BARA
	$\beta_{2,1}$	19,03	0,2	67BARA
		17,66	0,1	65SISI

*siehe auch: J.J.R.F. Silva, M.L.S. Simoes
J.Inorg.Nucl.Chem. 32,1313 (1970)
N-Methyliminodiessigsäure, Äthylendiamindiessigsäure

Konstitution der Actiniden(VI)-aminopolykarbonate

Den Hydrogenkomplexen der einfachen Aminosäuren (Glycin, Glutaminsäure usw.) wird aufgrund der Stabilitätskonstanten eine Bindung der Karboxylgruppe an das Zentralatom zugeschrieben; das Wasserstoffion sitzt am Aminstickstoff und blockiert diesen. Für den H_3NTE -Hydrogenkomplex ($\lg \beta_1 = 2,8$) ist eine Bindung von zwei Karboxylgruppen anzunehmen, da seine Stabilitätskonstante der des Bernsteinsäurechelates gleicht ($\lg \beta = 2,52$ (67MINU)). Auch hier ist das Stickstoffatom durch den Wasserstoff blockiert.

Von normalen Chelaten einbasiger Aminosäuren sind keine genügend verlässlichen Daten vorhanden, um eine Aussage über ihre Konstitution machen zu können.

Trägt man die Stabilitätskonstanten der Uran(VI)-Chelate mehrbasiger Aminokarbonsäuren über dem pK -Wert des letzten bei der Chelatreaktion aus dem Liganden abgespaltenen Wasserstoffions auf (Abbildung 4.1.3-4), so entstehen zwei Geraden, nach welchen sich die Chelate in zwei Klassen einteilen lassen. Klasse I ($\lg \beta_1 = 1,11 \cdot pK - 1,45$) wird von Liganden mit nur einem koordinativ wirkenden Stickstoff gebildet, Klasse II ($\lg \beta_1 = 0,96 \cdot pK + 1,3$) von Liganden mit zwei derartigen Stickstoffatomen. Ein derartiger linearer Zusammenhang gilt im allgemeinen für Chelate oder Komplexe gleicher Konstitution, man hat daher bei den Actiniden(VI)-aminopolykarbonaten zwei verschiedene Konstitutionen bzw. Koordinationszahlen anzunehmen.

Den Chelaten der Klasse I ist die Konstitution I in Abbildung 4.1.3-5 mit Chelatkoordinationszahl 4 zuzuschreiben. Daß sie mindestens drei Bindungen zum Liganden enthalten, geht aus dem Vergleich mit den Konstanten zweizähliger Liganden hervor (z.B. $\lg \beta_1 = 4,51$ für UO_2 (Picolinsäure)⁺) und daß es höchstens drei sind daraus, daß Iminodinessigsäure zu dieser Gruppe gehört. Auf eine Bindung des Wassers in der inneren Koordinationssphäre wird daraus geschlossen, daß alle festen Uranylaminopolykarbonate ein Molekül Kristallwasser haben, was ohne diese Annahme schwer verständlich ist. Direkte Bindung von H_2O an das Uranatom ist z.B. im Uranyl nitratdihydrat kristallographisch nachgewiesen (62VOSS).

Den Chelathydroxyd-dimeren wird die Konstitution II in Abbildung 4.1.3-5 zugeschrieben. Das Uran hat darin eine symmetrische 5er-

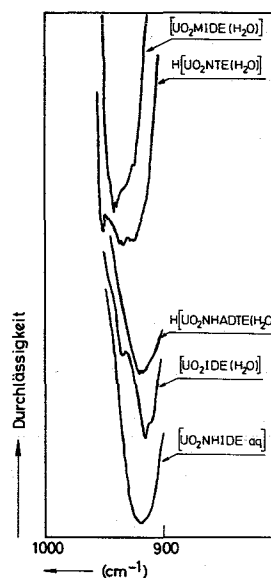
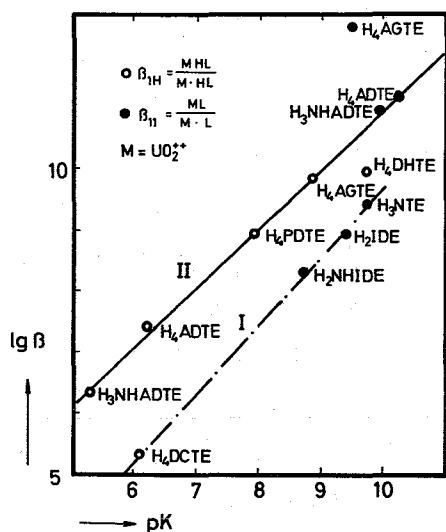


ABBILDUNG 4.1.3-4

Zusammenhang zwischen Stabilitäts- und Säuredissoziationskonstante bei Uran(VI)-aminopolykarbonsäurechelaten

ABBILDUNG 4.1.3-6

Asymmetrische Valenzschwingung der Uranylgruppe in Uran(VI)-aminopolykarbonaten

Koordination vom $K_3UO_2F_5$ -Typ; man kann die Zunahme der Koordinationszahl als Grund für die große Tendenz zur Dimerisierung ansehen. Daß zwei Hydroxylbrücken und keine Oxobrücke vorliegt, wird daraus geschlossen, daß die Dimerisierungskonstante des Chelathydroxydes etwa ebenso groß ist wie die des Uranylhydroxydes, für welches die OH-Brücken bestätigt sind (65BARA, 65IS).*)

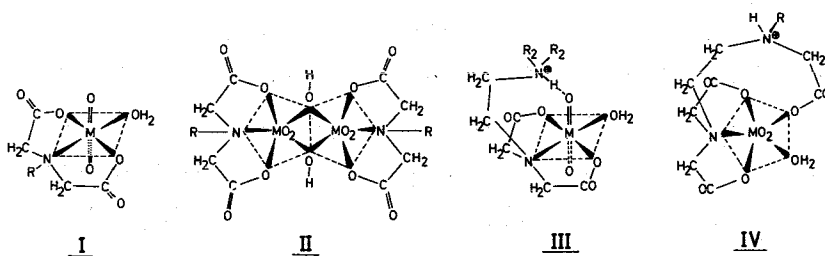


ABBILDUNG 4.1.3-5 Konstitutionsformeln der Actiniden(VI)-aminopolysäurechelate und ihrer Chelathydroxyd-dimeren

*) Neuerdings wurden in dem basischen Komplex $|(UO_2)_2(OH)_2Cl_2(H_2O)_4|$ zwei OH-Brücken kristallographisch nachgewiesen:

M. Åberg Acta chem.scand. 23, 791 (1969)

Die höhere Stabilität der Chelatklasse II ist nur mit einer zusätzlichen Koordinationsstelle zu erklären, die vom Liganden ausgehen muß. Wie bei Klasse I liegt vermutlich ein koordinativ gebundenes Wasser vor. Als zusätzliche Koordination hat de Silva (68SISI) im Falle des Äthylendiamintetraacetates eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoff und einem der Y1-Sauerstoffe angenommen (Konstitution III in Abbildung 4.1.3-5); die Komplexkoordinationszahl ist vier. Da das sowohl für die Hydrogen- als auch für die normalen Chelate gelten muß, hat er die letzteren als $|\text{UO}_2\text{HL}(\text{OH})|^{2-}$ formuliert. Eine Wasserstoffbrücke zu einem Sauerstoff bedeutet die Auflösung der stabilen symmetrischen Y1-Ionenstruktur; die IR-Spektren der Uranylaminopolykarbonate (Abbildung 4.1.3-6) lassen jedoch an der asymmetrischen Valenzschwingungsbande des Uranyls keinen Unterschied zwischen Chelaten der beiden Klassen erkennen, obwohl man das bei Vorliegen der Wasserstoffbindung erwarten sollte. Versuche mit einem von J. Szöke (63S0) zur Verfügung gestellten Kalottenmodell des Uranyliions ergaben, daß die Anlagerung einer vierten Gruppe der H_4ADTE möglich ist, wenn die Koordinationsstellen abwechselnd etwas unter und über der Äquatorebene liegen. Damit kann man für die Chelate der zweiten Klasse auch die fünfmal koordinierte Konstitution IV der Abbildung 4.1.3-5 in Betracht ziehen, die mit dem IR-Spektrum vereinbar ist.

4.1.4 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren

Übersicht

Pyridinkarbonsäuren gehören zu den wenigen organischen Komplexbildnern, die sechswertige Transurane nicht reduzieren, so daß man ihre Komplexe mit allen Wertigkeitsstufen der Actiniden untersuchen kann. Ein typisches Beispiel für die auftretenden Verbindungstypen ist das System U(VI)/ α -Picolinsäure (Abbildung 4.1.4-1). Charakteristisch sind die solvatisierten Chelate der Formel $\text{H}|\text{MO}_2\text{L}_3|$, welche bei hoher Ligandenkonzentration und niederem pH entstehen und sich wie schwerlösliche einbasige Säuren verhalten. Die Neigung zur Anlagerung eines Solvatliganden ist so groß, daß sich 1:2-Uran(VI)-picolinat in Lösungen von 8-Hydroxychinolinderivaten (= HA) zu gemischten Chelaten $\text{MO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{HA}$ umwandelt. Von dem Chelat-Sechsringe bildenden α -Pico-

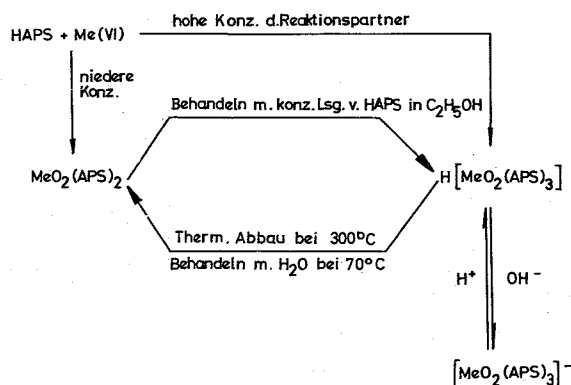


ABBILDUNG 4.1.4-1 Bildungsschema der Actiniden(VI)- α -Picolinate (HAPS = α -Picolinsäure = Pyridin-2-karbonsäure = $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{COOH}$)

linsäure-N-Oxid konnte nur das 1:2-Chelat hergestellt werden. Solvatisierte Chelate gibt es von den meisten Liganden mit einem tertiären Stickstoff und einer sauren Gruppe. IR-spektroskopische Messungen zeigen, daß bei den solvatisierten Picolinate die Carbonylgruppe der Solvatliganden an das Zentralion gebunden ist und das Proton am Stickstoff sitzt. Eine analoge Konstitution hat $\text{H}[\text{UO}_2(\text{Oxin})_3]$; es scheint, daß bei den solvatisierten Chelaten immer die saure Gruppe direkt mit dem Zentralatom verbunden ist, während der Stickstoff durch das Wasserstoffion blockiert wird..

Actiniden(VI)-Picolinate und -N-Oxipicolinate der Formel MO_2L^+ sind mit $\lg \beta_1 \approx 4$ stabiler als die analogen 6-Methylpicolinate und die Nicotinate mit $\lg \beta_1 \approx 2$. In den ersteren ist der Ligand zweizählig gebunden, in den letzteren einzählig. Die Hydratwassermoleküle des $\text{MO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind ebenfalls in der inneren Komplexsphäre gebunden, so daß Koordinationszahl 6 erreicht ist.

4.1.4.1 Einfache Pyridinkarbonsäurechelate

Darstellung

Die sämtlich schwerlöslichen Chelate (Tabelle 4.1.4-1) werden mittels Ammoniak aus einer angesäuerten Lösung der Reaktanten ausgefällt; die erforderlichen Reaktionsbedingungen sind bei allen vier Actiniden(VI)-dioxokationen (UO_2^{++} , NpO_2^{++} , PuO_2^{++} , AmO_2^{++}) die gleichen.

TABELLE 4.1.4-1 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren (68EBRO)

α -Picolinsäure (HAPS)	$UO_2(APS)_2$	$H UO_2(APS)_3 $
	$NpO_2(APS)_2$	$H NpO_2(APS)_3 $
	$PuO_2(APS)_2$	$H PuO_2(APS)_3 $
	$AmO_2(APS)_2$	$H AmO_2(APS)_3 $
α -Picolinsäure- N-Oxid (HAPSNO)	$UO_2(APSNO)_2 \cdot 2H_2O^{*)}$	
	$NpO_2(APSNO)_2 \cdot 2H_2O$	
	$PuO_2(APSNO)_2 \cdot 2H_2O^{*)}$	
	$AmO_2(APSNO)_2 \cdot 2H_2O$	
Nicotinsäure (HNIC)	$UO_2(NIC)_2 \cdot 2H_2O$	$UO_2(NIC)_2 \cdot xHNIC$
	$NpO_2(NIC)_2 \cdot 2H_2O$	$x \approx 0,5$
	$PuO_2(NIC)_2 \cdot 2H_2O$	
6-Methyl- α - Picolinsäure (HMAPS)	$UO_2(MAPS)_2$	$UO_2(MAPS)_2 \cdot xHMAPS$
		$NpO_2(MAPS)_2 \cdot xHMAPS$
		$PuO_2(MAPS)_2 \cdot xHMAPS$
		$x \approx 0,8$
		$UO_2(MAPS)(OH) \cdot xH_2O$
Dipicolinsäure (Pyridin-2,6-Di- karbonsäure H_2DIPS)		$H_2 UO_2(DIPS)_2 $
		$M_2 UO_2(DIPS)_2 $
		$M = NH_4^+, Na^+, K^+$

*) 62HEEM

Von Picolinsäure-N-Oxid und Dipicolinsäure kennt man einen Verbindungstyp, das 1:2-Chelat, bei den anderen Liganden dagegen jeweils zwei, mit verschiedenem Verhältnis Metallion:Ligand, deren Bildung von den Konzentrationen der Reaktionspartner und vom Fällungs-pH abhängt.

α -Picolinsäure bildet ein normales, hydratwasserfreies Chelat $MO_2(APS)_2$ und ein solvatisiertes Chelat $H|MO_2(APS)_3|$. Fällungen mit anschließendem 24-stündigem Rühren des Niederschlages in der Mutterlauge zeigten, daß die 1:3-Verbindung nur bei hoher, die 1:2-Verbindung bei niedriger Ligandenkonzentration entsteht (Abbildung 4.1.4-2). Niederschlag und Mutterlauge stehen in reversiblen Gleichgewicht, so daß jeder Verbindungstyp beim Rühren mit der Gleichgewichtsphase der anderen sich in diesenumwandelt.

Zwischen pH 7 und 8 löst sich der Niederschlag wieder auf, die Lösung enthält das Anion $[\text{UO}_2(\text{APS})_3]^-$.

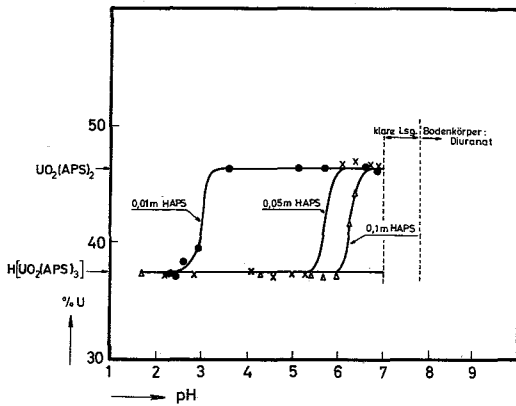


ABBILDUNG 4.1.4-2

Zusammensetzung des Bodenkörpers in wäßrigen U(VI)/HAPS-Lösungen nach 24 h Reaktionszeit (69EBRO) Anfangskonzentration 3,3mMol U/l 25°C, $\mu = 0,1$

Erhöhte Temperatur begünstigt den 1:2-Typ, wodurch festes 1:3-Uranylpicolinat beim Behandeln mit 70°C warmem Wasser und durch Erhitzen auf 150°C im Vakuum quantitativ in $\text{UO}_2(\text{APS})_2$ verwandelt wird. (Im Unterschied dazu entsteht im System U(VI)/8-Hydroxychinolin stets die 1:3-Verbindung). Das im Vakuum getrocknete $\text{H}[\text{MO}_2(\text{APS})_3]$ ist wasserfrei, nimmt aber beim Stehen an der Luft langsam bis drei Kristallwasser auf.

Nicotinsäure (Pyridin-3-karbonsäure) ergibt normalerweise ein 1:2-Chelat-dihydrat; bei hoher Ligandenkonzentration ($>0,1\text{m}$) fallen Niederschläge mit mehr als zwei Molekülen HNIC pro Metallion aus, ein stöchiometrisches 1:3-Chelat konnte jedoch nicht erreicht werden.

Das Dipicolinat der Zusammensetzung $\text{H}_2[\text{MO}_2(\text{DIPS})_2]$ fällt schon aus verhältnismäßig stark saurer Lösung aus ($\geq 1\text{m HClO}_4$). Oberhalb pH 1 bis pH ≈ 5 entsteht eine andere Verbindung, sie ist ein Salz der vorigen.

Mit 6-Methyl-2-picolinsäure läßt sich aus wäßriger Lösung direkt keine 1:2-Verbindung erhalten. Die ausgefallene Substanz enthält entweder 0,5-0,8 Mol überschüssigen Liganden (hohe HMAPS-Konz., niedriger pH) oder ist ein basisches Chelat der Zusammensetzung $\text{MO}_2(\text{MAPS})(\text{OH}) \cdot \text{aq}$. Laugt man die teilsolvatisierte Verbindung in der Wärme mit Alkohol aus oder erhitzt sie im Vakuum, so nimmt der HMAPS-Gehalt ab, und man kann die Behandlung bei der Stufe

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is extremely faint and illegible due to the quality of the scan. It appears to be several paragraphs of text, possibly a letter or a report, but the specific words and sentences cannot be discerned.

der 1:2-Verbindung unterbrechen.

Alle Transuranpyridinkarbonate sind in Wasser, Alkohol, Benzol usw. schwer- oder unlöslich, in wasserhaltigem Pyridin und in Dimethylsulfoxyd dagegen löslich. Auffallenderweise lösen sich die wasserfreien 1:2-Chelate nicht merklich in wasserfreiem Pyridin.

Säurenatur der solvatisierten Actiniden(VI)-picolinate

Aufgrund ihrer Eigenschaften sind die Verbindungen $H|MO_2(APS)_3|$ als schwerlösliche, einbasige Säuren anzusehen. Ihre Löslichkeit nimmt mit steigendem pH bis zu einem Minimum bei pH 4,2 ab und dann wieder zu (68EBRO), wobei der Bodenkörper immer die formelgerechte Zusammensetzung hat.

Der abfallende Ast der Löslichkeitskurve entsteht durch die zunehmende Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Seite des Chelates, der ansteigende Ast läßt sich mit einer Säuredissoziation des Chelates erklären. Für das Löslichkeitsgleichgewicht einer einbasigen Säure gilt:

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_0 \cdot K / [H^+]$$

Hierin ist λ die insgesamt gelöste Menge (Mol/L), λ_0 die Löslichkeit der undissoziierten Säure und K ihre Dissoziationskonstante.

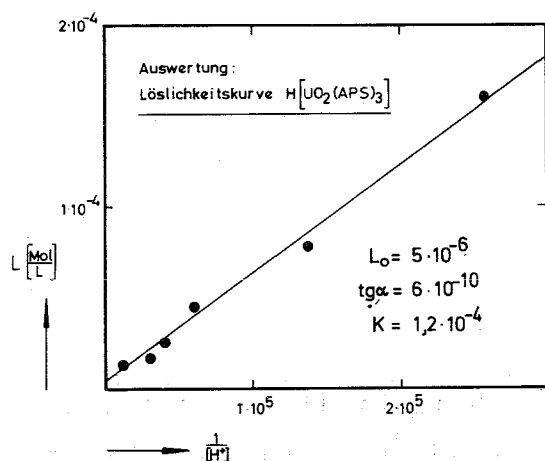


ABBILDUNG 4.1.4-3

Graphische Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten von $H|UO_2(APS)_3|$ aus der Löslichkeit

Diese Beziehung sagt aus, daß die gelöste Menge einer einbasigen Säure eine lineare Funktion der reziproken Wasserstoffionenkonzentration ist. Nach Abbildung 4.1.4-3 erhält man für $H|UO_2(APS)_3|$ bei entsprechender Auftragung eine Gerade; die Löslichkeit λ_0 beträgt $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/L und die Dissoziationskonstante hat den Wert

$1,2 \cdot 10^{-4}$. Das Chelat ist somit eine schwerlösliche Säure, die erwartungsgemäß stärker dissoziiert als freie Picolinsäure ($K = 9,3 \cdot 10^{-6}$).

Aus der Lösung kann man mit Tetraphenylarsoniumchlorid das Salz $\text{TPA}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ ausfällen, durch Eindunsten lassen sich die nur mäßig löslichen Salze $\text{Na}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ und $\text{Na}|\text{PuO}_2(\text{APS})_3|$ erhalten.

Thermischer Abbau

$\text{H}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ verliert das Solvatmolekül bei ca. 220°C in einer deutlich ausgeprägten Stufe, die weitere Zersetzung zu U_3O_8 erfolgt bei 350°C (Abbildung 4.1.4-4). Bei den Transuranpicolinate ist die Stufe der Desolvatation weniger gut ausgebildet bzw. bei Americium kaum zu erkennen. Wahrscheinlich beruht das auf einer intramolekularen Reduktion der Zentralionen, da in einem auf 200°C erhitzten Np-picolinat nach einer Stunde 10% Np(V) und nur noch 90% Np(VI) nachzuweisen war.

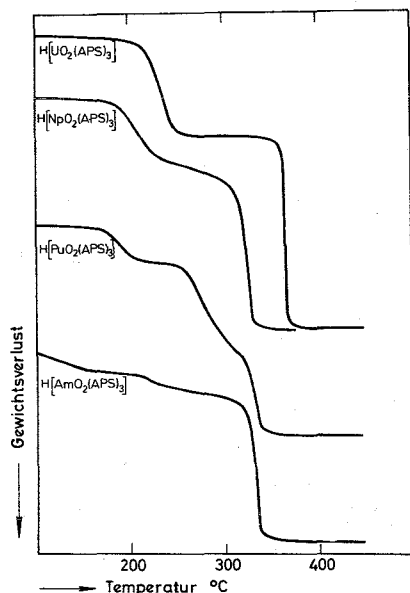


ABBILDUNG 4.1.4-4

Thermogravimetrie kurven der Actiniden(VI)-picolinate

Die N-Oxipicolinate und Nicotinate geben beim Erhitzen zunächst das Hydratwasser ab und zersetzen sich ab 300°C zu den Metalldioxyden. Auch hier treten die bei den Picolinate beschriebenen Unregelmäßigkeiten der Transurankurven auf. Aus der Temperatur der Dehydratation oder Desolvatation ist zu schließen, daß die Bindungsfestigkeit der Extramoleküle (HAPS , H_2O) von U(VI) nach Am(VI) abnimmt.

TABELLE 4.1.4-2 Temperatur (°C) für 10%ige Abgabe des Hydratwassers bzw. der Solvatliganden beim Erhitzen auf der Mettler-Thermowaage (69EBRO1)

Reaktion	U(VI)	Np(VI)	Pu(VI)	Am(VI)
$H MO_2(APS) \rightarrow MO_2(APS)_2 + HAPS$	210	190	160	-
$MO_2(APSNO)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MO_2(APSNO)_2 + 2H_2O$	130	110	105	70
$MO_2(NIC)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MO_2(NIC)_2 + 2H_2O$	140	-	90	-

Chelatgleichgewichte in Lösung

Pyridinkarbonsäuren (α -Picolinsäure, 6-Methyl- α -Picolinsäure, α -Picolinsäure-N-oxid, Nicotinsäure) rufen im Absorptionsspektrum des Pu(VI) je eine Chelatbande hervor, welche man aufgrund der Wellenlänge (HAPS: 8372 Å, HMAPS: 8357 Å, HAPSNO: 8399 Å, HNIC: 8352 Å) dem 1:1-Chelat oder -Komplex " MO_2L^+ " zuordnen muß (s. Abschnitt 3.2).

Die Berechnung der Stabilitätskonstanten mit PHOTO4 bestätigt diese Identifikation.

Das Absorptionsspektrum des Urans verändert sich ebenfalls durch Chelatbildung mit Pyridinkarbonsäuren, doch treten keine diskreten Chelatbanden auf, und es ist nicht unmittelbar ersichtlich, wieviel Chelate entstanden sind. Auch hier beweist die Auswertung das Vorliegen eines 1:1-Chelates (69EBRO).

Beim Übereinanderzeichnen der Pu(VI)-Spektren von Lösungen mit Liganden, die einen freien Pyridinstickstoff haben, treten zwei isobestische Punkte auf, wie es am deutlichsten bei Nicotinsäure (Abbildung 4.1.4-5) zu sehen ist. Aus Abbildung 4.1.4-6 erkennt man, daß bei diesen Liganden die Extinktions/pH-Kurve der 8306 Å-Bande in zwei Stufen abfällt, während bei HAPSNO nur eine auftritt. Das bedeutet, daß bei HAPS, HMAPS und HNIC im untersuchten pH-Bereich nacheinander zwei Verbindungen entstehen, von denen nur die zweite, die als das normale 1:1-Chelat identifiziert wurde, eine direkt erkennbare Chelatbande ergibt.

Aus der graphischen Datenanalyse in Abbildung 4.1.4-7 (Erklärung s. III.2) folgt für die erste Verbindung die Zusammensetzung $PuO_2(HNIC)^{2+}$, sie ist ein Hydrogenkomplex. Bei den Systemen Pu(VI)/

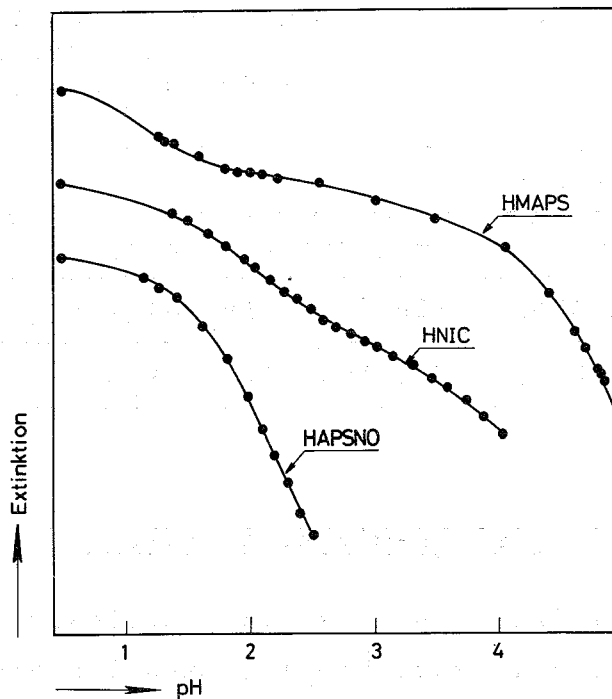
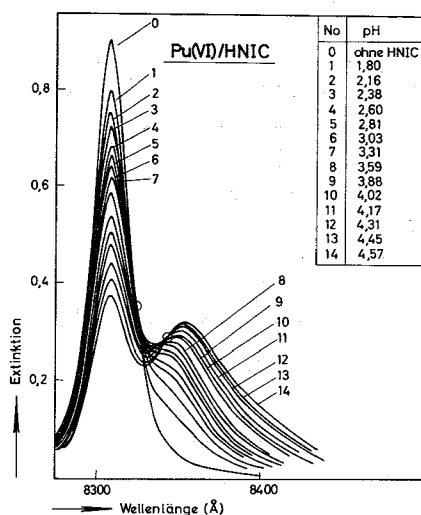


ABBILDUNG 4.1.4-5

Absorptionsspektren im System Pu(VI)/HNIC/H₂O

ABBILDUNG 4.1.4-6

Extinktionskurven von Pu(VI)-Pyridinkarbonsäurelösungen

HAPS und Pu(VI)/HMAPS sowie bei den entsprechenden U(VI)-Systemen kommt man mittels des Rechenprogrammes PHOTO4 zum gleichen Resultat.

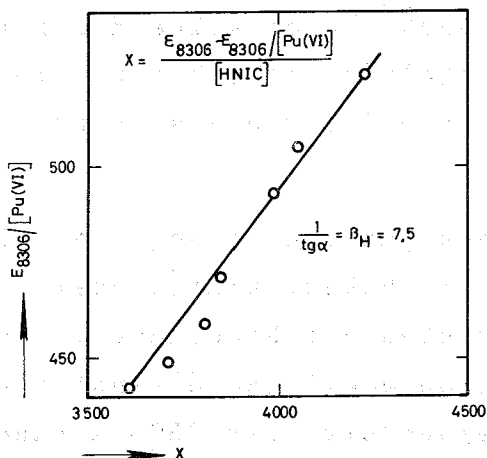


ABBILDUNG 4.1.4-7

Graphischer Nachweis des Pu(VI)-Nicotinsäurehydrogenkomplexes aus spektralphotometrischen Daten

(Daß die Punkte auf einer Geraden liegen, bedeutet, daß die Verbindung ein Molekül PuO₂⁺⁺ und ein Molekül der im Nenner von "X" stehenden Ligandenform enthält)

Pyridinkarbonsäuren mit freiem N-Atom ergeben nach vorstehendem mit sechswertigen Actiniden bei niederem pH Hydrogenkomplexe MO₂HL⁺⁺. Unter den Konzentrationsbedingungen der spektralphotometrischen Titration entsteht daraus mit Zunahme des pH-Wertes durch Abdissoziieren des H-Ions das 1:1-Normalchelate und endlich das (unlösliche) 1:2-Chelate. Die Bildung des solvatisierten Chelats H|MO₂L₃ muß man sich so vorstellen, daß bei höherer Ligandenkonzentration schon bei niederem pH neben dem HL-Molekül auch ein

L^- -Anion unter Bildung des Zwischenproduktes $MO_2(HL)(L)^+$ angelagert wird und daß nochmalige Assoziation von L^- zu dem Endprodukt $H|MO_2L_3|$ führt. Möglicherweise gibt es auch intermediäre Stufen mit zwei oder drei gebundenen HL-Molekülen ($MO_2(HL)_2^{++}$; $MO_2(HL)_3^{++}$); einige Versuchsergebnisse deuten darauf hin, reichen jedoch als Nachweis nicht aus.

Stabilitätskonstanten

Die aus spektralphotometrischen Messungen erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.1.4-3 zusammengestellt. Durch Kontrollrechnungen unter Weglassen der Daten bei hohem pH wurde sichergestellt, daß die Konstanten nicht durch eventuell in geringem Anteil vorhandenen 1:2-Komplex verfälscht sind.

TABELLE 4.1.4-3 Stabilitätskonstanten der Pyridinkarbonsäurekomplexe und -chelate sechswertiger Actinidenä (25°C, $\mu = 0,1$)

	lg β_H		lg β_1	
	U	Pu	U	Pu
α -Picolinsäure	1	0,7	4,51 4,37*	4,56
α -Picolinsäure-N-oxid	-	-	3,62	3,33
Nicotinsäure		0,7		2,48
6-Methyl- α -Picolinsäure		0,9		1,86

* potentiometrisch

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Pyridinkarbonsäurechelate wurden an KBr-Preßlingen, in einigen Fällen auch in Nujol-Suspension aufgenommen (69EBR01). Tabelle 4.1.4-4 enthält die gemessenen und zugeordneten IR-Banden.

In den HAPS-Chelaten ist die asymmetrische Valenzschwingung der Uran(VI)-dioxogruppe mit $903-917\text{ cm}^{-1}$ niedrigerfrequent als im hydratisierten Ion (965 cm^{-1}) und im Triacetatokomplex (931 cm^{-1}). Daraus berechnet man eine verringerte Kraftkonstante und nach

Vdovenko eine von 3 auf 2,2 erniedrigte Bindungsordnung der Uran-Sauerstoffbindung (66VOMS). Der vom APS^- -Anion auf das Zentralatom ausgeübte "Elektronendruck" ist somit wesentlich größer als der vom Acetatanion ausgeübte; am einfachsten wird das durch eine Bindung sowohl der Karboxylgruppe als auch des Pyridinstickstoffs erklärt. Das solvatisierte Chelat zeigt zwei der N-H-Gruppe zugehörige Schwingungen bei 2600 cm^{-1} und 1544 cm^{-1} , dagegen nicht die oberhalb 1700 cm^{-1} liegende Schwingung der freien Pyridinkarboxylgruppe. Beim Na-Salz des solvatisierten Chelates ist die N-H-Schwingung verschwunden. Im solvatisierten Chelat fehlt die OH-"in plane"-Schwingung, die im Ligandenhydrochlorid bei 956 cm^{-1} erscheint. Das

TABELLE 4.1.4-4 Zugeordnete IR-Schwingungsfrequenzen der Actiniden(VI)-Pyridinkarbonate (KBr)

Verbindung	ν_3	"ring breathing"	N-H Schwingung	Karboxylgruppe
HAPS	-		2600/1530/2120	1730
NaAPS	-	1005	-	1610,1650?
$\text{UO}_2(\text{APS})_2$	929	1017	-	1650-1700
$\text{H} \text{UO}_2(\text{APS})_3 $	905	1017,1005	2600/1544/2130	1650-1700
$\text{Na} \text{UO}_2(\text{APS})_3 $	903	1017	-	1625-1650
	ν_3	$\nu_{\text{N-O}}$	geb. H_2O	Karboxylgruppe
HAPSNO	-	1258	-	1680-1740
NaAPSNO	-	1243	-	1635,1690?
$\text{MO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
U	916	1207/1217	-	1620-1680
Np	916	1206/1217	-	"
Pu	915	1208/1217	-	"
Am	898	1207/1216	-	"
$\text{UO}_2(\text{APSNO})_2$	919	1207		
HNIC	-			1725
NaNIC	-			1600-1630
$\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	920		1655,678	1532
$\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	920		1208,506	1532
$\text{UO}_2(\text{NIC})_2$	938			

* L.C. Thompson, K.D. Mannila J.Inorg.Nucl.Chem. 30,1109 (1968)

$\text{H}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ zeigt zwei "ring breathing"-Banden, die eine bei derselben Wellenlänge wie im NaAPS und die andere wie im $\text{UO}_2(\text{APS})_2$. $\text{Na}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ hat nur eine derartige Bande bei der gleichen Wellenlänge wie $\text{UO}_2(\text{APS})_2$.

Man muß aus diesen Befunden folgern, daß im $\text{UO}_2(\text{APS})_2$ sowohl der Stickstoff als auch die Karboxylgruppe gebunden sind, daß im $\text{H}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ alle Karboxylgruppen an das Zentralatom gebunden sind, das Wasserstoffion jedoch am Stickstoff sitzt und daß im $\text{Na}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ alle drei Liganden über Karboxylgruppe und Stickstoff an das Uran gebunden sind. Im $\text{H}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ ist die N-H-Schwingung (2600 cm^{-1}) etwas niederfrequenter als normalerweise ($\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$); nach (67COAT) ist daraus auf eine Wasserstoffbrückenbindung zu schließen. Bei den N-Oxipicolinaten ist die NO-Schwingung gegenüber dem freien Liganden zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Da ähnliche Verschiebungen bei Komplexen neutraler Metallsalze mit Pyridin-N-Oxiden auftreten, hat man darin ein Anzeichen für die Bindung der N-Oxigruppe an das Zentralatom zu sehen. In den Chelathydraten ist diese Bande doppelt, in der wasserfreien Verbindung einfach. Diese Aufspaltung wird verschiedentlich als Folge einer asymmetrischen Umgebung der N-Oxigruppe angesehen. Die ν_3 -Frequenz und die NO-Frequenz sind in den N-Oxipicolinat-dihydraten fast dieselbe wie in den wasserfreien Verbindungen. Dagegen liegt im Uranylnicotinat-dihydrat ν_3 bei 920 cm^{-1} und in der wasserfreien Verbindung bei 938 cm^{-1} . Der Frequenzunterschied, der in ähnlicher Größe auch zwischen $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Struktur s. Teil II) auftritt, deutet darauf hin, daß die Wassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre gebunden sind. Ein Beweis dafür liegt in dem Auftreten der für koordiniertes Wasser als charakteristisch angesehenen H_2O -Banden bei 1655 und 678 cm^{-1} (66SI), deren Zuordnung durch Vergleich der IR-Spektren von H_2O - und D_2O -Verbindung gesichert wurde. Die Differenz der Wellenzahlen der asym. und sym. Karboxylschwingung $\Delta = \nu_{\text{asym.}} - \nu_{\text{sym.}}$ ist im $\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit 85 cm^{-1} ähnlich klein wie im $\text{Na}|\text{UO}_2(\text{AC})_3|$ mit $\Delta = 68 \text{ cm}^{-1}$ und im $\text{UO}_2(\text{AC})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\Delta = 86 \text{ cm}^{-1}$ (55JO, 69RO). Daraus ist auf symmetrische (zweizählige) Koordination der Karboxylgruppe an das Uranyl zu schließen.

Protonenresonanzspektren

Ein Beispiel der erhaltenen Spektren zeigt Abbildung 4.1.4-8. Auf der Abszisse ist die chemische Verschiebung " δ " in ppm-Einheiten relativ zum DMSO-Signal und auf der Ordinate die Intensität in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Größere δ -Werte bedeuten kleinere diamagnetische Abschirmung oder kleinere Elektronendichte an dem betreffenden Proton. Die Meßwerte von δ sind in Tabelle 4.1.4-5 zusammengestellt. Die Nummerierung der Ringatome beginnt beim Stickstoff mit 1 und läuft entgegen dem Uhrzeigersinn um den Ring.

Bezieht man sich auf den freien Liganden als Standardzustand, so sind die Signale der Na-Salze zu höherem Feld und die der Chelate zu niederem Feld verschoben, Salz- und Chelatbildung beeinflussen somit die Resonanzfrequenz verschieden. Chelatartige Bindung des Ringstickstoffs bzw. der N-Oxigruppe bedeutet eine Verschiebung von Elektronen zum Zentralatom hin, wodurch die Elektronendichte im Ring und die diamagnetische Abschirmung der Ringprotonen abnimmt. Vom Ringstickstoff am stärksten beeinflusst wird das ihm benachbarte Proton 6, das sich daher als Indikator für die Chelatnatur der Uranyl-pyridinkarbonate eignet. Eine wesentliche

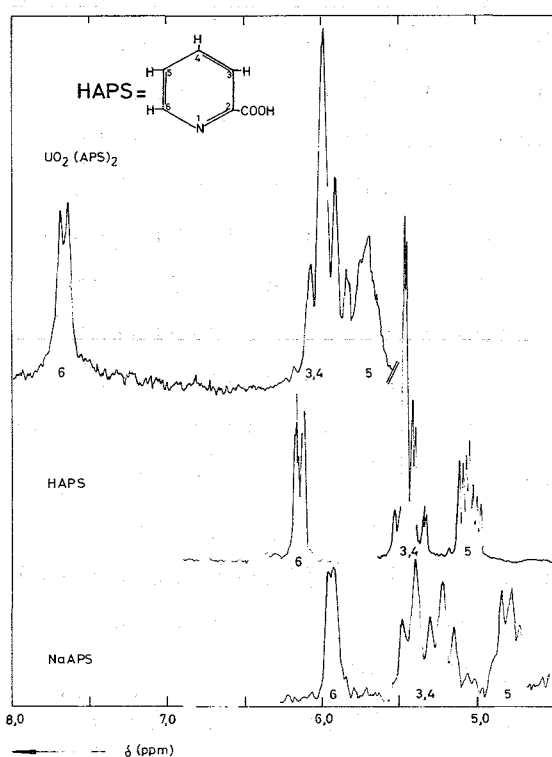


ABBILDUNG 4.1.4-8

Protonenresonanzspektren von α -Picolinsäure, Na- α -Picolinat und Uranylpicolinat

Varian MA-100

Innerer Standard und Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

Verschiebung ist im Picolinat und N-Oxipicolinat vorhanden, nicht jedoch im Nicotinat. Demnach sind die ersten beiden Verbindungen Chelate, das Nicotinat ist nur ein Komplex mit Bindung über die Karboxylgruppe. Eine verfeinerte Diskussion, die auch die Verschiebung der andern Protonensignale berücksichtigt, bestätigt diese Anschauung (69R0).

Im Spektrum des solvatisierten Uranylpicolinsates sind nur die Signale des $UO_2(APS)_2$ und des HAPS zu sehen, demnach dissoziiert die Verbindung beim Lösen in DMSO. Andererseits zeigt eine Lösung des 1:3-Na-Salzes keines dieser Signale, δ_6 hat hier mit 7,8 ppm sogar den höchsten Wert unter allen untersuchten APS-Verbindungen. Die Interpretation ist, daß alle drei Picolinatanionen zweizählig gebunden sind.

TABELLE 4.1.4-5 Chemische Verschiebungen der Uranyl-Pyridin-karbonsäureverbindungen (relativ zu DMSO)

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
$UO_2(NIC)_2 \cdot 2D_2O$	7,01	-	6,18	5,11	6,29
HAPS	-	5,52	5,42	5,06	6,15
NaAPS	-	5,46	5,23	4,78	5,93
$UO_2(APS)_2$	-	6,11	5,97	5,67	7,67
$Na UO_2(APS)_3 $ *)	-	6,01	5,81	5,53	7,8
HAPSNO	-	5,78	$\approx 5,4$	$\approx 5,4$	6,18
NaAPSNO	-	$\approx 4,7$	$\approx 4,7$	$\approx 4,7$	5,55
$UO_2(APSNO)_2 \cdot 2D_2O$	-	5,86	$\approx 5,5$	$\approx 5,5$	6,68

*) bei 60°C

Konstitution

Trägt man die Stabilitätskonstanten (lg-Werte) als Funktion des Säure-pK-Wertes auf (Abbildung 4.1.4-9), so liegen die von $PuO_2(APS)^+$ und $PuO_2(APSNO)^+$ auf einer und die der andern Pu(VI)-pyridinkarbonate auf einer zweiten Geraden, d.h. die Verbindungen gehören zwei verschiedenen Klassen an. Die Hydrogenkomplexe können nur mit einem Donatoratom an das Pu gebunden sein, da das zweite durch den Wasserstoff blockiert ist. Alle Verbindungen, welche mit ihnen auf derselben Geraden liegen, sind einzähnig - stellen Komplexe im engeren Sinn dar. Hierzu gehören PuO_2HAPS^{++} , PuO_2HNIC^{++} , PuO_2HMAPS^{++} , PuO_2MAPS^+ und PuO_2NIC^+ . Die beiden Verbindungen $PuO_2(APS)^+$ und $PuO_2(APSNO)^+$ können aufgrund ihrer viel höheren Stabilitätskonstanten als Chelate mit zweizähniger Bindung angesehen werden.

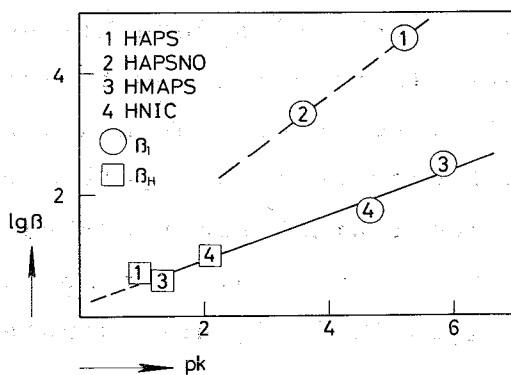
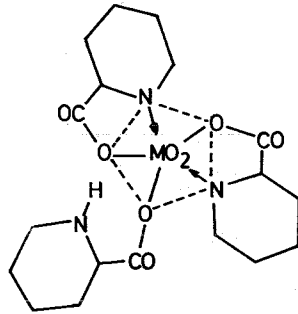
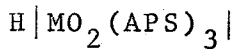


ABBILDUNG 4.1.4-9

Zusammenhang von Stabilitätskonstanten der Plutonylpyridin-karbonate und pK-Werte der Liganden

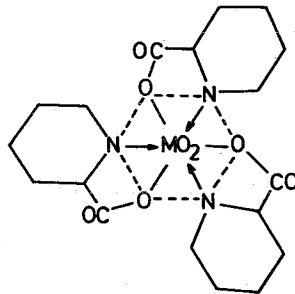
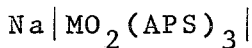
In Tabelle 4.1.4-6 ist die Konstitution der Actiniden(VI)-Pyridin-karbonsäurechelate dargestellt, wie sie aus der Korrelation der Stabilitätskonstanten, dem thermischen Abbau sowie den IR- und NMR-Spektren hervorgeht.

TABELLE 4.1.4-6 Konstitution der Actiniden(VI)-Pyridinkarbonate
M = U, Np, Pu, Am)

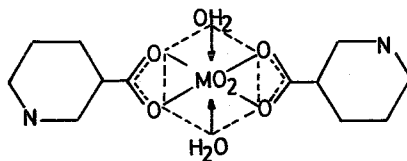
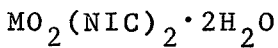


gebundene Donatoratome:
Je ein Sauerstoff der
Karboxylgruppen, zwei
Pyridinstickstoffe

Ein Pyridinstickstoff
durch das Proton
blockiert



gebundene Donatoratome:
Je ein Sauerstoff der
Karboxylgruppen und die
drei Pyridinstickstoffe



gebundene Donatoratome:
Beide Sauerstoffe der
Karboxylgruppen, Sauer-
stoffe der H_2O -Moleküle
Pyridinstickstoff nicht
gebunden!

4.1.4.2 Gemischte Pyridinkarbonsäurechelate

Die reversible Anlagerung und Abspaltung eines "Solvatmoleküls" HAPS an die Verbindung $UO_2(APS)_2$ läßt sich auch auf andere Liganden übertragen. Behandelt man z.B. festes Uranylpicolinat mit einer alkoholischen Lösung von 8-Hydroxychinolin, so beobachtet man binnen zehn Minuten einen Farbumschlag des Bodenkörpers von gelb nach rot, der auf Entstehung des gemischten Uranyl-picolinsäure-8-hydroxychinolates zurückgeht. Durch Umsetzen der 1:2-Chelate mit Lösungen der festen oder direkt mit den flüssigen Zweitliganden konnten

die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

$\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot (8\text{-Hydroxychinolin})$	(rot)	68EBRO
$\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot (2\text{-Methyl-8-hydroxychinolin})$	(gelb-rot)	68EBRO
$\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot (9\text{-Hydroxyacridin}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	(tief-rot)	68EBRO
$\text{MO}_2(\text{APS})_2 \cdot (\text{Dimethylsulfoxid})$	$\text{M}=\text{U}(\text{VI}), \text{Pu}(\text{VI}), \text{Np}(\text{VI})$	69REKS
$\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot (\text{Pyridin-N-Oxid})$		69EBRO1
$\text{MO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot (\text{Dimethylsulfoxid})$	$\text{M}=\text{U}(\text{VI}), \text{Pu}(\text{VI}), \text{Np}(\text{VI})$	69ERK
$\text{UO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot (\text{Pyridin-N-Oxid})$		69EBRO1
$\text{MO}_2(\text{NIC})_2 \cdot (\text{Dimethylsulfoxid})_2$	$\text{M}=\text{U}(\text{VI}), \text{Pu}(\text{VI}), \text{Np}(\text{VI})$	69REKS

Die Herstellung von gemischten Picolinat-oxinaten der Transurane gelang infolge Reduktion des Zentralions nicht. Salze der gemischten Uranyloxinate ließen sich nicht erhalten, ihre Säurestärke ist anscheinend sehr klein.

Bei der thermischen Zersetzung wird zuerst der Fremdligand abgegeben und zurück bleibt die reine 1:2-Verbindung, wie sowohl aus dem prozentualen Gewichtsverlust als auch aus der chemischen Untersuchung des Sublimates hervorgeht (68EBRO). Die Desolvatisierungstemperatur der Uranyl-picolinat-oxinate liegt ca. 50°C unter der von $\text{H}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$. Aus beiden Befunden geht hervor, daß der Zweitligand vom Zentralatom weniger festgehalten wird als der Primärligand. Die IR-spektroskopische Untersuchung (Tabelle 4.1.4-7) des $\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{HOX}$ beweist anhand der charakteristischen Frequenzen folgende Konstitution: zweizählige Koordination der APS-Anionen, hauptvalenzmäßige Bindung des Oxinmoleküls über den Phenolsauerstoff und Besetzung des Oxinstickstoffs durch das dissoziierbare Wasserstoffion. In den gemischten Chelaten mit Dimethylsulfoxid und Pyridin-N-Oxid ist nach Auskunft des IR-Spektrums der Zweitligand einzählige an das Zentralatom gebunden (69REKS). Abgesehen von $\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot (\text{DMSO})_2$ haben die gemischten Chelate alle eine Fünferkoordination auf der Äquatorebene des Uranyls. In den DMSO-Solvaten ist der Ligand über den Sauerstoff an das Zentralion gebunden ($\nu_{\text{SO}} \approx 970 \text{ cm}^{-1}$).

TABELLE 4.1.4-7 IR-Daten einfacher und gemischter Uranylpicolinate

Verbindung	ring-breathing von HAPS cm^{-1}	>N-H... cm^{-1}	>-O-M cm^{-1}
$\text{UO}_2(\text{APS})_2$	1017	-	-
$\text{H} \text{UO}_2(\text{APS})_3 $	1017/1005	2600/2120/1530	-
$\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{HOX}$	1017/ -	2600/2070/ -	1105
$\text{H} \text{UO}_2(\text{OX})_3 $	- -	2600/2050/ -	1106
$\text{UO}_2(\text{OX})_2$	- -	- - -	1105

4.1.5 Verbindungen der sechswertigen Actiniden mit
8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten

Übersicht

Das Uranyl(VI)-Ion bildet mit Oxinen normale Chelate UO_2L_2 und solvatisierte Chelate $UO_2L_2 \cdot HL$; letztere müssen aufgrund ihrer Eigenschaften als Chelatsäure $H|UO_2L_3|$ angesehen werden. Beide Chelattypen sind in Wasser schwer löslich, die solvatisierten Verbindungen lösen sich in polaren organischen Flüssigkeiten. Von den Transuran(VI)-dioxokationen ließen sich bisher keine Oxinverbindungen herstellen, da der Ligand die Zentralionen schnell zu niedrigeren Wertigkeitsstufen reduziert.

Die Oxinate gehören zu den stabilsten Koordinationsverbindungen des Uranyls, sie übertreffen die β -Diketonate und Aminopolykarbonate.

Röntgenographische und IR-Untersuchungen zeigen, daß $H|UO_2(OX)_3|$ 2 Moleküle Oxin gebunden über den Phenolsauerstoff sowie über den Ringstickstoff und ein nur über den Phenolsauerstoff gebundenes Oxinmolekül enthält. Das dissoziierbare Proton sitzt am dritten Ringstickstoff und übt eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Phenolsauerstoff aus. Alle gebundenen Ligandenatome liegen auf der Äquatorebene des Yl -Ions.

4.1.5.1 Reaktion von Np(VI) und Pu(VI) mit 8-Hydroxychinolin
und seinen Derivaten

Harvey et al. haben 1947 durch Fällung aus wäßriger Lösung eine Verbindung mit 3 Mol HOX pro Metallatom erhalten, die sie für das Oxinat des sechswertigen Plutoniums $H|Pu^{VI}O_2(OX)_3|$ hielten (47HAHM). Spätere Untersuchungen mit größeren Plutoniummengen zeigten, daß diese Zuordnung falsch ist (65KEEB), da beim Zusammengeben von HOX und sechswertigem Plutonium Reduktion zur fünften Wertigkeitsstufe eintritt und ein Oxinat der Formel $Pu^V O_2(OX) \cdot 2HOX$ (Abschnitt 4.2.5) ausfällt. Sechswertiges Neptunium wird durch Oxin und seine Derivate in gleicher Weise angegriffen. Oberhalb pH 2,5, wo die Oxinate ausfallen würden, ist die Reduktion so schnell (s. Abschnitt 4.4.6), daß sich keine

Oxinchelate herstellen lassen.

4.1.5.2 Uran(VI)-Oxinchelate

Zugabe eines Überschusses des in Alkohol gelösten Liganden zu einer Uranyl-salzlösung bei pH 2 - 4 ergibt die 1:3-Verbindungen (Tabelle 4.1.5-1). Zur Darstellung der ("normalen") 1:2-Uran(VI)-Chelate muß man für die verschiedenen Oxinderivate verschiedene Wege beschreiten. Das 8-Hydroxychinolat und das 2-Methyl-8-hydroxychinolat entstehen durch thermischen Abbau der solvatisierten Verbindung bei 200 - 300°C. Aus Lösung erhält man unabhängig vom Ausgangsverhältnis Ligand:U(VI) stets nur das solvatisierte Chelat. Halogensubstituierte normale Chelate lassen sich dagegen thermisch nicht, sondern nur durch Fällung stöchiometrischer 1:2-Ansätze unter kontrollierten Reaktionsbedingungen erhalten. Vor kurzem (67COAT) wurde die Existenz der 1:3-Verbindungen mit in 7-Stellung substituierten Oxinderivaten angezweifelt, anscheinend müssen zu ihrer Herstellung die günstigen Versuchsbedingungen sorgfältig eingehalten werden (68COAT1). Das Oxinsolvatmolekül wird leicht durch kleine polare Moleküle ersetzt, wobei gemischte Chelate UO_2L_2A (L = Oxinderivat, A = H₂O, NH₃, Aceton) entstehen.

Fällung aus homogener Lösung (= langsame Hydrolyse von 8-Acetoxychinolin) bei geringem Reagenzüberschuß und pH 6,8 ergibt eine orange gefärbte 2:5-Verbindung der Formel $|UO_2(OX)_2|_2 \cdot HOX$ (61BOSG). Das solvatisierte Oxinat $H|UO_2(OX)_3|$ existiert in einer orangen Form und einer roten Form, die sich beim Zerreiben in die orange umwandelt; beide ergeben gleiche IR- jedoch unterschiedliche Reflexionsspektren (65MAGO, 65MAGO1).

TABELLE 4.1.5-1 Uran(VI)-Chelate des 8-Hydroxychinolins und seinen Derivaten

normales Chelat: UO_2L_2	solvatisiertes Chelat: $H UO_2L_3 $
Liganden "HL"	Lit.
8-Hydroxychinolin	33FE, 65MAGO
2-Methyl-8-Hydroxychinolin	52PIEP, 60TAWO
5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin	54MORA1
5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin	"
5-Chlor-7-Jod-8-Hydroxychinolin	"
5,7-Dijod-8-Hydroxychinolin	56WE1, 63HOWE

Absorptions- und IR-Spektren

Chloroformlösungen der 1:3- und 1:2-Chelate weisen ein nur hinsichtlich der Intensität verschiedenes Absorptionsspektrum auf. Längeres Stehen oder Zusatz von Wasser führt zu schneller Zersetzung der Lösungen, erkennbar am Auftreten der Banden des freien Liganden. Viel stabiler sind Lösungen in absolutem Methanol, für die im Gegensatz zu CHCl_3 -Lösungen das Beersche Gesetz gilt. Es treten zwei breite Banden im Gebiet 3340-3450 Å und 3730-3950 Å auf (54MORA1), die erste ist auch beim freien Liganden zu beobachten, nicht jedoch die zweite, welche somit für die Chelatbindung charakteristisch ist. Das Verhältnis der Extinktionsmoduln von 1:3- und 1:2-Verbindung sollte bei völlig gleichartiger Bindung der drei Ligandenmoleküle den Wert 1,5 haben, nach Tabelle 4.1.5-2 ist es für die Bande im Gebiet 3730-3950 Å nur 1,11-1,16, sie sind somit nicht gleichartig an das Zentralatom gebunden.

TABELLE 4.1.5-2 Spektraldaten der Uranyloxinate

Ligand	λ_{max} Å		1:2-Typ ε		1:3-Typ ε		$\frac{\epsilon(1:3)}{\epsilon(1:2)}$	
	HOX	3340	3760	4250	4970	5850	5780	1,38
HDCO	3420	3900	5850	7270	8500	8100	1,48	1,11
HDBO	3420	3920	5950	7480	8840	8580	1,48	1,15
HCJO	3460	3950	5640	6120				

Im IR-Spektrum der HMOX-Chelate wird eine bei etwa 1100 cm^{-1} auftretende Linie der Bindung Uran-Phenolsauerstoff zugeschrieben (56CFFA, 60TAWA). Das solvatisierte Chelat zeigt im Bereich $400-800 \text{ cm}^{-1}$ keine Linien des freien HOX, es enthält somit kein ungebundenes 8-Hydroxychinolin (64TASA). Banden bei 2650 und 2050 cm^{-1} , die nur im $\text{H}|\text{UO}_2(\text{OX})_3|$ nicht aber in $\text{Na}|\text{UO}_2(\text{OX})_3|$ und $\text{UO}_2(\text{OX})_2$ auftreten, beweisen, daß das dissoziierbare Proton an einem Ringstickstoff sitzt (67COAT).

Die asymmetrische Uranylschwingungsbande liegt in $\text{H}|\text{UO}_2(\text{OX})_3|$ bei 890 cm^{-1} und in $\text{UO}_2(\text{OX})_2$ bei 920 cm^{-1} gegenüber 965 cm^{-1} im freien hydratisierten Uranylkation (65MAG01). Nach (65GAOC) liegen die Banden bei 906 cm^{-1} bzw. 917 cm^{-1} .

Extraktion

Das für Uranylchelate aller Oxinderivate typische Extraktionsverhalten ist in Abbildung 4.1.5-1 am Beispiel des HOX dargestellt. Die oberhalb pH 9 einsetzende Rückextraktion in die wäßrige Phase ist der Entstehung wasserlöslicher Salze $M^I | UO_2(OX)_3 |$ zuzuschreiben.

Setzt man dem Phasengemisch Tetraphenylarsoniumchlorid (TPACl) zu, so entsteht das chloroformlösliche Salz $TPA | UO_2(OX)_3 |$ und das Uran(VI) bleibt bis pH >11 in der organischen Phase (58CBMN). Dihalogenoxine extrahieren bei einem gegenüber HOX um ca. 0,7 Einheiten niedrigeren pH-Wert.

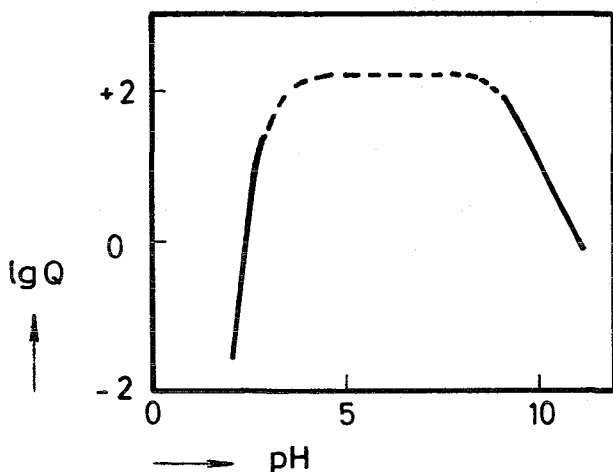


ABBILDUNG 4.1.5-1

Extraktion von U(VI) mit HOX
in $CHCl_3$ aus $NaClO_4/H_2O$ (53DYDA)

Q = Verteilungsquotient

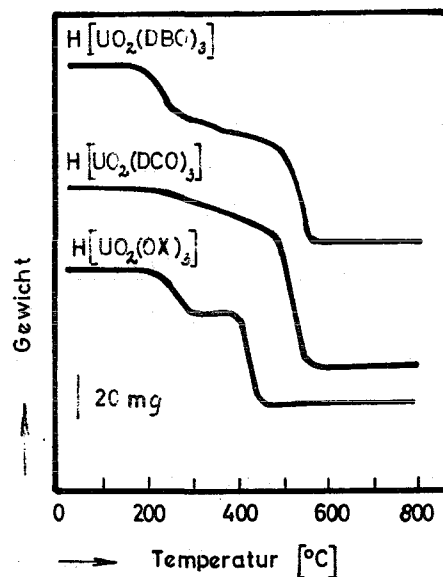


ABBILDUNG 4.1.5-2

Thermischer Abbau der Uranyl-
1:3-Oxinchelate (56WE)

Thermischer Abbau

Bei den 1:3-Chelaten von 8-Hydroxychinolin und 2-Methyl-8-hydroxychinolin tritt eine zweistufige Abbaukurve mit dem 1:2-Chelat als Zwischenstufe auf (Abbildung 4.1.5-2). Diese fehlt bei den Dihalogenoxinaten (62BOGO, 56WE1), welche daher nicht durch thermischen Abbau hergestellt werden können. Aus Lösung kann durch Umsetzen stöchiometrischer Mengen das normale und das solvatisierte Dihalogenoxinat erhalten werden; bei 8-Hydroxychinolin entstehen dagegen immer nur die 1:3-Verbindungen. Letztere ist somit bei HOX stabiler

als bei HDCO und HDBO. Das Ausbleiben der 1:2-Stufe ist sehr wahrscheinlich auf die hohe Sublimationstemperatur der Dihalogenoxine zurückzuführen. Auch aus der 2:5-Verbindung $(\text{UO}_2(\text{OX})_2)_2 \cdot \text{HOX}$ entsteht beim thermischen Abbau (ab etwa 215°C) $\text{UO}_2(\text{OX})_2$ (62BOGO).

Säurenatur des $\text{H}|\text{UO}_2(\text{OX})_3|$

Bis zu den Untersuchungen von Bullwinkel und Noble (58BUNO) wurde der 1:3-Typ überwiegend als reine Additionsverbindung aufgefaßt und dies durch die Schreibweise $\text{UO}_2(\text{OX})_2 \cdot \text{HOX}$ ausgedrückt. Diese Autoren konnten Salze $\text{M}^{\text{I}}|\text{UO}_2(\text{OX})_3|$ mit $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, R_4N^+ und $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As}^+$ sowie stabile Lösungen mit dem Anion $|\text{UO}_2(\text{OX})_3|^-$ erhalten und schlossen daraus, daß die Chelatverbindung eine Säure ist. Titration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (58BUNO, 61TAWs) bestätigt diese Auffassung, indem das Chelat stärker sauer reagiert als freies Oxin (oder Benzoesäure). Das Anion $|\text{UO}_2(\text{OX})_3|^-$ war schon vorher (53DYDA) aus Extraktionsversuchen identifiziert, jedoch nicht als Hinweis auf die Säurenatur des Chelates angesehen worden.

Stabilitätskonstanten und Solvatisierungsenergien

Durch Extraktionsversuche, Messungen der Lösungswärme und Bestimmung des Dissoziationsdruckes wurden die Gleichgewichtsparameter der Solvatisation im festen Zustand (Tabelle 4.1.5-3) und der Bildung in homogener Lösungsphase (Tabelle 4.1.5-4) bestimmt.

TABELLE 4.1.5-3 Solvationsenthalpie der Uranyloxinate

Reaktion	$\text{UO}_2^{\text{L}}(\text{f}) + \text{HL}(\text{f}) \xrightleftharpoons{\Delta} \text{H} \text{UO}_2^{\text{L}}\text{L}_3 (\text{f})$				
Ligand	HOX	HMOX	HDCO	HDBO	Lit.
ΔH (kcal)	-4,2 -4,9	-4,3 -2,9	+2,8	+5,1	63HOWE 59,60TAW

Die Solvatisation ist bei HOX und HMOX exotherm, bei HDCO und HDBO endotherm. Zwischen den verschiedenen Oxinderivaten besteht nur ein geringer Unterschied der freien Energie der Solvatisation (ΔF),

sie beträgt -11 bis -13 kcal. Ähnliches gilt für die Chelatstabilität; auch sie unterscheidet sich für 8-Hydroxychinolin und seine Dihalogenderivate nur wenig (56DYDJ). Deutlich instabiler sind die Chelate der 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure.

TABELLE 4.1.5-4 Stabilitätskonstanten der Uranyloxinate

Ligand	lg β_1	lg β_2	lg β_3	Lit.
8-Hydroxychinolin	11,25	20,89	23,76	67FU
8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure	8,52	15,68		59RIGM

Konstitution der Uran(VI)-Oxinchelate

Die aus Debye-Scherrer-Aufnahmen an pulverförmigem Material berechneten Gitterdaten sind in Tabelle 4.1.5-5 aufgeführt. In allen Fällen liegt relativ niedrige Symmetrie - monoklin oder triklin - vor. Bei HOX ist der 1:3-Typ monoklin und der 1:2-Typ triklin. Das umgekehrte gilt für die Dihalogenoxyne; bei 2-Methyl-8-Hydroxychinolin sind beide Typen triklin.

Die Struktur der Trioxinatouran(VI)-säure (Abbildung 4.1.5-3) wurde mittels Einkristallaufnahmen bestimmt (67HARW, 67FELY). Alle drei Oxinmoleküle sind über die Phenolsauerstoffe und zwei davon auch über den Ringstickstoff gebunden. Die Chinolindoppelringe stehen etwas schräg zur Äquatorebene des Uranylions (67HARW). Das Wasserstoffion sitzt am dritten Ringstickstoff und bildet vermutlich eine Brückenbindung zwischen diesem und einem der Phenolsauerstoffe (67COAT). Austauschversuche mit markiertem Oxin ergaben, daß ein Ligandenmolekül des $H|UO_2(OX)_3|$ wesentlich labiler gebunden ist als die anderen zwei. Aufgrund dessen und der Struktur ist für die feste Verbindung die Formulierung $H|UO_2(OX)_3|$ nicht ganz zutreffend, da die drei Oxin-Reste nicht identisch sind. Die beiden im $H|UO_2(OX)_3|$ vorkommenden N-U-O-Bindungswinkel lassen es zu, daß nach Abdissoziation des H-Ions alle drei OX^- -Anionen an das Uran gebunden werden, wenn sie etwas schräg zur Koordinationsebene stehen. Sehr wahrscheinlich ist daher die Schreibweise $|UO_2(OX)_3|^-$ für das Anion in den Chelatsalzen richtig. Im Falle

1	2,31	Å	U-O
2	2,54	"	U-N
3	2,24	"	U-O
4	2,33	"	U-O
5	2,58	"	U-N
6	2,71	"	N-O

α	=	65,0°
β	=	63,7°
γ	=	77,0°
δ	=	81,4°

Yl-Bindung:

U-O ₁	=	1,50 Å
U-O ₂	=	1,54 Å

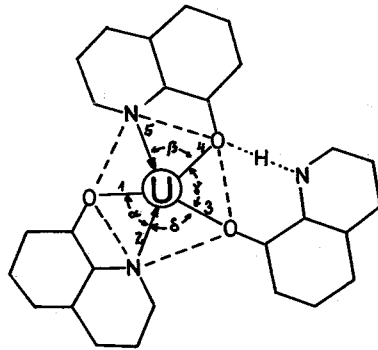


ABBILDUNG 4.1.5-3 Struktur von $H|UO_2(OX)_3|$
(Monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$)

des Uranyl-trikupferonatanions ist die Identität der drei Ligandenanionen durch die Strukturanalyse des Ammoniumsalzes nachgewiesen worden (64KAAR).

TABELLE 4.1.5-5 Strukturdaten der Uranyl(VI)-Oxinchelate

Chelat- Typ	a Å	b Å	c Å	α Grd	β Grd	γ Grd	Dichte
8-Hydroxychinolin (61TAWS, 64HARW, 60AM)							
1:2	12,67	8,26	9,14	90	101,8	90	2,071
1:3	11,60	8,21	7,94	76,52	98,70	107,42*	1,543
1:3	20,76	8,75	15,62	90	97,9	90**	
1:3-Na-S. ⁺	22,41	14,42	13,72	90	98,30	90**	
2-Methyl-8-Hydroxychinolin (63HOWE)							
1:2	8,91	7,70	7,36	92,07	96,62	89,25	2,156
1:3	13,83	1,45	9,34	109,08	84,32	107,65	1,870
5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin (63HOWE)							
1:2	11,95	10,06	7,07	103,05	103,35	87,0	1,592
1:3	10,13	9,94	8,90	90	121,70	90	1,876
5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin (63HOWE)							
1:2	13,74	10,10	7,24	105,02	100,64	95,77	1,525
1:3	15,80	6,88	12,10	90	93,62	90	1,550

* 1 Molekül pro Elementarzelle
 ** 4 Moleküle pro Elementarzelle
 + 1:3-Na-Salz

4.1.6 Reduktion der sechswertigen Transurane durch Komplexbildner

Sechswertige Transurane sind mittelstarke (Pu, Np) bis starke (Am) Oxydationsmittel und werden daher von vielen organischen Liganden reduziert. In dieser Hinsicht aktiv sind Äthylendiamintetraessigsäure (60KADP), 8-Hydroxychinolinderivate (67KEEB), Nitrilotriessigsäure (68EBME), Phenol, Zitronensäure, Anilin, 8-Aminoquinolin, Pyridylessigsäure, Arsenazo und Acetylaceton (65EB). Keine Reduktion bewirken unsubstituierte Karbonsäuren, aliphatische α -Oxysäuren und Pyridinkarbonsäuren. Die reduzierende Wirkung geht somit von aktivierten OH-Gruppen, aliphatischem Aminstickstoff und aktivierten Methylengruppen aus.

Als erstes Reduktionsprodukt entsteht bei Plutonium (und Neptunium) ausschließlich das fünfwertige Ion, wie im Absorptionsspektrum (Abbildung 4.1.6-1) aus dem Verschwinden der 8306 Å-Bande des Pu(VI) und dem Anwachsen der 5690 Å-Bande des Pu(V) hervorgeht. Innerhalb 24 h nach Mischen der Komponenten bei pH >2 geht die Reduktion nicht über die fünfwertige Stufe hinaus. Sechswertiges Americium wird momentan zu Am(III) reduziert.

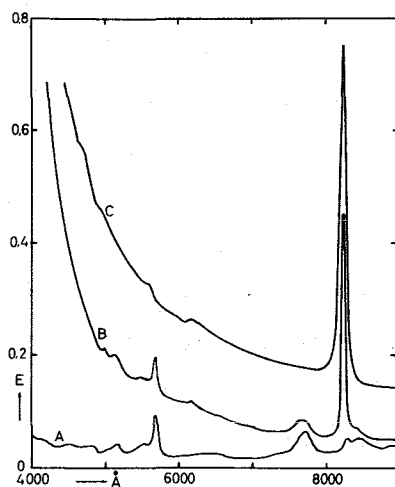


ABBILDUNG 4.1.6-1

Spektralphotometrischer Nachweis der Bildung fünfwertigen Plutoniums aus sechswertigem durch 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (H₂OXS)

- A) Pu(V) rein
- B) Pu(VI)+H₂OXS, pH 2,3; 25h
Reaktionszeit
- C) Pu(VI)+H₂OXS, pH 1; 25h
Reaktionszeit

Reaktionsstöchiometrie

Nach 26-stündiger Reaktionsdauer reduziert, wie aus Abbildung 4.1.6-2 hervorgeht, ein Mol H₂OXS drei Mol Np(VI). Bei sehr viel längerer Einwirkung ist die Reduktionskapazität noch größer, vermutlich können die primären Produkte weiterreagieren. Ein Mol Äthylendiamintetraessigsäure reduziert sechs Mol Pu(VI) (60KADP).

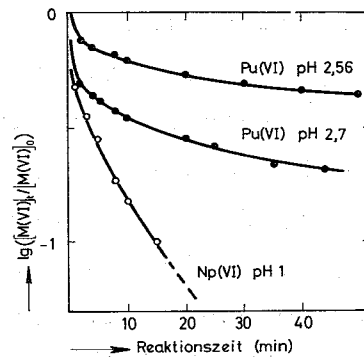
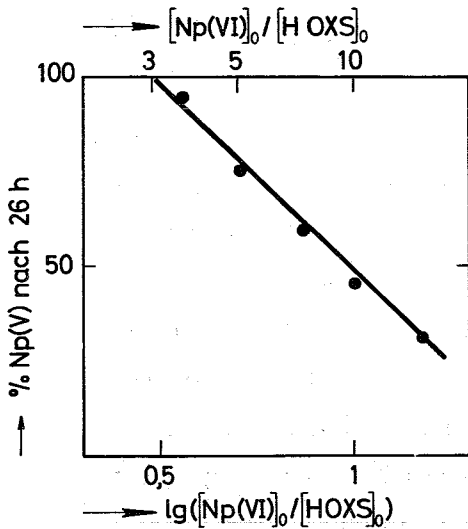


ABBILDUNG 4.1.6-2

Anteil des durch H_2OXS reduzierten Np(VI) als Funktion des anfänglichen Konzentrationsverhältnisses $Np(VI):H_2OXS$

ABBILDUNG 4.1.6-3

Zeitlicher Verlauf der Reduktion sechswertiger Transurane durch H_2OXS
 $[M(VI)]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

Kinetik der Reduktion

Im System Pu(VI)/Äthylendiamintetraessigsäure ist die Reaktion von erster Ordnung (60KADP). Mit H_2OXS erhält man weder bei Np(VI) noch bei Pu(VI) ein derartiges Zeitgesetz (65EB), die Kurven der Konzentration als Funktion der Reaktionszeit sind bei halblogarithmischer Darstellung gekrümmt (Abbildung 4.1.6-3) und keine Geraden, wie sie es bei einer Reaktion 1. Ordnung sein würden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der dritten bis fünften Potenz der M(VI)-Konzentration proportional und hängt reziprok von der ersten bis zweiten Potenz der Wasserstoffionenkonzentration ab.

Neptunium wird wesentlich schneller und bei niedrigerem pH als Plutonium reduziert. Schon bei pH 2 reagiert es praktisch momentan, während Pu(VI) unter gleichen Bedingungen mehrere Stunden haltbar ist. Bei beiden Elementen läßt sich aus dem Spektrum keine Komplexbildung mit H_2OXS erkennen, mit Aminopolykarbonsäuren oder Acetylaceton beobachtet man jedoch Komplexbanden und gleichzeitig Extinktionsabnahmen infolge Reduktion. Durch Extrapolation auf Reaktionszeit 0 lassen sich so Extinktionsdaten für die Berechnung

von Stabilitätskonstanten erhalten. Diese Methode ist jedoch nicht exakt, da das Komplextgleichgewicht durch unterschiedliche Reduktionsgeschwindigkeit der Gleichgewichtskomponenten - freies Metallion oder Komplex - verschoben sein kann.

4.2.1 Verbindungen der fünfwertigen Actiniden mit Essigsäure

Übersicht

Als feste Verbindung kennt man nur $\text{NpO}_2\text{AC}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, eine in Wasser sehr leicht, in Eisessig unlösliche grüne Substanz. In wäßrig-homogener Phase entsteht bei hoher Acetationenkonzentration auch ein 1:2-Komplexanion $\text{NpO}_2(\text{AC})_2^- \cdot \text{aq}$. Unter allen Acetatokomplexen der verschiedenen Actinidenionen weisen die der fünfwertigen bei weitem die kleinsten Stabilitätskonstanten auf ($\beta_{1,\text{Np}} \approx 8$).

Darstellung und Eigenschaften

Durch Eindunsten einer Lösung von NpO_2OH in Essigsäure über P_2O_5 und NaOH erhält man die Verbindung $\text{NpO}_2\text{AC}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (68EBSO). Sie entsteht ebenfalls durch Behandeln von feuchtem NpO_2OH mit Eisessig; zunächst löst sich das Hydroxyd und auf Zusatz von mehr Eisessig fällt das Acetatdihydrat aus, das in konz. Essigsäure unlöslich ist. Es hat sich als geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer fester Np(V)-Verbindungen erwiesen. Ein 1:2-Komplex ließ sich nicht herstellen.

Beim thermischen Abbau (Abbildung 4.2.1-1) verliert die Verbindung bei 90 bzw. 160°C je ein Mol H_2O und zersetzt sich bei 280°C zu NpO_2 ; sie enthält somit ein sehr fest gebundenes Hydratwasser. Versuche zur Darstellung von Plutonium(V)-acetat in wasserfreier Essigsäure ergaben unter verschiedenen Arbeitsbedingungen infolge Disproportionierung stets nur ein Gemisch von Pu(IV)- und Pu(VI)-acetat (67AJCL).

Komplexe in Lösung

Das Absorptionsspektrum einer Np(V)-Lösung ändert sich durch Zusatz von Na-Acetat derart, daß die 9804 Å-Bande zu höheren Wellenlängen rückt und an Intensität abnimmt. Selbst bei sehr hohen Ace-

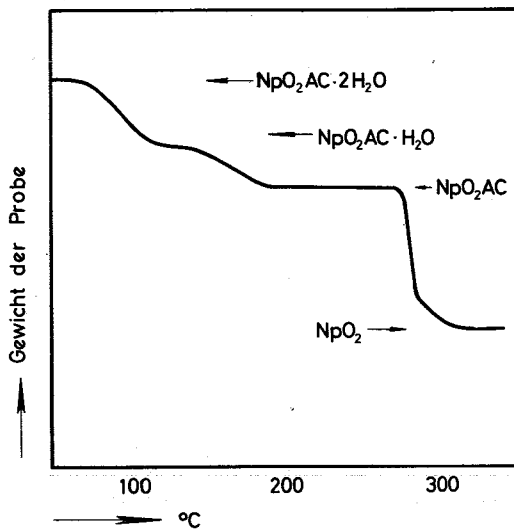


ABBILDUNG 4.2.1-1

Thermischer Abbau des $\text{NpO}_2\text{AC} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

tatkonzentrationen ($\approx 4 \text{ Mol/L}$) ist kein Abschluß der Verschiebung und Abnahme zu erkennen; das Reaktionsgleichgewicht liegt noch nicht vollständig auf der Seite des Komplexes. Die Auswertung mit dem Rechenprogramm PHOTO4 ergab, daß 1:1- und 1:2-Komplexe entstehen. Moskvín et al. (62MOPE) konnten durch Kationenaustauschversuche dieselben Komplextypen identifizieren.

TABELLE 4.2.1-1 Stabilitätskonstanten der Np(V)-Acetate

$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	μ	°C	Lit.
0,95	$\approx 1,20$	1	25	68EBSO
0,88	1,23	2	25	68EBSO
1,08	1,55	1,5	20	62MOPE

Ungeachtet des kleinen Zahlenwertes der Stabilitätskonstanten (Tabelle 4.2.1-1) ist der 1:1-Acetatokomplex des Np(V) für ein Kation mit nur einfach positiver Ladung relativ beständig. Sein $\lg \beta_1$ ist größer als das des Nickel(II)-acetatokomplexes ($\lg \beta_1 = 0,71$) (52FO). Darin drückt sich die allgemein gültige Regel aus, daß die Actiniden(V)-ionen etwa ebenso stabile Komplexe wie einige zweiwertige Kationen bilden.

IR-Spektrum und Konstitutionsangaben

Bis auf drei Banden bei 708, 763 und 1642 cm^{-1} ließen sich die Signale des IR-Spektrums den bekannten Schwingungen des Acetat- anions (58NA) zuordnen (Tabelle 4.2.1-2). Nach Grigorev (63GI) zeigt $\text{Be}(\text{AC})_2$ (aber nicht Na-acetat) im Spektralgebiet um 750 cm^{-1} ebenfalls eine zusätzliche Bande. Diese Verbindung hat eine poly- mere Struktur mit Acetatbrücken, welche vermutlich auch im Nep- tunylacetat vorliegt. Außer dem IR-Befund spricht dafür der Habi- tus und das Verhalten der Verbindung, die auch nach längerem Kon- takt mit der Mutterlauge nicht kristallin, sondern flockig-amorph erscheint, auf dem Röntgendiagramm keine Reflexe erzeugt und trotz großer Löslichkeit einmal ausgefällt nur sehr langsam wieder in Lösung geht. Die Banden bei 708 und 1642 cm^{-1} könnten koordinativ gebundenem Wasser angehören. Keine der beobachteten Banden läßt sich der asymmetrischen Yl-Ionenschwingung zuordnen (vermutete Lage $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$).

TABELLE 4.2.1-2 IR-Frequenzen von $\text{NpO}_2\text{AC} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

cm^{-1}		Zuordnung	cm^{-1}		Zuordnung
656	sw	CO_2 def (ν_5)	1484	sw	CH_3 def (ν_{13})
708	ss	(H_2O ?)	1546	ss	C-O as. (ν_8)
763	ss	?	1642	s	(H_2O ?)
976	sw	C-C val. (ν_4)	2865	sw	C-H sym (ν_1)
1024	s	CH_3 (ν_{14})	3330	ss	H_2O
1440	s	C-O sym. (ν_3)			

ss: sehr stark, s: stark, sw: schwach

4.2.2 Verbindungen der fünfwertigen Actiniden mit Oxy- und Thiokarbonsäuren

Übersicht

Die festen Verbindungen haben die Zusammensetzung $\text{MO}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Np), sie sind mittelgut bis leicht löslich in Wasser. Andere Typen sind bis jetzt nicht bekannt. Das gebundene Hydratwasser

scheint zur inneren Koordinationssphäre zu gehören.

In Lösung gibt es die Species $\text{MO}_2\text{L}\cdot\text{aq}$ und $\text{MO}_2\text{L}_2^-\cdot\text{aq}$, ligandenreichere wurden nicht gefunden. Die Stabilitätskonstanten sind sehr klein, etwa 1/100 der entsprechenden Urankonstanten. α -Hydroxycarbonsäuren bilden Chelate, Säuren mit Äther- oder Thiogruppen in α -Stellung nur Komplexe.

Nahezu alle Informationen beziehen sich auf Np(V); es existiert jedoch kein Hinweis, daß bei U(V), Pu(V) und Am(V) andere Verbindungen auftreten oder diese andere Eigenschaften hätten.

Pa(V) liegt in milchsaurer Lösung als stark hydrolysiertes Ion, vermutlich $\text{PaO}(\text{OH})_2$ MILCH, vor (62GELA).

Darstellung

Man setzt festes $\text{NpO}_2\text{AC}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in wenig Wasser mit der stöchiometrischen Menge des Liganden um, dunstet ein und zieht die freigesetzte Essigsäure bei 50 - 90°C im Vakuum ab. So wurden folgende Verbindungen erhalten: $\text{NpO}_2\text{GLY}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}_2\text{FCS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NpO}_2\text{TCS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abkürzungen s. Tabelle 4.2.2-1).

Thermischer Abbau

Das gebundene Wasser wird bei 90 - 150°C in einer Stufe abgegeben, die Verbrennung zum Oxid erfolgt bei 250 - 350°C (Tabelle 4.2.2-1).

TABELLE 4.2.2-1 Zersetzungstemperatur der Np(V)-Oxy- und Thiokarbonate (Halbstufentemperatur in °C)

	$\text{NpO}_2\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NpO}_2\text{L} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NpO}_2\text{L} \rightarrow \text{Np-Dioxid}$
Furankarbonsäure (HFCS)	≈ 90	290
Thiophenkarbonsäure (HTCS)	≈ 100	350

Komplexe in Lösung

Die einbasigen Oxy- und Thiokarbonsäuren rufen im Absorptionsspektrum des Np(V) eine Komplexbande bei ca. 9860 Å und einen isosbestischen Punkt hervor. Ähnlich wie bei Essigsäure überlagern sich

der Peak des freien Neptunylkations und des Komplexes so stark, daß beide nicht getrennt sichtbar sind (Abbildung 4.2.2-1). Die Auswertung mit dem Rechenprogramm PHOTO4 ergibt, daß sich der 1:1-Komplex gebildet hat. Durch Ionenaustausch wurde bei Milchsäure auch der 1:2-Komplex nachgewiesen, der spektralphotometrisch bei Ligandenkonzentrationen bis 0,2m nicht zu erkennen ist.

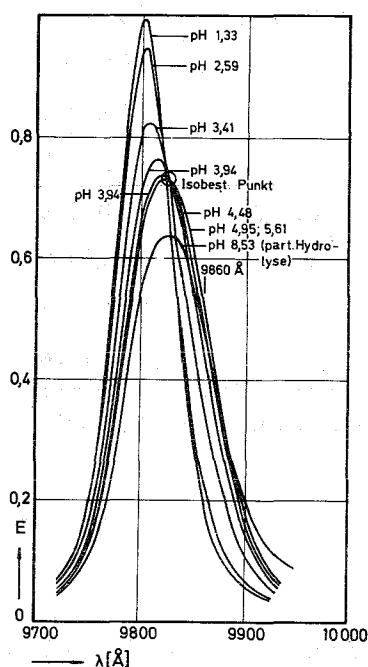


ABBILDUNG 4.2.2-1

Absorptionsspektren von Np(V) bei Gegenwart von Glykolsäure (68EBSA1)

Stabilitätskonstanten und Konstitution

Die Logarithmen der Stabilitätskonstanten von $\text{NpO}_2\text{FCS}\cdot\text{aq}$ und $\text{NpO}_2\text{TCS}\cdot\text{aq}$ (Tabelle 4.2.2-2), aufgetragen als Funktion des Liganden-pK-Wertes, liegen zusammen mit $\lg \beta_1$ von $\text{NpO}_2\text{AC}\cdot\text{aq}$ auf einer Geraden. Dagegen liegt $\lg \beta_1$ der Np(V)- α -Hydroxykarbonate um $\Delta \lg \beta \approx 1$ über der Geraden. Analog wie bei den sechswertigen Actiniden (Abbildung 4.1.1-2) geht daraus hervor, daß die Verbindungen der Säuren R-CH(OH)COOH Chelate und die der anderen Säuren Komplexe sind.

In den IR-Spektren ließen sich die für koordiniertes Wasser charakteristischen Banden weder nachweisen noch ausschließen. Auch die ring-breathing-Banden des Thiophen- und Furanringes sowie die asymmetrische Schwingungsbande des Neptunylions, die alle um 800 cm^{-1} liegen, ließen sich nicht sicher identifizieren (im Gebiet $790 - 850 \text{ Å}$ tritt eine breite, etwas aufgespaltene Bande auf). Das IR-Spektrum erlaubt daher keine sicheren Aussagen über die Konstitution.

TABELLE 4.2.2-2 Stabilitätskonstanten der Chelate des
fünfwertigen Neptuniums mit Oxykarbonsäuren

Ligand	Ionen- stärke	lg β_1	lg β_2	Lit.
Glykolsäure	0,1	1,51		68EBSA
	0,2	1,60		65NM
Milchsäure	0,1	1,75		69EBSA
	0,2	1,56	2,20	65NM
α -Hydroxybuttersäure	0,1	1,62		69EBSA
α -Hydroxyvaleriansäure	0,1	1,59		69EBSA
α -Hydroxycaprinsäure	0,1	1,63		69EBSA
Weinsäure	0,05	2,32	4,30	61MOMZ
Zitronensäure	0,05	3,67	2,69*	61MOMZ
Thiophenkarbonsäure	1	$\approx 0,5$		69EBBA
Furankarbonsäure	1	≈ 0		69EBBA

* β_H : Stabilitätskonstante für das Hydrogenchelate $\text{NpO}_2\text{HCIT}^-$
Zitronensäure ist H_3CIT

4.2.3 Verbindungen der fünfwertigen Actiniden mit Aminokarbonsäuren

Übersicht

Aus dieser Gruppe sind eingehende Untersuchungen mit NpO_2^+ und PuO_2^+ sowie Angaben über Pa(V) bekannt. Das Uranyl(V)-Ion disproportioniert so schnell und fünfwertiges Americyl wird so schnell radiolytisch reduziert, daß bisher keine Messungen der Chelatgleichgewichte möglich waren. Die Dioxometall(V)-kationen bilden mit einbasigen Aminokarbonsäuren 1:1- und 1:2-Verbindungen, mit den mehrbasigen Aminosäuren höchstens 1:1-Chelate (Abbildung 4.2.3-1). Bei Äthylendiamintetraessigsäure tritt außer der angegebenen 1:1-Verbindung auch ein Chelat mit 2 Mol Metall pro Mol Ligand auf.

Ein Molekül einer mehrzähligen Aminopolykarbonsäure kann höchstens mit drei ihrer Donatoratome an das Neptunium(V)-kation gebunden sein; die Anlagerung weiterer Donatoratome desselben Liganden wird durch die sperrigen Yl-Sauerstoffe verhindert. Stattdessen kann sich ein Chelathydroxyd bilden, in welchem das Metall die Koordinationszahl vier hat. Anstelle des OH-Ions kann auch ein Acetat treten, wodurch ein gemischtes Chelat $\text{NpO}_2\text{NTE}(\text{AC})^{3-}$ entsteht.

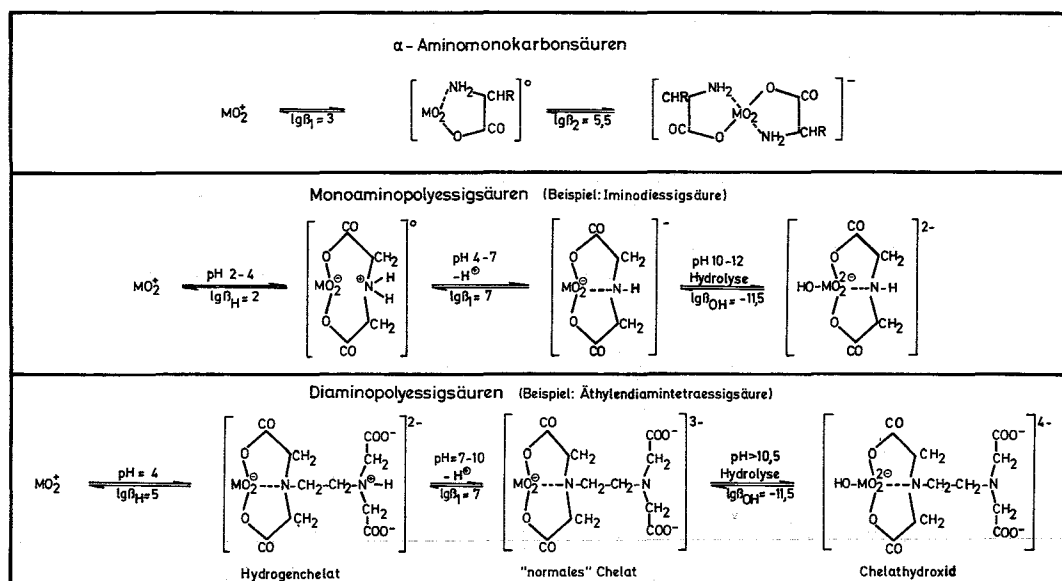


ABBILDUNG 4.2.3-1 Reaktionsschema der Actiniden(V)-Aminokarbonate

Im Gegensatz zu den Aminopolykarbonaten der sechswertigen Actiniden lösen sich die der fünfwertigen leicht. Präparative Untersuchungen sind bisher nicht ausgeführt worden.

Pa(V) reagiert mit Äthylendiamintetraessigsäure (69SIKO) zu dem Chelat $Pa(OH)_2(ADTE)^-$ mit $\lg \beta_1 = 22,1$ ($\mu = 1$; $20^\circ C$). Wie in vielen Fällen gleicht es auch hier nicht den fünfwertigen Transuranen, sondern den Elementen der 5. Nebengruppe.

Ältere Untersuchungen

Aus den Jahren 1959 - 1962 gibt es einige russische Publikationen über die Reaktion von Np(V) und Pu(V) mit Äthylendiamintetraessigsäure (H_4ADTE), worin die Autoren aus spektralphotometrischen (59ZONO, 59GEME) und Ionenaustausch-Versuchen ableiten, daß die Verbindungen die Zusammensetzung MO_2ADTE^{3-} bzw. $(MO_2)_2ADTE^{2-}$ haben. Auffallend ist an den Stabilitätskonstanten (Tabelle 4.2.3-1) der über den üblichen Rahmen hinausgehende große Unterschied zwischen den Daten verschiedenen Ursprungs und, daß die fünfwertigen Actiniden etwa gleich stabile H_4ADTE -Chelate wie die sechswertigen Actiniden bilden sollen. Das bei der Berechnung zugrunde gelegte Reaktionsschema ist, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, unvollständig; neben den in Betracht gezogenen 1:1-Chelaten entstehen auch noch andere Typen, die Konstanten sind daher nicht richtig.

TABELLE 4.2.3-1 Ältere Angaben über die Stabilität der H_4ADTE -Chelate von Np(V) und Pu(V)

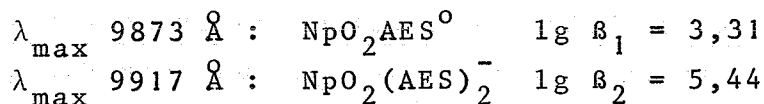
Verbindung	lg β			
	Np(V)	Lit.	Pu(V)	Lit.
MeO_2ADTE^{3-}	10,35	59GEME	10,17	59GEAM
	9,57	"		
	9,69	61ZOMM	12,9	61KA

Nachweis der Actiniden(V)-Aminopolykarbonate

Die Bildungsschemata und Stabilitätskonstanten der Neptunium(V)-aminokarbonate wurden fast ausschließlich spektralphotometrisch ermittelt. Als empfindlicher Indikator diente die intensive 9804 Å-Absorptionsbande des Neptunylions, welche die Entstehung von Verbindungen durch eine Änderung der Wellenlänge des Bandenmaximums anzeigt. Methode und Ergebnis der Untersuchungen sollen an zwei charakteristischen Beispielen erläutert werden. Die damit identifizierten Np-Verbindungen gibt es gleicherweise auch mit Pu(V), welches Ion mangels einer geeigneten Spektrallinie nur nach der Ionenaustauschmethode untersucht wurde.

Aminoessigsäure

Im Absorptionsspektrum einer Np(V) und Aminoessigsäure enthaltenden Lösung treten abhängig vom pH zwei Chelatbanden bei 9873 bzw. 9917 Å auf (Abbildung 4.2.3-2), parallel dazu wird die ursprünglich allein vorhandene 9804 Å-Bande des freien, hydratisierten Neptunyl(V)-Kations kleiner, bis sie bei ca. pH 9 ganz verschwunden ist. Die Auswertung der Extinktionsmeßdaten mittels eines Rechenprogramms ergab die Zuordnung und die Stabilitätskonstanten:



Die graphische Kontrolle des Resultates durch Einzeichnen der Meßwerte und der berechneten Extinktionskurven in ein gemeinsames Diagramm (Abbildung 4.2.3-3) zeigt vollständige Deckung und bestätigt somit die Zuordnung. Auch andere Alkyl- α -aminomonokarbonsäuren bilden die bei Aminoessigsäure identifizierten Chelattypen.

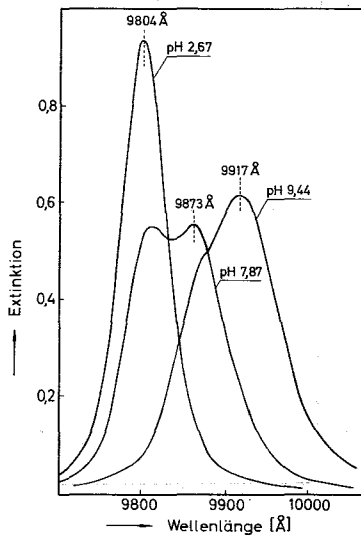


ABBILDUNG 4.2.3-2

Absorptionsspektren einer Np(V)/Aminoessigsäurelösung

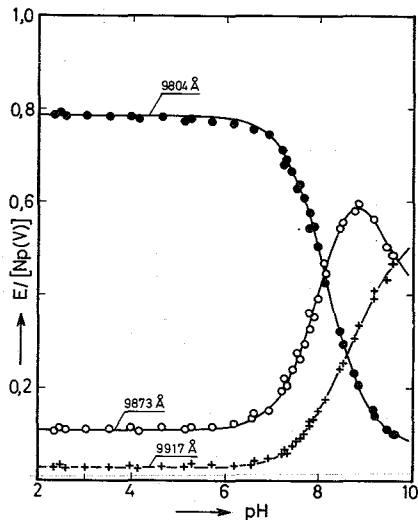


ABBILDUNG 4.2.3-3

Berechnete Extinktionskurven und gemessene Extinktionen im System Np(V)/HAES/H₂O

Äthylendiamintetraessigsäure

Im System Np(V)/H₄ADTE hängt das Absorptionsspektrum in komplizierterer Weise vom pH-Wert ab als im System Np(V)/HAES. Bei geringer spektraler Auflösung (59ZONO, 59GEME) sind zwei Chelatbanden zu sehen; die erste ab pH ≈ 5 und die zweite ab pH ≈ 11.

Zeichnet man mehrere Spektren in großer Wellenlängenspreizung übereinander (Abbildung 4.2.3-4), so erkennt man, daß statt der einen, scheinbar bei 9880 Å liegenden Bande in Wirklichkeit deren zwei bei 9774 Å und 9784 Å vorhanden sind (69EBWE1). Zunächst tritt von pH 5-7 die längerwellige auf und dann im Intervall pH 7-9 die kürzerwellige. Da die spektrale Halbwertsbreite kleiner ist als der Abstand der Banden, macht sich das Anwachsen und Abfallen ihrer Extinktion nur als eine Verschiebung des Maximums bemerkbar.

In der Übereinanderzeichnung gibt es drei isosbestische Punkte, die ebenso wie die Zahl der Banden auf ein Reaktionsschema mit drei Chelatverbindungen hinweisen. Das erste Chelat kann durch Reaktion des Neptunylions mit einem der folgenden Anionen entstehen: 1.) H₂ADTE²⁻, 2.) HADTE³⁻ und 3.) ADTE⁴⁻. Die anderen Formen der Liganden -

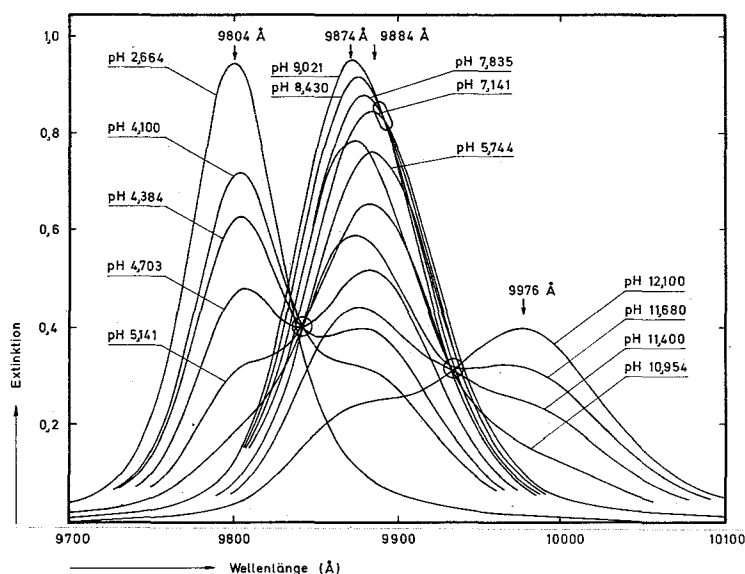


ABBILDUNG 4.2.3-4 Absorptionsspektren einer Lösung von Np(V) und Äthylendiamintetraessigsäure
Kreise, Oval: Isosbestische Punkte

H_4ADTE und H_3ADTE^- - kommen nicht als Reaktionspartner infrage, da ihre Konzentration im pH-Bereich der Chelatbildung verschwindend klein ist. Zur Bestimmung des im Chelat gebundenen Anions ist in Abbildung 4.2.3-5 die Größe: Extinktion/Metallkonzentration (" $\bar{\epsilon}$ ") gegen den Wert $(\epsilon_1 - \bar{\epsilon})/|X_i|$ aufgetragen, wobei für X_i die infrage kommenden Anionen der H_4ADTE eingesetzt sind. Wie in Abschnitt 3.2 abgeleitet wurde, entsteht für das richtige Anion eine Gerade. Nach Abbildung 4.2.3-5 ist das nur mit $X_i = HADTE^{3-}$ der Fall; die erste Koordinationsverbindung hat somit die Zusammensetzung NpO_2HADTE^{2-} , sie ist ein Hydrogenchelate. Für die zweite Verbindung ergab sich die Zusammensetzung NpO_2ADTE^{3-} , sie ist das normale Chelat, hervorgegangen aus dem Hydrogenchelate durch Abdissoziieren eines Wasserstoffions. Die dritte Verbindung kann ihrem Bildungs-pH zufolge (>10) nur durch eine Hydrolysenreaktion zustande kommen. Da das einfache Hydroxyd unlöslich ist, bei dem Versuch jedoch kein Niederschlag ausfällt, kann man annehmen, daß ein Chelathydroxyd $NpO_2(ADTE)(OH)^{4-}$ vorliegt. Die mathematische Auswertung der Extinktionsdaten durch Fehlerausgleich bestätigt diese Zuordnung und zeigt die Güte des Angleichs durch die vollständige Deckung von berechneten und experimentellen Werten (Abbildung 4.2.3-6).

Lösungen, deren Konzentrationsverhältnis Np: H_4ADTE etwa 2:1 beträgt, weisen von pH 5-10 nur eine Absorptionsbande bei 9890 Å auf. Ab pH 10

erscheinen 2 Banden bei ca. 10 000 Å und 10 100 Å. Analog zu dem oben angegebenen Reaktionsschema ist daraus auf die Chelate $|(\text{NpO}_2)_2\text{ADTE}|^{2-}$, $|(\text{NpO}_2)_2(\text{OH})\text{ADTE}|^{3-}$ und $|(\text{NpO}_2(\text{OH}))_2\text{ADTE}|^{4-}$ zu schließen.

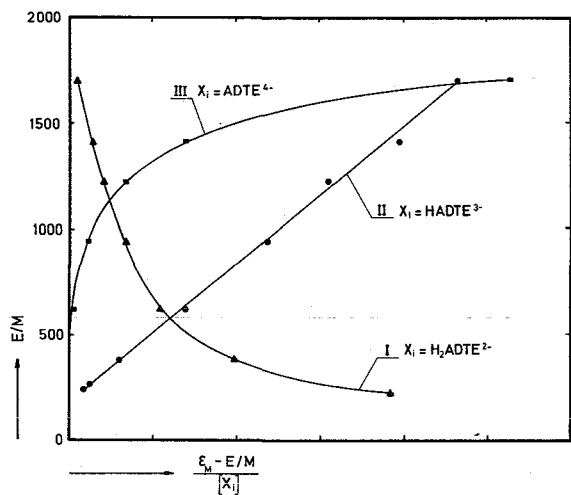


ABBILDUNG 4.2.3-5

Graphische Bestimmung des mit Np(V) reagierenden Anions (E: Extinktion, M: Np(V)-konzentration)

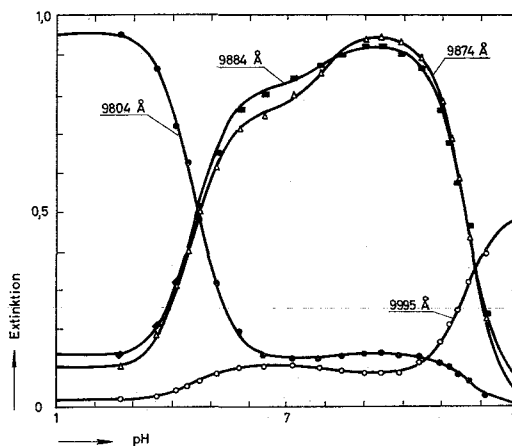


ABBILDUNG 4.2.3-6

Berechnete Extinktionskurven und gemessene Extinktionen im System Np(V)/H₄ADTE/H₂O

Stabilitätskonstanten und Konstitution

Die bei Äthylendiamintetraessigsäure beschriebenen drei Chelattypen

1. Hydrogenchelate MO_2HL
2. normale Chelate MO_2L
3. Chelathydroxyde $\text{MO}_2(\text{OH})\text{L}$

ließen sich bei allen Aminopolykarbonsäuren nachweisen. Ihre Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 4.2.3-2 zusammengestellt. Bei dem MO_2HL -Typ erkennt man zwei Gruppen: Säuren mit einem Stickstoff ergeben $\lg \beta_{\text{H}} = 1-2$ und Säuren mit mehreren Aminstickstoffen ergeben $\lg \beta_{\text{H}} = 4-5$. Bekanntlich ist das zuletzt abdissoziierende Proton einer Aminosäure am Stickstoff gebunden, daher sind in den Hydrogenchelaten der Monoaminopolyessigsäuren, welche Gruppe 1 bilden, wahrscheinlich nur die (zwei) in 1,5-Stellung stehenden Karboxylreste an das Metall gebunden. Zwei gebundene Wassermoleküle ergänzen die Koordinationszahl zu vier. Die resultierende Konstitution ist als No. I in Abbildung 4.2.3-7 angeführt. Bestätigt wird diese Zuordnung durch die Stabilitätskonstante des Np(V)-Komplexes von

TABELLE 4.2.3-2 Stabilitätskonstanten der Aminopolykarbonsäurechelate fünfwertiger Actiniden ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$) (69EBWE, 69EBWE1)

Ligand (H_NL)		lg(Stabilitätskonstante)		
		MO_2HL	MO_2L	$\text{MO}_2\text{L}(\text{OH})$
Iminodiessigsäure	Np	1,35	6,37	
	Pu		6,18	
N-Methyliminodiessigsäure	Np	1,28	7,37	
N-Hydroxyäthyliminodiessigsäure	Np	1,45	6,08	-11,42
Nitrilotriessigsäure	Np	1,77	6,80	-11,46
	Pu		6,91	
Nitrilodiessigmonopropionsäure	Np	2,35	7,00	-11,57
N-Hydroxyäthyl-äthylen-diamintriessigsäure	Np	4,06	6,87	-11,37
	Pu	4,46		
Äthylendiamintetraessigsäure	Np	4,80	7,33	-11,52
	Pu	5,30	15,35*	

*Stabilitätskonstante des 2:1-Chelates (59GEME)

Glutarsäure ($\lg \beta_1 = 1,43$), die ebenfalls zwei Karboxyle in 1,5-Stellung besitzt (69EBWE).

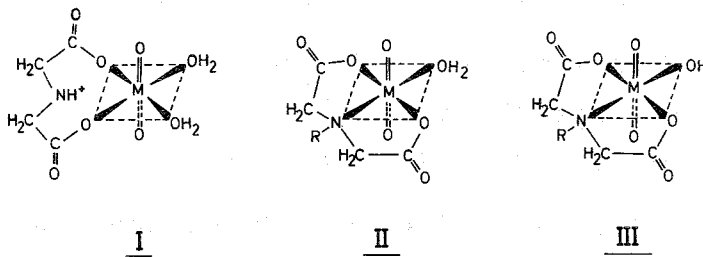


ABBILDUNG 4.2.3-7 Konstitution der Actiniden(V)-aminopolykarbonsäurechelate

Trägt man die Stabilitätskonstanten der normalen Chelate von Aminomonokarbonsäuren (Tabelle 4.2.3-3) und Aminopolykarbonsäuren (Tabelle 4.2.3-2) als Funktion der Zahl der verfügbaren Koordinationsstellen des Liganden auf, so entsteht eine von Koordinationszahl zwei bis Koordinationszahl drei ansteigende und darüber horizontale Kurve

(Abbildung 4.2.3-8). Der Einbau von mehr als drei Donatoratomen in einem Liganden ist daher ohne Einfluß auf die Stabilität seines Np(V)-Chelates (bei einfachen Kationen wie Am(III) ist $\lg \beta$ proportional der Donatoratomzahl). In einem Diagramm $\lg \beta = f(pK)$

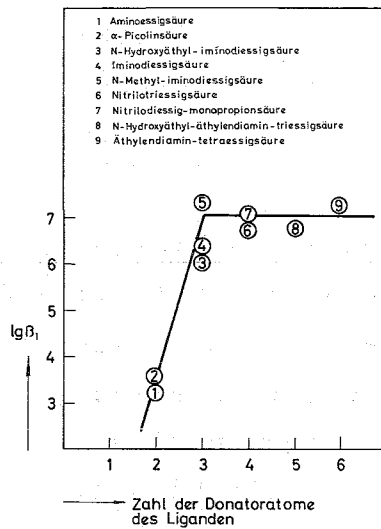


ABBILDUNG 4.2.3-8

Stabilitätskonstanten der Np(V)-aminokarbonsäurechelate als Funktion der Donatoratomzahl

liegen alle normalen Aminopolykarbonsäurechelate und die zweite Gruppe der Hydrogenchelate (Säuren mit zwei oder mehr N-Atomen!) auf der durch die Gleichung $\lg \beta_{Np} = 0,80 + 0,63 \cdot pK$ definierten Geraden. Wie in Abschnitt 4.2.2 ausgeführt wurde, ist das ein Anzeichen für gleichartigen Aufbau der inneren Koordinationssphäre; ebenso die in Abbildung 4.2.3-8 zum Ausdruck kommende Unabhängigkeit der Chelatstabilität von der Art der Aminopolyessigsäure.

Diese Zusammenhänge sind nur verständlich, wenn der Ligand in α -Amino-monokarbonsäurechelaten zweizählig, also mit allen koordinationsfähigen Gruppen, und in Aminopolykarbonsäurechelaten dreizählig über eine Iminodiessigsäuregruppe gebunden ist. Die übrigen koordinationsfähigen Gruppen der mehrzähligen Liganden bleiben ungebunden. Man kann sich die Begrenzung auf drei Koordinationsstellen als Folge des sperrigen Aufbaus der Yl-Ionen vorstellen, deren Sauerstoffe eine Umfassung durch polyzählige Liganden behindern.

Alle Chelathydroxyde haben $-\lg \beta_{OH} = 11,47 \pm 0,1$; auch sie müssen weitgehend gleichen Aufbau der inneren Koordinationssphäre haben. Maximal enthält diese vier Donatoratome; in den Aminopolyessigsäurechelaten drei vom Liganden und ein OH-Ion und in den Amino-monooessigsäurechelaten vier von zwei Liganden.

TABELLE 4.2.3-3 Stabilitätskonstanten der Actiniden(V)-Chelate von α -Aminokarbonsäuren ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

Ligand		lg(Stabilitätskonstante)		Lit.
		lg β_1	lg β_2	
α -Aminoessigsäure	Np	3,31	5,44	68EBWE
	Pu	3,04		68EBWE
α -Aminopropionsäure	Np	3,37	5,77	68EBSO
α -Aminobuttersäure	Np	3,21		68EBSO

Die aus dieser Abteilung folgende Konstitution der normalen Chelate und der Chelathydroxyde von Aminopolyessigsäuren mit Metall(V)-dioxokationen ist als No. II und III in Abbildung 4.2.3-7 gezeigt, die der 1:1- und 1:2-Chelate von Aminoessigsäure in Abbildung 4.2.3-9. Aus der Gleichheit der Stabilitätskonstanten aller α -Aminoalkylkarbonsäurechelate ist auf gleiche Konstitution zu schließen.

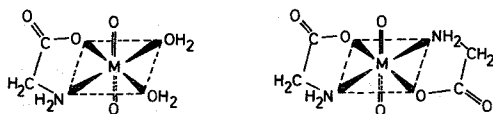


ABBILDUNG 4.2.3-9 Konstitution der Actiniden(V)-Aminosäurechelate

Gemischte Chelate

Das Np(V)-Chelat der Nitrilotriessigsäure kann anstelle eines OH-Ions auch andere einwertige Anionen wie Acetat, Glykolat und Aminoacetat zu gemischten Chelaten anlagern, die sich im Absorptionsspektrum durch eine bei ca. 9980 \AA liegende Bande bemerkbar machen. Die Unterscheidung der gemischten Chelate vom Chelathydroxyd ist dadurch gegeben, daß erstere im Intervall pH 8-9 entstehen, wogegen OH-Ionen erst oberhalb pH 10 angelagert werden. Mit $\beta_0 = 1$ ist das gemischte Acetatchelat $\text{NpO}_2(\text{NTE})(\text{AC})^{3-}$ etwa 1/10 so stabil wie der einfache Acetatokomplex (69EBSO).

4.2.4 Verbindungen der fünfwertigen Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren

Übersicht

Alle bekannt gewordenen Untersuchungen befassen sich mit fünfwertigem Neptunium. In fester Form kennt man die 1:1-Verbindungen $\text{NpO}_2\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit α -Picolinsäure und α -Picolinsäure-N-Oxid; spektral-photometrische Messungen zeigen, daß in Lösung Chelattypen der Zusammensetzung $\text{NpO}_2\text{L}^0\cdot\text{aq}$ und $\text{NpO}_2\text{L}_2^-\cdot\text{aq}$ vorliegen.

Aus den Stabilitätskonstanten und den IR-Spektren läßt sich ableiten, daß die Verbindungen mit α -Picolinsäure (HAPS) und α -Picolinsäure-N-Oxid (HAPSNO) Chelate mit zweizählig gebundenen Liganden sind. Das Picolinat ist etwa gleich stabil wie das Aminoacetat; da HAPS eine wesentlich stärkere Säure als Aminoessigsäure ist, muß die Bindung des Pyridinstickstoffs an das Np wesentlich stärker als die des Aminstickstoffs sein. Die maximale Koordinationszahl des Np(V) ist vier.

Darstellung

Die Pyridinkarbonate des fünfwertigen Neptuniums sind in Wasser wenig löslich, neigen jedoch sehr zur Übersättigung und fallen daher nur langsam aus. Man erhält die Verbindungen $\text{NpO}_2\text{APS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NpO}_2\text{APSNO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus einer Lösung von 50 mg $\text{NpO}_2(\text{Acetat})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ca. 10 ml Wasser auf Zusatz der zweifach stöchiometrischen Menge des Liganden als grünen bzw. braunen Niederschlag mit ca. 50%-iger Ausbeute. Der angegebene Kristallwassergehalt stellt sich beim Trocknen im Vakuum über P_2O_5 ein, im Trockenschrank bei 150°C entsteht die wasserfreie Verbindung. Durch Eindunsten einer Lösung von $\text{NpO}_2(\text{APS})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Dimethylsulfoxid (DMSO) erhält man das Solvat $\text{NpO}_2(\text{APS})\cdot 2\text{DMSO}$.

Thermischer Abbau

Das Hydratwasser der Verbindungen des Typs $\text{NpO}_2\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird in einer Stufe abgegeben (Abbildung 4.2.4-1). Die Temperatur für 50%-ige Dehydratation beträgt bei $\text{NpO}_2\text{APS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ca. 125°C und bei $\text{NpO}_2\text{APSNO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 90°C (Aufheizgeschwindigkeit $6^\circ\text{C}/\text{min}$); ähnlich wie bei den analogen Actiniden(VI)-Verbindungen ist das Wasser im HAPSNO-Chelat weniger fest gebunden als im HAPS-Chelat. Das Ver-

brennen des NpO_2APS zu NpO_2 erfolgt bei 370°C . Im Falle des NpO_2APSNO erhält man keine gut ausgeprägte Stufe, da die Verbindung ungleichmäßig verbrennt.

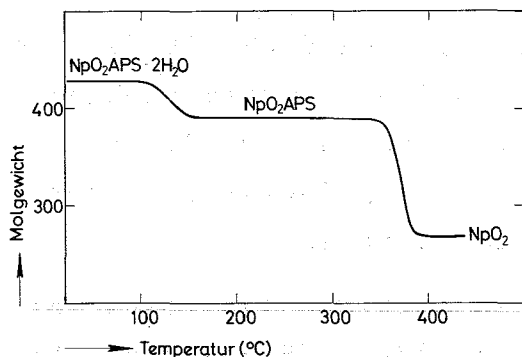


ABBILDUNG 4.2.4-1

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

Zusammensetzung und Stabilität der Chelate in Lösung

Pyridinkarbonsäuren mit der Karboxylgruppe in 2-Stellung rufen in Np(V) -Lösungen Chelatbanden hervor, die 50 bis 100 \AA von der Absorptionsbande des unkomplexen NpO_2^+ -Kations entfernt sind und bis zu etwa gleicher Höhe anwachsen (Tabelle 4.2.4-1). Bei HAPS, HAPSNO und HAPES treten je zwei Chelatbanden auf, die zur 1:1- bzw. 1:2-Verbindung gehören; HDIPS dagegen ruft nur eine Bande, dem 1:1-Chelat zugehörend, hervor. Liganden mit in β - oder γ -Stellung stehenden Karboxylgruppen sowie 6-Methyl- α -picolinsäure (HMAPS) bewirken eine etwas andere Spektralerscheinung: der 9804 \AA -Peak nimmt an Extinktion ab und verschiebt sich mit zunehmender Komplexbildung zu höheren Wellenlängen (Abbildung 4.2.4-2). Hier überlagern sich die Bande des freien Kations und die des Komplexes so stark, daß sie nicht getrennt auftreten.

TABELLE 4.2.4-1 Absorptionsmaxima von Pyridinkarbonsäurechelaten des Np(V)

	1. Chelatbande \AA	2. Chelatbande \AA
α -Picolinsäure	9861	9932
α -Picolinsäure-N-Oxid	9873	9941
α -Pyridylessigsäure	9871	9933
α, α -Dipicolinsäure	9895	
Nicotinsäure	9859	
Isonicotinsäure	9980	
6-Methyl-2-picolinsäure	9851	

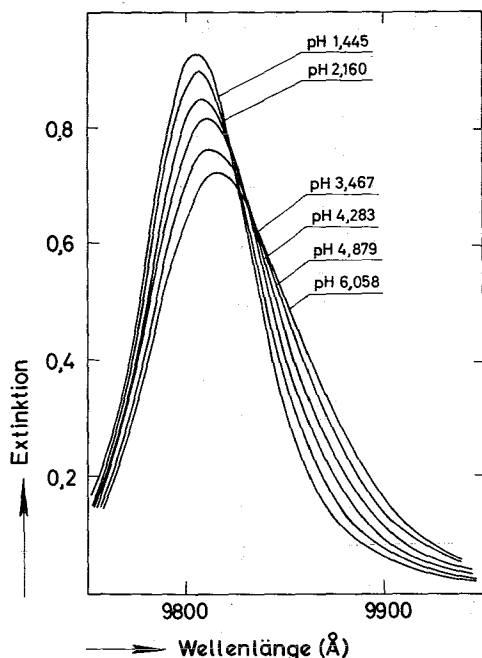


ABBILDUNG 4.2.4-2

Absorptionsspektren im System
Np(V)/HMAPS/H₂O

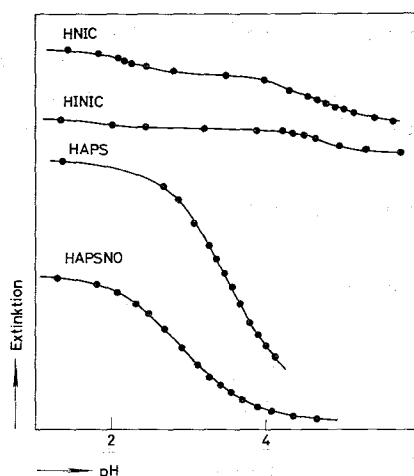


ABBILDUNG 4.2.4-3

Extinktionskurven des Np(V)
bei Gegenwart von Pyridin-
karbonsäuren

Ebenso wie die Form des Spektrums unterscheidet sich auch der Verlauf der Extinktionskurve verschiedener Liganden (Abbildung 4.2.4-3). Bei HAPS und HAPSNO verläuft sie anfangs horizontal und fällt dann in einer Stufe ab, bei den anderen Liganden ist kein horizontaler Ast zu erkennen, sondern ein schon bei niederem pH beginnender Abfall mit zwei mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Stufen (Abbildung 4.2.4-3). Mit den ersten beiden Pyridinkarbonsäureliganden bilden sich, wie die graphische Auswertung nach den in 3.2 beschriebenen Methoden ergibt, die Verbindungstypen NpO_2L^0 und NpO_2L_2^- . Bei den anderen Liganden ist der 1:1-Komplexreaktion eine Anlagerung des undissoziierten Liganden zum Hydrogenkomplex NpO_2HL^+ vorgelagert; 1:2-Komplexe ließen sich dagegen bei Ligandenkonzentrationen bis 0,2M nicht nachweisen. Die mit dem Datenverarbeitungsprogramm PHOTO4 berechneten Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 4.2.4-2 zusammengestellt.

Konstitution

In einer graphischen Darstellung $\lg \beta = f(\text{pK})$ fallen folgende Stabilitätskonstanten auf je eine gemeinsame Gerade: a) Np(V)-picolinate und verschiedene Np(V)-Oxinate, b) Np(V)-N-Oxipicolinat und

TABELLE 4.2.4-2 Stabilitätskonstanten der Np(V)-Pyridinkarbonsäurechelate (69EBBA) (25°C)

	$\lg \beta_H$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	μ
α -Picolinsäure	-	3,59 3,55	6,54 6,34	0,1 1
α -Picolinsäure-N-Oxid	-	1,94 2,03	2,96 3,05	0,1 1
α -Pyridylessigsäure	*	1,58 1,30	1,72	0,1 1
Nicotinsäure	*	1,29		1
Isonicotinsäure	*	1,63		1
6-Methyl-2-picolinsäure	0,7	1,41		1

* $\lg \beta_{HL}$ etwa 0,5

acetylacetonat sowie c) alle anderen Np(V)-pyridinkarbonate und Np(V)-acetat (Abbildung 4.2.4-4). Das bedeutet, daß drei verschie-

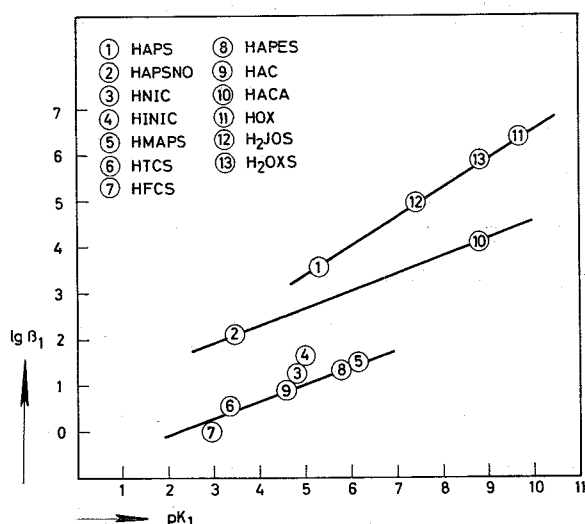


ABBILDUNG 4.2.4-4

Zusammenhang der Stabilitätskonstanten von Np(V)-pyridin-karbonaten und dem pK -Wert des Liganden

dene Konstitutionen vorliegen. Das Picolinat ist, wie das IR-Spektrum und die hohe Stabilität zeigt, ein Chelat. Auch die Verbindungen der mittleren Geraden - Acetylacetonat und N-Oxipicolinat - sind Chelate (IR!, s.u.), die geringere Stabilität ist darauf zurückzuführen, daß hier Chelatsechsringe vorliegen, während das Picolinat und die Oxinate Chelatfünfringe darstellen. Die Verbindungen der Geraden "c" sind wahrscheinlich einfache Komplexe.

Die Konstitution von $NpO_2APS \cdot 2H_2O$ und $NpO_2APSNO \cdot 2H_2O$ läßt sich aus dem IR-Spektrum ableiten (Tabelle 4.2.4-3). Das Picolinat enthält

TABELLE 4.2.4-3 IR-Banden der Np(V)-Pyridinkarbonate

NpO ₂ APS·2H ₂ O		NpO ₂ APSNO·2H ₂ O	
cm ⁻¹	Zuordnung	cm ⁻¹	Zuordnung
674	H ₂ O (koord.)	738 s	ν ₃ (NpO ₂) ?
756 s		774 s	
775 s	ν ₃ (NpO ₂) ?	806	
812 s		1204	ν _{N-O}
1018	"ring-breathing"	1215	"
1414	CO ₂ sym.	1442	CO ₂ sym.
1568	CO ₂ asym.	1630	CO ₂ asym.
1586	"	1648 s	"
1650	H ₂ O (koord.)*1212	1654 s	"
3200	H ₂ O *2400	3100-3400	H ₂ O

s = schwach *Bandenlage im NpO₂APS·2D₂O!

je eine Bindung vom Zentralion zum Pyridinstickstoff und zur Carboxylgruppe (ungebundener Pyridin-Stickstoff resultiert in einer ring-breathing-Frequenz von 1005 cm⁻¹!). Weiterhin ist das Wasser im Picolinat koordinativ gebunden, wie aus dem Auftreten der charakteristischen Frequenzen 674 und 1650 cm⁻¹ hervorgeht. Die Zuordnung dieser Banden wurde durch das IR-Spektrum der deuterierten Verbindung NpO₂APS·2D₂O sichergestellt, worin nur die dem Wasser zugeschriebenen Banden verschoben sind (ν_{H₂O}/ν_{D₂O} ≈ 1,33 - 1,36, Theorie 1,41!)

Abbildung 4.2.4-5 zeigt die resultierende Konstitution. Bei NpO₂APSNO·2H₂O beweist die Position und die Aufspaltung der N-O-Frequenz eine chelatartige Bindung des Liganden über den N-Oxid-sauerstoff. Hier ließen sich ebenso wie bei UO₂(APSNO)₂·2H₂O keine Banden auffinden, die dem koordinativ gebundenen Wasser zugeschrieben werden können.

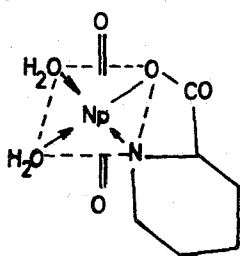


ABBILDUNG 4.2.4-5

Konstitution des Neptunyl(V)-picolinathydrates

4.2.5 Verbindungen der fünfwertigen Actiniden mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten

Übersicht

Es gibt Verbindungen des Typs $MO_2L \cdot 2H_2O$, $H|MO_2L_2|$ und $MO_2L \cdot 2HL$ mit 8-Hydroxychinolin, seinen 5,7-Dihalogen- und 5-Sulfonsäurederivaten. Der 1:3-Typ ist nur von Pu(V) bekannt, das sich jedoch sonst nicht von Np(V) unterscheidet. Typisch für die Reaktionen des Np(V) ist das in Abbildung 4.2.5-1 angegebene Schema der Komplexreaktionen mit 8-Hydroxychinolin. In Lösung liegt je nach pH und Oxinkonzentration das 1:1- oder das 1:2-Chelat vor. Letzteres kann mit großen Kationen als schwerlösliches Salz gefällt werden, es ist das Anion der Säure $H|MO_2L_2|$.

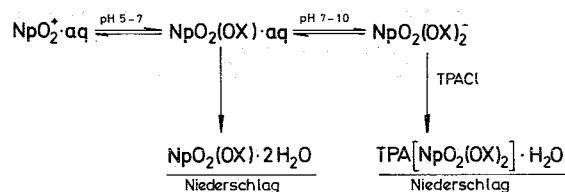


ABBILDUNG 4.2.5-1 Reaktionsschema des Systems Np(V)/8-Hydroxychinolin (TPA = $(C_6H_5)_4As^+$, HOX = C_9H_6NOH)

Die Oxinate gehören zu den stabilsten Actiniden(V)-koordinationsverbindungen, sie sind Chelate.

Verbindungen des fünfwertigen Americiums und Urans mit Oxin und seinen Derivaten sind nicht bekannt.

Darstellung

Durch Zugabe von Ammoniak zu einer Lösung von Oxinen und Np(V) bzw. Pu(V) entstehen die in Tabelle 4.2.5-1 angeführten in Wasser schwer löslichen Chelatverbindungen. Überraschenderweise ist das Metall:Ligand-Verhältnis und der Fällungs-pH-Wert für die beiden Actiniden(V)-kationen nicht gleich. Np(V) ergibt bei pH 5-6 ein 1:1-Chelatdihydrat, Pu(V) dagegen bei pH 6-7 die Verbindungen des Typs $PuO_2L \cdot 2HL$ mit $HL = HOX, HMCO, HDCO$. Mit Methyloxin wird von beiden Kationen bei pH 8 nur die 1:2-Verbindung $MO_2MOX \cdot HMOX \cdot H_2O$ erhalten.

Durch Lösen von $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in überschüssiger HOX-Lösung bei pH 7-8 und Zugabe von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ kann das Tetraphenylarsoniumsalz des Anions $\text{NpO}_2(\text{OX})_2^-$ ausgefällt werden. Aus Dimethylsulfoxidlösung erhält man das Solvat $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{DMSO}$.

TABELLE 4.2.5-1 In fester Form erhaltene Transuran(V)-Oxinate (67KEEB)

		Np(V)	Pu(V)
8-Hydroxychinolin	HOX	$\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PuO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{HOX} \cdot x\text{H}_2\text{O}^{1)}$
5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin	HDCO	-	$\text{PuO}_2(\text{DCO}) \cdot 2\text{HDCO} \cdot x\text{H}_2\text{O}^{1)}$
2-Methyl-8-Hydroxychinolin	HMOX	$\text{NpO}_2(\text{MOX}) \cdot \text{HMOX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PuO}_2(\text{MOX}) \cdot \text{HMOX} \cdot \text{H}_2\text{O}$
5-Chlor-8-Hydroxychinolin	HMCO	-	$\text{PuO}_2(\text{MCO}) \cdot 2\text{HMCO} \cdot x\text{H}_2\text{O}^{1)}$

1) $x=1$ oder 2

Absorptionsspektren

Nur die Plutonium(V)-Oxinate sind in organischen Medien löslich, so daß nur von ihnen die Lichtabsorption in Lösung (Abbildung 4.2.5-2) untersucht werden kann. Qualitativ gleichen die Spektren denen der Pu(III)- und Pu(IV)-Oxinate. Die Maximumwellenlänge ist 20-50 Å niedriger, der Extinktionsmodul beträgt etwa 3/4 des entsprechenden Pu(IV)-Chelates. Daraus ist zu schließen, daß die Verbindungen in Lösung nicht dissoziieren und in ihnen nur "stark" gebundene Liganden vorhanden sind. Eine lediglich schwache Anlagerung als neutrale Molekel müßte sich an einem niedrigen Extinktionsmodul und durch das Auftreten der Bande des freien Liganden bemerkbar machen.

Extraktion

Im Tracermaßstab (10^{-7} mol/L) extrahiert in Chloroform gelöstes Oxin die fünfwertigen Transurane nicht. Das gleiche wurde bei Experimenten mit Thenoyltrifluoroacetone festgestellt (64FOFE). Die Nichtextraktion ist zumindest bei Plutonyl(V) überraschend, dessen Verbindungen ja in Chloroform löslich sind. Mit Gewichtsmengen an Pu(V) ($2 \cdot 10^{-4}$ m) tritt jedoch eine geringe, aber gut meßbare Extraktion ein (Abbildung 4.2.5-3). Besser verständlich ist die Nichtextra-

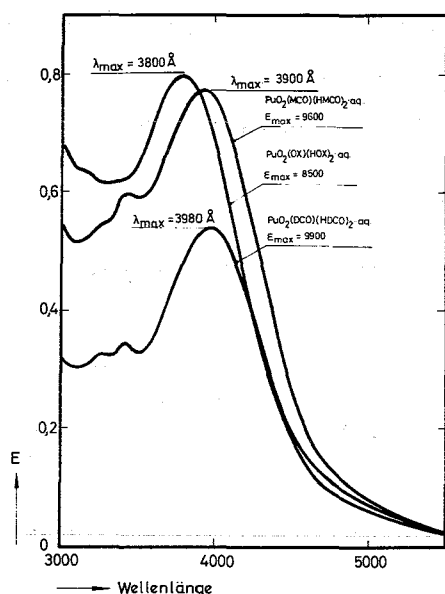


ABBILDUNG 4.2.5-2

Lichtabsorptionskurven in CHCl_3 gelöster Pu(V)-Oxinate

hierbarkeit der Np(V)-Oxinate, da $\text{NpO}_2\text{OX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CHCl_3 und Wasser unlöslich ist und das Anion $|\text{NpO}_2(\text{OX})_2|^-$ in Form des ebenfalls Chloroform-unlöslichen Natriumsalzes vorliegt. Setzt man der wäßrigen Phase Tetraphenylarsoniumchlorid zu, so entsteht das Chloroform-lösliche TPA-Salz und es tritt Extraktion ein.

Beide Verteilungskurven weisen etwa Steigung 1 auf; bei Bildung der in die organische Phase übergehenden Verbindung wird somit ein Wasserstoffion freigesetzt.

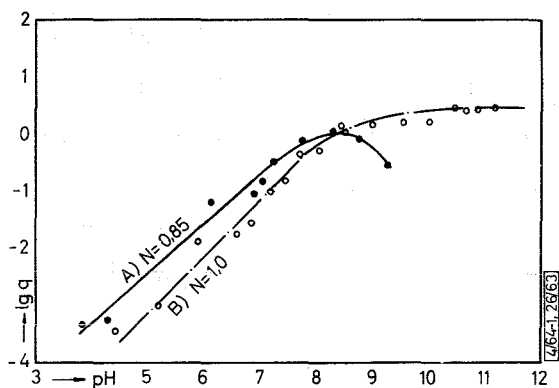


ABBILDUNG 4.2.5-3

Extraktionskurven der Actiniden(V)-Oxinate

A) Pu(V), $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

B) Np(V) + 0,01m $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$
org. Phase 0,1m HOX in CHCl_3

Das Extraktionsverhalten des fünfwertigen Protaktiniums weicht von dem der Transurane(V) vollständig ab und gleicht dem von Nb(V) und Ta(V). Insbesondere tritt mit HOX/ CHCl_3 schon bei pH-Werten um 2 nahezu vollständige Hin- und oberhalb pH 10 eine weitgehende Rückextraktion auf (67KEMO).

Thermischer Abbau

Auf der Thermowaage gibt $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ das Hydratwasser bei 140°C (Temperatur für 50%-igen Gewichtsverlust) ab. Das zurückgebliebene $\text{NpO}_2(\text{OX})$ verbrennt bei 355°C zu NpO_2 .

Chelate in Lösung

Im Absorptionsspektrum des $\text{Np}(\text{V})$ erscheinen durch Chelatbildung mit Oxin zwei Chelatbanden (Abbildung 4.2.5-4), dasselbe ist bei den Sulfonsäuren des Oxins der Fall. Die Wellenlängendifferenz zur 9804 \AA -Bande beträgt ca. 100 und 200 \AA (HOX) bzw. 90 und 180 \AA (H_2OXS). Nach der Methode von Job (s. Teil 3.2, Abbildung 3.2-6) gehört die erste Chelatbande zu der 1:1- und die zweite zu der 1:2-Verbindung. Ein anderer Beweis für die Zuordnung liegt in der Tatsache, daß aus Lösungen, welche die erste Bande zeigen, langsam die Verbindung $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ausfällt und weiterhin in der schon beschriebenen Ausfällung des Tetraphenylarsoniumsalzes der Formel $\text{TPA}[\text{NpO}_2(\text{OX})_2]$ bei pH 7-9. Ähnliche Reaktionen sind von fünfwertigem Vanadin und Molybdän bekannt (50BOPA, 62UMME), die beide Oxyhydroxyionen $\text{MO}(\text{OH})^{2+}$ bilden.

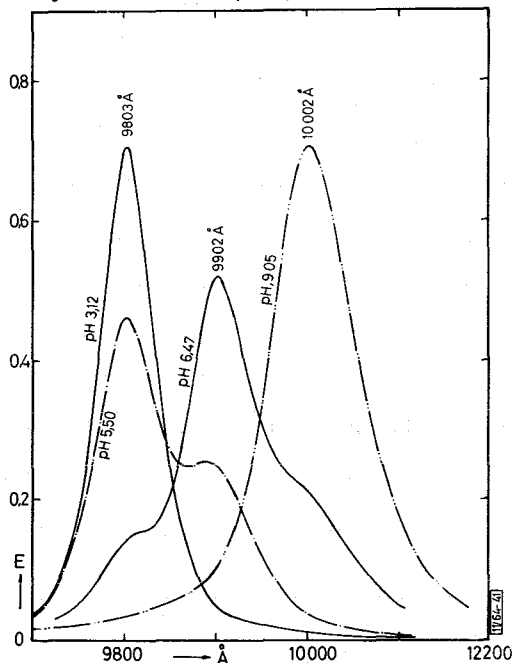


ABBILDUNG 4.2.5-4

Absorptionsspektren im System
 $\text{Np}(\text{V})/\text{HOX}/\text{H}_2\text{O}$

Die Zusammensetzung der $\text{Pu}(\text{V})$ -Oxinate wurde aus Kationenaustauschmessungen abgeleitet, die man durch Parallelversuche mit $^{238}\text{Np}(\text{V})$ kontrollierte (65KEEB). Es entstehen ebenfalls 1:1- und 1:2-Chelate.

Mit Halogenderivaten des 8-Hydroxychinolins sind infolge der geringen Wasserlöslichkeit keine Versuche in homogen-wässriger Phase möglich.

Stabilitätskonstanten und Konstitution

Die aus spektralphotometrischen (Np) und Ionenaustausch-Daten (Pu) berechneten Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 4.2.5-2 zusammengestellt.

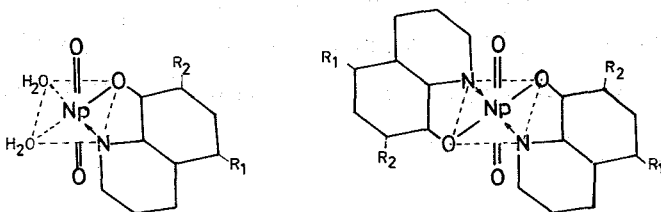
TABELLE 4.2.5-2 Stabilitätskonstanten der Actiniden(V)-Oxinate (67KEEB) (25°C, $\mu = 0,1$)

	Np(V)		Pu(V)	
	lg β_1	lg β_2	lg β_1	lg β_2
8-Hydroxychinolin	6,32	11,50	-	-
8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure	5,79	10,58	5,71	-
7-Jod-8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure	4,94	9,54	5,08	9,1

Aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergab sich für das Neptunium(V)-8-Hydroxychinolin-5-sulfonat: $\Delta H_1 = -10,6$ kcal/Mol, $\Delta H_2 = -8,2$ kcal/Mol, $\Delta S_1 = 9,4$ cal/Mol·Grd, $\Delta S_2 = 6,7$ cal/Mol·Grd. Enthalpie und Entropie sind ebenso wie die Stabilitätskonstanten so abgestuft wie es eine statistische Betrachtung für sukzessive Chelatbildung erwarten läßt. Auch der Vergleich mit den Stabilitätskonstanten von $\text{Cu}(\text{OX})_2$ und $\text{Zn}(\text{OX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, deren Chelatnatur durch Röntgenstrukturanalyse erwiesen ist (64PA), bestätigt das Vorliegen echter Chelate. Man kann daher für die Oxinate die in Abbildung 4.2.5-5 gezeigte Konstitution annehmen. Die direkte Bindung der H_2O -Moleküle an das Zentralatom wird aus der hohen Abspaltungstemperatur (140°C) geschlossen.

ABBILDUNG 4.2.5-5

Konstitution der Np(V)-Oxinate



4.3.1 Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit Essigsäure

Übersicht

Acetatokomplexe der Actiniden(IV)-Ionen sind in Lösung mit bis zu fünf und in Substanz mit bis zu sechs Acetatresten pro Zentralatom bekannt, weiterhin gibt es eine Reihe basischer Verbindungen. Die Kristallstruktur der Tetraacetate von Th(IV) und U(IV) besteht in einer unendlichen Kette, in welcher jeweils acht Sauerstoffe um das zentrale Kation ein deformiertes quadratisches Antiprisma bilden. Jede Karboxylgruppe ist mit dem einen Sauerstoff an das vorhergehende und mit dem anderen an das folgende Metallion in der Kette gebunden. In Lösung liegen Inselstrukturen vor.

Die Komplexstabilität der Actiniden(IV)-acetate ist relativ klein, so daß sie nur bei hohen Acetatkonzentrationen nicht hydrolysiert werden.

Darstellung

Eine Acetatverbindung des Thoriums wurde bereits 1829 von J.J. Berzelius als "emallweißes" Pulver beschrieben. Auch Uran(IV)-Tetraacetat ist seit 1843 (C. Rammelsberg) bekannt. Man erhält die wenig löslichen wasserfreien Tetraacetate $M(AC)_4$ ($M = Th, U(IV)$) durch Reaktion der Metalltetrachloride mit konz. Essigsäure in Nadelform (32ROKE, 67MOIS). Anscheinend gibt es keine definierten Hydrate der Tetraacetate.

Von Carmeri (25CA) wurde erstmals ein Hexaacetatokomplex des Thoriums in Form des Guanidiniumsalzes $|CN_3H_6|_2|Th(AC)_6|$ beschrieben. Die Verbindung fällt nach (67MOIS) in hydratisierter Form an, ist relativ schlecht löslich und kann ohne Zersetzung entwässert werden.

Aus verdünnter wäßriger Th-Nitratlösung erhält man mit Na- oder Ammoniumacetat die Reihe der unlöslichen basischen Verbindungen $Th(OH)_i(AC)_{4-i}$ mit $i = 1; 1,5; 2$ und $2,5$ (63KOKS, 67MOIS, 66KAKO).

Über feste Verbindungen der Transurane(IV) mit Essigsäure ist bisher nichts veröffentlicht worden.

Komplexe in Lösung und Stabilitätskonstanten

Nach konduktometrischen Messungen ist in Wasser gelöstes $\text{Th}(\text{AC})_4$ zu 85% in Th^{4+} und AC^- dissoziiert (63KOKS). Zugabe von Na-Acetat zu einer Lösung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ oder ThCl_4 ergibt stets basische Acetate. Daran zeigt sich, daß bei Thorium die Tendenz zur Bildung von Komplexen mit Acetat klein und die Hydrolyse bevorzugt ist. Bisher sind auch die Stabilitätskonstanten noch nicht bekannt, obwohl aus der Leitfähigkeit von Lösungen des $\text{Th}(\text{AC})_4$ in verdünnter Essigsäure auf die Gegenwart der Komplexionen $\text{Th}(\text{AC})_i^{(4-i)+}$ zu schließen ist (31BIME). In 3M Na-Acetat haben die Th-Acetatokomplexe aufgrund von Dialysenmessungen ein Molekulargewicht von etwa 2350; das entspricht der Formel $|\text{Th}(\text{AC})_6|_4^{2-}$, es könnte sich jedoch auch um ein kondensiertes basisches Acetat handeln (64FA). Lösungen des Guanidiniumhexaacetatokomplexes weisen eine Leitfähigkeit auf, die für eine Dissoziation in Guanidiniumkationen und $|\text{Th}(\text{AC})_6|^{2-}$ -Anionen spricht (67MOIS).

Pu(IV) bildet in ca. 0,2M Acetatlösung bei $\text{pH} \approx 4$ einen Pentaacetatkomplex, dessen Stabilitätskonstanten potentiometrisch und spektralphotometrisch mit mäßiger Übereinstimmung ermittelt wurden (Tabelle 4.3.1-1).

TABELLE 4.3.1-1 Stabilitätskonstanten der Pu(IV)-Acetatokomplexe ($\mu = 0,5$; $T = 25^\circ\text{C}$)

$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	Methode	Lit.
5,31	9,00	13,90	18,3	22,60	potentiometrisch	62NESA
4,89	9,84	14,64	19,36	22,91	spektralphotom.	63NESA

Konstitution im kristallinen Zustand

Das IR-Spektrum des $\text{Th}(\text{AC})_4$ zeigt eine breite, mehrfach aufgespaltene Absorption im Gebiet $1350 - 1633 \text{ cm}^{-1}$. Man kann Banden bei 1545 und 1568 cm^{-1} der asymmetrischen Schwingung und bei 640 und 675 cm^{-1} der Deformationsschwingung der Karboxylgruppe zuschreiben. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei $|\text{CN}_3\text{H}_6|_2|\text{Th}(\text{AC})_6|$ eine nicht aufgespaltene asymmetrische Schwingung. Das gleiche gilt für die bei etwa 950 cm^{-1} liegende C-C-Schwingungsbande. Man hat daraus

den Schluß gezogen, daß im normalen Komplex die Acetatreste verschiedenartig, im Hexaacetatokomplex jedoch alle gleichartig an das Metall gebunden sind (67MOIS).

Die röntgenographische Strukturbestimmung ergab für $U(AC)_4$ die in Abbildung 4.3.1-1 angeführte Struktur (64JEGB). Da $Th(AC)_4$ mit $U(AC)_4$ isomorph ist, wird ihm die gleiche Konstitution zugeschrieben (67ELMI). Je acht Sauerstoffatome von 8 Acetatgruppen sind auf den Ecken eines archimedischen Antiprismas angeordnet, in dessen Zentrum die Metallionen auf der C-Achse der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ liegen ($\beta = 106^\circ 5'$). Da jedes Antiprisma gegenüber dem vorhergehenden etwas seitlich verschoben ist, sind zwei Sauerstoffe der Nachbarprismen mit $2,8 \text{ \AA}$ nur wenig weiter entfernt als die 8 Sauerstoffe auf den Prismaecken mit $2,52 \pm 0,03 \text{ \AA}$ Abstand vom Zentralatom.

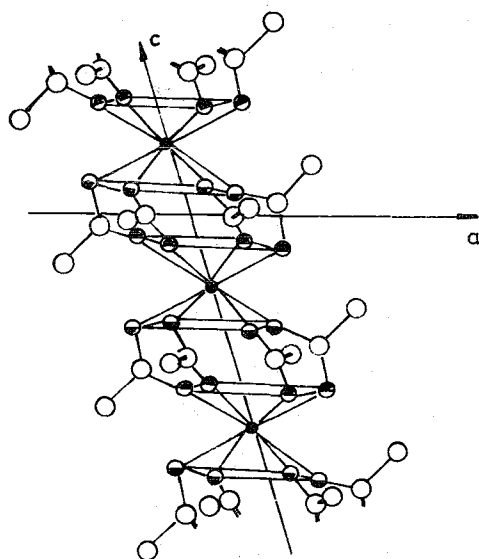
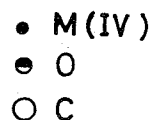


ABBILDUNG 4.3.1-1

Konstitution von $U(AC)_4$



Man kann somit dem Zentralatom Koordinationszahl 8 oder 10 zuordnen, je nachdem welche Sauerstoffe man zählt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß auch Pentaacetato- und Hexaacetatokomplexe bekannt sind und daß man für viele U(IV)- und Th(IV)-Chelate Koordinationszahl 10 findet, ist letztere vorzuziehen.

Die Symmetrie des Guanidiniumhexaacetatokomplexes (kubisch $a = 13,6$ Raumgruppe $Pa3$) ist von der des Tetraacetates ganz verschieden. Es hat eine Inselstruktur mit einem Metall-Metall-Abstand von $9,7 \text{ \AA}$ (67MOIS). Eine Brückenfunktion der Karboxylgruppe kann daher nicht vorliegen.

4.3.2 Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit Oxykarbonsäuren

Übersicht

Untersuchungen über Th(IV), U(IV) und Transurane(IV) kennt man von Milchsäure, Salizylsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Es gibt die Reihe der sukzessiven Chelate ML , ML_2 usw. bis ML_N mit $N = 2$ bei Wein- und Zitronensäure und $N = 4$ bei Milchsäure. Daneben sind mehrere Typen basischer Chelate bekannt, z.B. MOL_2 . Über die Np(IV)-Chelate dieser Liganden existieren keine Angaben. Aus Untersuchungen an Th ist zu folgern, daß bei Wein- und Zitronensäure Chelate mit Hauptvalenzbindungen zu OH-Gruppen des Liganden entstehen. In einigen Fällen ließen sich Salze derartiger Typen herstellen.

Die Stabilitätskonstanten erreichen zahlenmäßig recht große Werte, z.B. $\lg \beta_2 = 30$ für Pu/Zitronensäure, trotzdem überwiegt die Chelatbildung nur bei hohen Ligandenkonzentrationen gegenüber der Metallhydrolyse. Die Reaktionstendenz nimmt in der Reihenfolge Zitronensäure > Weinsäure > Milchsäure ab.

Darstellung

Th-Verbindungen mit Weinsäure (H_2TARHH) und Zitronensäure (H_3ZITH) wurden bereits 1829 von Berzelius beschrieben. Durch Umsetzen der freien Säuren oder ihrer Salze mit Lösungen der Metallsalze und Fällen mit Alkohol erhält man die in Tabelle 4.3.2-1 angeführten Verbindungstypen, die in den meisten Fällen nur von Thorium bekannt sind. Es gibt keine Anzeichen, daß die höheren Actiniden(IV) andere Verbindungen als Th ergeben. In einigen dieser Verbindungen (gekennzeichnet: *) ist, wie die Zusammensetzung zeigt, das alkoholische Hydroxyl des Liganden hauptvalenzmäßig an das Zentralatom gebunden.

Chelate in Lösung

Mit α -Hydroxymonokarbonsäuren beobachtet man bei großem Überschuß des Liganden die Reihe der monomeren, sukzessiven Komplexe ML_i mit $i = 1$ bis 4. Beispiele hierfür sind die Systeme Th/Mandelsäure, Th/ α -Hydroxyisobuttersäure (63LAGM) und Pu(IV)/Milchsäure (66NE1).

TABELLE 4.3.2-1 In fester Form dargestellte Actiniden(IV)-Oxykarbonate

	Einbasige α -Oxysäuren	Mehrbasige Oxysäuren Weinsäure (H_2TARHH) Zitronensäure (H_3ZITH)
normale Chelate	$Th(GLY)_4 \cdot 2H_2O$ $Th(AHIBS)_4 \cdot H_2O$	$Th(TARHH)_2 \cdot aq$ $U(TARHH)_2 \cdot aq$ U_4ZITH_3
basische Chelate	$Th(OH)(GLY)_3 \cdot H_2O$ $Th(OH)_2(GLY)_2 \cdot H_2O$ $PuO(SAL)_2$ $ThO(SAL)_2$	$Th(OH)_2(TARHH) \cdot 3H_2O$ $Th(TARHH) \cdot 9H_2O^*$ $ThZIT \cdot aq^*$
Salze basischer Chelate		$K Th(OH)(TARH) \cdot 10H_2O^*$ $K_2 Th(OH)_2(TARHH) \cdot 4H_2O$ $K Th(OH)(TARHH)_2 \cdot 7H_2O$ $K_2 Th(OH)_2(TARHH)_2 \cdot 8H_2O$
Literatur	66KAKO 58ZYSU 62KOKI	03ROSO 25LO 61ZYKO

* s. Text "Konstitution"

Mehrbasige Oxysäuren, speziell Wein- und Zitronensäure ergeben zwei Typen von Chelaten:

- I) Einfache (monomere) Chelate ML_p ($p = 1-6$)
- II) Polymere und basische Chelate $M_q L_p (OH)_r$
($q = 2,3$; $p = 1-3$; $r = 1$)

Zu I gehören die potentiometrisch und spektralphotometrisch nachgewiesenen Zitrato $MZITH^+$ und $M(ZITH)_2^{2-}$ mit $M = Th, U, Pu$ (66NEU, 66NE). Von russischen Autoren wurden durch polarographische Messungen die beiden Chelationen $Pu(TARHH)_6^{8-}$ und $Pu(ZITH)_4^{8-}$ identifiziert (62GMZM). Aus Elutionsexperimenten wird auf $Th(ZITH)_3^{5-}$ geschlossen (52BORI).

Die der Gruppe II zugeordneten Typen werden aufgrund der Zusammensetzung oder den Eigenschaften als di- oder polymere Struktur aufgefaßt. z.B. bildet Thorium nach potentiometrischen Messungen die Reihe $|Th(TARHH)^{++}|_n - |Th(TAR)^0|_n - |Th(OH)(TAR)^-|_n - |Th(OH)_2(TAR)^{2-}|_n$;

deren dimere Natur ($n = 2$) aus der Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von der Metallkonzentration hervorgeht (61ZYKO, 63YAZU, 53BOGA).

Festes $\text{ThZIT} \cdot \text{aq}$ löst sich mit Na_3ZITH -Lösung im Molverhältnis 1:2 als anionische Spezies $\text{Th}_2(\text{ZITH})_3^-$. Titration der Lösung mit Natronlauge gibt einen pH-Sprung nach Zugabe von 3 Mol NaOH pro Mol Verbindung. Das ist mit dem Abdissoziieren der drei Wasserstoffionen der Hydroxylgruppen zu interpretieren, wodurch das Chelatanion $\text{Th}_2(\text{ZIT})_3^{4-}$ entsteht. Auch das 1:1-Chelat gibt bei der Titration mit Natronlauge einen pH-Sprung. Der Äquivalenzpunkt liegt etwa bei 1 Mol pro Mol Verbindung, es muß sich daher ein basisches Chelat ($\text{Th}:\text{ZIT}:\text{OH} = 1:1:1$) gebildet haben (54BOGA).

Stabilitätskonstanten

Miteinander vergleichbare Angaben über die Chelatstabilitäten verschiedener Actiniden(IV)-Oxykarbonate gibt es von den Zitratchelaten (Tabelle 4.3.2-2). Die Fehlerbreite ist ziemlich groß, z.B. wurde $\lg \beta_2$ für $\text{Pu}/\text{H}_3\text{ZITH}$ vom gleichen Autor durch pH-Titration zu 29,0 (66NE) und spektralphotometrisch zu 29,8 (66NEU) bestimmt. Russische Autoren berechneten aufgrund polarographischer Versuche die Konstanten zweier ungewöhnlicher Chelattypen: $|\text{Pu}(\text{TARHH})_6|^{8-}$ ($\lg \beta = 31,5$) und $|\text{Pu}(\text{ZITH})_4|^{6-}$ ($\lg \beta = 27,2$) (62GMZM). Vermutlich ist die Interpretation der Versuche nicht korrekt, da bei dem angewandten pH-Wert (≈ 5) basische Chelate auftreten können, die nicht berücksichtigt wurden.

Weitere Angaben über Oxysäurechelate sind $\lg \beta_3 = 8,08$ für Th/α -Hydroxyisobuttersäure (63LAGM) und $\lg \beta_4 = 16,18$ für $\text{Pu}(\text{IV})/\text{Milchsäure}$ (66NE1).

TABELLE 4.3.2-2 Stabilitätskonstanten von Zitratchelaten vierwertiger Actiniden und Lanthaniden ($\mu = 0,5$; 25°C)

	Th(IV)	U(IV)	Pu(IV)	Ce(IV)
$\lg \beta_1$	13,0	11,53	15,43	11,85
$\lg \beta_2$	20,98	19,46	29,8	22,32
Lit.	66NEU	66NEU	66NE	66NEU

Die Stabilitätsreihenfolge der Zitratchelate (β_1) wird mit $\text{Pu(IV)} > \text{Th(IV)} > \text{Ce(IV)} > \text{U(IV)}$ angegeben, das widerspricht jedoch allen mit anderen Liganden gemachten Beobachtungen.

Ganz allgemein sind die Stabilitätskonstanten von Oxysäurechelaten vierwertiger Actiniden mit großen Unsicherheiten behaftet. So geben Lapitzky et al. (63LAGM) $\lg \beta_1$, $\lg \beta_2$ und $\lg \beta_3$ für das System $\text{Th(IV)}/\text{Mandelsäure}$ an, während Ishimori et al. (62ISNA) die Existenz von Thorium(IV)- und Neptunium(IV)-Mandelat nicht nachweisen konnten. Vermutlich rühren die Schwierigkeiten von der großen Hydrolysen- und Polymerisationstendenz der Actiniden(IV)-Kationen und den mannigfaltigen Reaktionsmöglichkeiten der mehrbasigen Oxysäuren her. Es sind daher unter Umständen auch andere als die bei der Berechnung berücksichtigten Species anwesend, wodurch das Ergebnis verfälscht wird.

Konstitution

Das 2:1-Tartratkomplexkation ist entweder als Hydroxokomplex $(\text{Th(OH)})_2(\text{TARHH})^{4+}$ aufzufassen oder als ein Chelat mit dem Anion TAR^{4-} , in welchem beide Hydroxylgruppen des Liganden dissoziiert sind. Das Zitratchelate Th(ZIT)^0 enthält unzweifelhaft eine dissoziierte Hydroxylgruppe (vierwertiges Anion ZIT'), da die Verbindung bei etwa pH 1,8 ausfällt, wo Th noch völlig unhydrolysiert ist. Die Acidität der tertiären OH-Gruppe ist in Th(ZITH)^+ beträchtlich größer ($\text{pK} = 4,6$) als in freier Zitronensäure ($\text{pK}_4 \approx 11$).

Dem Th-1:4- α -Hydroxyisobuttersäurekomplex wird aufgrund von IR-Daten eine koordinative Bindung der OH-Gruppen zugeschrieben (63GA).

4.3.3 Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit Aminopolykarbonsäuren

Übersicht

Am besten untersucht sind die Verbindungen der Äthylendiamintetraessigsäure (H_4ADTE), deren Reaktion mit den vierwertigen Actiniden auf den ersten Blick für besonders einfache Verhältnisse prädestiniert erscheint. Es könnten ungeladene 1:1-Chelate mit der von

vielen Kationen bevorzugten Koordinationszahl 6 und oktaedrischer Anordnung der koordinierten Atome des Liganden entstehen. Das ist jedoch nicht der Fall, sondern es gibt die zahlreichen in Abbildung 4.3.3-1 angeführten Verbindungstypen sowie gemischte Chelate M(L)A (L = ADTE⁴⁻, A = Zweitligand).

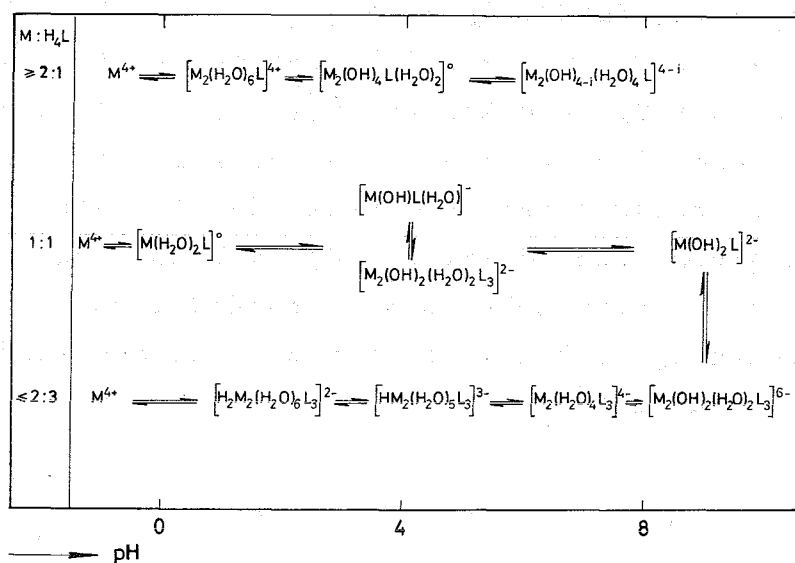


ABBILDUNG 4.3.3-1 Reaktionsschema Actiniden(IV)-Äthylendiamintetraessigsäure

Die 1:1-Chelate gehören zu den beständigsten unter allen Metallchelaten, sie werden selbst durch 1m Mineralsäure nicht zersetzt. Alle Actiniden(IV)/H₄ADTE-Verbindungen lassen sich mit der Annahme, daß das Zentralatom Koordinationszahl 8 hat, vereinbaren. Aufgrund der IR-Spektren, der präparativen Ergebnisse und der Gleichgewichtsdaten ist ein Dodekaeder als Koordinationspolyeder wahrscheinlich.

Untersuchungen mit anderen Aminopolykarbonsäuren gibt es von Th und U(IV), sie ergeben keine prinzipiellen Unterschiede zu dem für H₄ADTE geschilderten Verhältnissen. Vierwertiges Np ergibt mit H₂NHIDE, H₃NTE und H₄ADTE die gleichen Verbindungstypen wie Th(IV) (69EBPA).

4.3.3.1 Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit

 Äthylendiamintetraessigsäure

Darstellung

Man kennt drei Verbindungsreihen mit M:Ligand = 2:1, 1:1 und 2:3, von welchen sich basische und neutrale Chelate ableiten.

Zur Darstellung mischt man z.B. 0,1m Lösungen von ThCl_4 und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ADTE}$, wobei nach einigem Stehen die Verbindung $\text{ThADTE}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallin ausfällt. Für jede der drei Reihen ist mindestens ein Beispiel von Th oder U(IV) bekannt. (Tabelle 4.3.3-1). Trans-uran(IV)-Äthylendiamintetraacetate wurden bisher nicht in Substanz dargestellt; die meisten bei Th und U bekannten Typen sind jedoch auch von ihnen in Lösung nachgewiesen.

TABELLE 4.3.3-1 Präparativ hergestellte Chelatverbindungen der vierwertigen Actiniden mit Äthylendiamintetraessigsäure

Zusammensetzung	M'	M(IV)	Literatur
$\text{M}(\text{ADTE})(\text{H}_2\text{O})_2$		Th,U	43BITM
$\text{M}' \text{M}(\text{ADTE})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4 $	Na^+	Th	64LA
$\text{M}'_2\text{H}_2 \text{M}_2(\text{ADTE})_3(\text{H}_2\text{O})_n $	$\text{K}^+, \text{NH}_4^+$	U	63ERKO
$\text{M}'_2 \text{M}_2(\text{ADTE})_3(\text{H}_2\text{O})_n $	$\text{Ca}^{++},$ $\text{Sr}^{++},$ Ba^{++}	U	63ERKO
$\text{M}_2(\text{OH})_4(\text{ADTE})(\text{H}_2\text{O})_n$			

Chelate in Lösung

In der 1:1-Reihe ist der Typ $\text{M}(\text{ADTE})\cdot\text{aq}$ bei Th, U(IV) und Pu(IV) durch potentiometrische Titration (54SAGA, 59KYSN, 57FOSI), spektralphotometrisch (59KUHW, 61PAYU, 57FOSI) und bei Th auch durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen (65RYVO). Das Np(IV)-Chelat ist durch Extraktionsversuche verifiziert worden (62ISNA). Als Nachweis des Monohydroxytyps $\text{M}(\text{OH})(\text{ADTE})(\text{H}_2\text{O})^-$ gilt neben der potentiometrischen Titration vor allem die Sorption an Anionenaustauschern (57FOSI) und die Wanderung zur Anode bei der Elektrophorese (61PAYU, 61ME). Wie aus der Konzentrationsabhängigkeit der Hydrolysekonstanten hervorgeht (58BOMA, 63ERKO), dimerisieren diese Anionen in Lösung.

Die Identifikation des 2:1-Typs beruht auf folgenden Reaktionen: Lösungen mit dem Konzentrationsverhältnis $\text{M(IV)}:\text{H}_4\text{ADTE} = 2:1$ ergeben bis pH 3 keinen Hydroxydniederschlag (U, Pu), der bei Abwesenheit des Liganden schon ab pH 1,5 ausfällt und oberhalb pH 3 scheidet sich eine feste Verbindung $\text{M}_2(\text{OH})_4\text{ADTE}(\text{H}_2\text{O})_n^0$ aus. Sind

weniger als 0,5 Mol Ligand pro Metallion vorhanden, so fällt ein Teil des Metallions als Hydroxyd aus (67FOSI, 63ERKO).

Der 2:3-Typ ist durch Darstellung kristallisierter Salze sowie durch spektralphotometrische und potentiometrische Messungen nachgewiesen. Als charakteristische Reaktion kann gelten, daß sich 2 Mol des schwerlöslichen $U(ADTE)(H_2O)_2$ nach Zugabe von mindestens 1,0 Mol Na_2H_2ADTE in Wasser auflösen (63ERKO). Durch Einstellen des passenden pH-Wertes kann man daraus Salze der Anionen $H_2|U_2(H_2O)_4(ADTE)_3|^{2-}$ und $|U_2(H_2O)_4(ADTE)_3|^{4-}$ kristallisieren. Die bei pH 4 bis 6 ausfallenden Erdalkalisalze lösen sich in wäßrigem Ammoniak, woraus auf die Entstehung des Hydroxoanions $|U_2(OH)_2(H_2O)_2(ADTE)_3|^{6-}$ geschlossen wird.

Stabilitätskonstanten

Da die H_4ADTE -Chelate sich schon in saurer Lösung ($pH \approx 0$) bilden, ist die direkte potentiometrische Bestimmung ihrer Stabilitätskonstanten sehr erschwert. Am besten gelingt sie durch Verdrängungsreaktionen vom Typ $M'ADTE + M'' \rightleftharpoons M''ADTE + M'$, wobei die Konzentrationsveränderung des Indikatorchelates $M'ADTE$ gemessen wird (54SAGA). Man erhält so das Verhältnis der Stabilitätskonstanten beider Chelate und kann bei Kenntnis der einen die andere berechnen. Für Pu(IV) kann man die Messung des Redoxpotentials Pu(IV)/Pu(III) verwenden (65EB). Leichter zu erhalten sind die Konstanten der Chelathydrolyse, die in dem experimentell bequem zugänglichen Gebiet pH 2 - 6 abläuft.

Die Stabilitätskonstanten der normalen 1:1-Chelate sind in Tabelle 4.3.3-2 zusammengestellt. Zwischen den Originaldaten der einzelnen Autoren bestehen ungewöhnlich große Unterschiede; zum Teil ist das wahrscheinlich auf die Schwierigkeiten der Bestimmung zurückzuführen, in einigen Fällen liegt jedoch ein systematischer Fehler bei der Berechnung vor.

Üblicherweise berücksichtigt man bei H_4ADTE vier Dissoziationskonstanten. Der Ligand hat jedoch neben den vier Karboxylgruppen auch zwei protonierbare Stickstoffe, also insgesamt sechs Dissoziationskonstanten. Allerdings spielt das Kation H_6ADTE^{2+} erst in stark saurer Lösung eine Rolle, es muß jedoch unterhalb pH 1 bei Berechnung der Stabilitätskonstanten berücksichtigt werden.

TABELLE 4.3.3-2 Stabilitätskonstanten der H_4ADTE -Chelate vierwertiger Actiniden

Element	lg β_1		$^{\circ}C$	μ	Literatur
	Lit.- Wert	normierter Wert ¹⁾			
Th	23,2	23,6	20	0,1	54SAGA
	21,31	-	≈ 20	$\approx 0,5$	62ISNA
	19,3	-	25	0,1	59KUHW
U	25,62	25,6	25	≈ 1	59KYSN
	25,80		25	0,1	67CAMA
Np	24,41	25,6	≈ 20	$\approx 0,5$	62ISNA
	22,8		20	1	58JE
Pu	26,14			1	59KYSN
	26,20		25		64EB
	24,2	26,2	20	1	57FOSI

1) siehe Text.

Die in Tabelle 4.3.3-2 als "normierter Wert" angegebenen Konstanten sind aus den Originaldaten, die nach Angaben der Autoren unter Berücksichtigung von nur vier pK-Werten erhalten wurden, auf 6 pK-Werte korrigiert. Die Korrekturformel lautet:

$$\frac{\beta_{1(6)}}{\beta_{1(4)}} = \frac{[H^+]^6 + [H^+]^4 \cdot k_{6,5} + [H^+]^3 \cdot k_{6,5} \cdot k_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3 \cdot k_4} \cdot \frac{\pi k_i(6)}{\pi k_i(4)}$$

Der Index (6) bzw. (4) bezeichnet die auf sechs bzw. vier pK-Werte bezogenen Größen. Für $k_{6,5} = |H_4ADTE| \cdot |H^+|^2 / |H_6ADTE^{2+}|$ wurde der Wert 0,0124 eingesetzt (59KYSN). Die normierten Stabilitätskonstanten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den korrekt berechneten überein.

Die pK-Werte der Chelathydrolyse sind für Th und U(IV) bekannt (Tabelle 4.3.3-3), sie zeigen, daß $U(ADTE)(H_2O)_2$ hundert mal stärker hydrolysiert als $Th(ADTE)(H_2O)_2$. Ähnlich groß ist auch der Unterschied in der Hydrolysenneigung der einfachen hydratisierten Kationen von U(IV) und Th(IV) (65BAMR, 67SOTI). Auffälligerweise ist die Dimerisierungskonstante des Th-Chelathydroxydes größer als die des Uran(IV)-Chelathydroxydes und auch des einfachen Hydroxyds $Th(OH)^{3+}$.

TABELLE 4.3.3-3 Hydrolysenkonstanten der H_4ADTE -Chelate vierwertiger Actiniden

	$\lg K_1(OH)$	$\lg K_D$	$+\lg K_2(OH)$	μ	$^{\circ}C$	Lit.
Th	-7,04	4,30		0,1	25	58BOMA
	-6,7		0,1	25	52CA	
	-6,5		0,1	25	58CGCM	
U(IV)	-4,93	2,75	-7,71	0,1	25	63ERKO

Gemischte Chelate

Martell und Mitarbeiter beobachteten die Bildung gemischter Chelate $M(ADTE)A$ mit einer Reihe zwei- und dreizähliger Liganden $H_N A$ (64CABM, 67CAMA). Analoge Untersuchungen an vierwertigen Transuranen sind nicht bekannt.

Bei beiden Kationen läuft die Anlagerung der Liganden in zwei einander überlappenden Stufen ab: $M + ADTE^{4-} \rightarrow M(ADTE)$ und $M(ADTE) + A \rightarrow M(ADTE)A$. Die Reihenfolge der Stabilitätskonstanten β_M für die Anlagerung des Zweitliganden ist Diphenole > Phenolkarbonsäuren > Chinolinphenole > Iminodiessigsäure > Dikarbonsäuren. Sie ist ein Ausdruck der Eigenart, daß 5f-Elemente mehr zum Sauerstoff als zur Stickstoffkoordination neigen.

Aus den Assoziationskonstanten ist eine große Bildungstendenz der gemischten Chelate abzulesen. So ist für Iminodiessigsäure $\lg \beta_{M,U} = 6,7$ und die Konstante für das einfache Chelat $U(IDE)^{2+}$ beträgt $\lg \beta_1 = 10,7$. Ganz erheblich zurückgedrängt wird die Chelathydrolyse, sie beginnt beim instabilsten gemischten Chelat oberhalb pH 7, bei den anderen sogar erst oberhalb pH 9. In allen Fällen sind die U(IV)-Verbindungen 10 bis 100 mal stabiler als die Th-Verbindungen. Mit Ausnahme der H_2IDE sind die Sekundärliganden zweizählige, ihre gemischten Chelate enthalten 8 koordinationsfähige Donatoratome. Bei $|M(ADTE)(IDE)|^{2-}$ nimmt Martell dreizählige Bindung des IDE-Anions und somit Koordinationszahl 9 für das Zentralatom an.

Konstitution

Trägt man die $\lg \beta_1$ als Funktion des reziproken Ionenradius auf, so liegen sie auf einer ansteigenden geraden Linie (Abbildung

4.3.3-2). Wesentliche Änderungen der Koordinationszahl, (z.B. Abnahme der Zahl gebundener H_2O -Moleküle) oder der Bindungsart (z.B. Beteiligung von f-Elektronen) sollten eine Unstetigkeit bei dieser Auftragsweise ergeben. Da das nicht der Fall ist, kann man in den Actiniden(IV)/ H_4ADTE -Chelaten im wesentlichen gleiche Koordinationsverhältnisse annehmen, insbesondere läßt sich kein merklicher Beitrag der f-Elektronen zur Chelatbindungsenergie erkennen (Th(IV) hat kein f-Elektron).

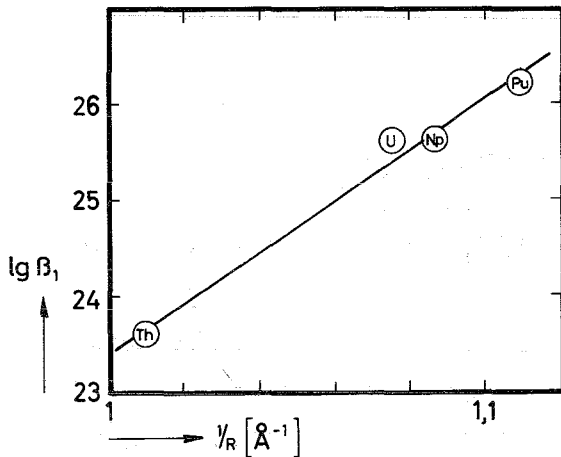


ABBILDUNG 4.3.3-2

Stabilitätskonstanten der Actiniden(IV)/ H_4ADTE -Chelate als Funktion des reziproken Ionenradius

Röntgenographische Strukturbestimmungen von Actiniden(IV)/ H_4ADTE -Chelaten sind nicht bekannt. Die im folgenden angeführten Strukturannahmen basieren auf den IR-Daten der Th-Verbindung, den präparativen Versuchen und den Gleichgewichtsmessungen. Aus der Zusammensetzung der kristallisierten Chelate ist auf Koordinationszahl 8 zu schließen, wobei zwei Positionen von Wassermolekülen oder OH-Gruppen und 6 vom Liganden besetzt werden. Chelathydrolyse und gemischte Chelate lassen sich nur unter Annahme der Mindestkoordinationszahl 8 verstehen. Aus den IR-Spektren ist die H_2O -Koordination, die Bindung der Stickstoffatome und die der Carboxylgruppen sowohl im festen Chelat als auch in wässriger (D_2O)-Lösung abzulesen (60SAMI, 63SATA, 64LA). Die asymmetrische Schwingung der Carboxylgruppe spaltet im Th-Chelat und seinem 1. Hydrolysenprodukt in 2 Banden bei 1610 und 1575 cm^{-1} auf. Nach dieser Lage der Carboxylbanden ist die Bindung im Chelat ionischer Natur.

Für Koordinationszahl 8 sind die Konfiguration des quadratischen Antiprims ($D_{4d} - \bar{8} 2m$) und des Dodekaeders ($D_{2d} - \bar{4} 2m$) (Abbildung

4.3.3-3) in Betracht zu ziehen; andere Konfigurationen, wie das Undekaeder ($C_{2v} - mm2$) sind bisher bei Chelaten nicht nachgewiesen worden (63HOSI).

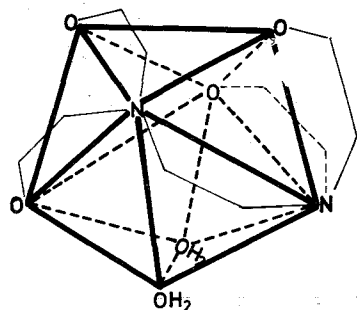


ABBILDUNG 4.3.3-3

Dodekaedrische Konstitution von $Th(ADTE) \cdot 2H_2O$

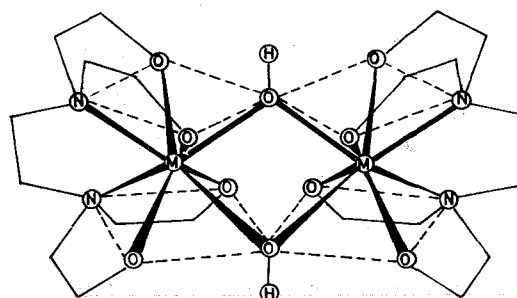


ABBILDUNG 4.3.3-4

Konstitution der dimeren $M(IV)/H_4ADTE$ -Chelathydroxyde

Martell gibt für reine Th/H_4ADTE -Chelate antiprismatische und für die gemischten Chelate dodekaedrische Konstitution an. Als Beispiel sei die Strukturformel des Chelathydroxyddimeren aufgeführt (Abbildung 4.3.3-4).

Obwohl ein Entscheid zwischen den beiden als möglich anzusehenden Polyedern der röntgenographischen Strukturbestimmung vorbehalten bleibt, sprechen einige Gründe für das Dodekaeder: Es erlaubt eher einen Tetraederwinkel am Stickstoff, ist für das Zirkonbisnitriloacetat nachgewiesen (68HOSS) und könnte die Aufspaltung der asymmetrischen Karboxylschwingung als Folge verschiedener Abstände zum Zentralatom erklären helfen. Ein aus Dodekaedern aufgebautes Chelathydroxyddimeres ist symmetrischer und ermöglicht größere gegenseitige Abstände der negativen Gruppen der Liganden als ein aus Antiprismen aufgebautes.

4.3.3.2 Chelate verschiedener Aminopolykarbonsäuren

Versuche mit anderen, drei bis achtzähligen Aminopolykarbonsäureliganden als H_4ADTE gibt es von $Th(IV)$ und $U(IV)$ (68BOMA, 65RYVO, 58CGCM, 67SOKS, 65HEWC). Eine interessante Ergänzung der üblichen Gleichgewichtsmessungen sind Versuche mit der Ultrazentrifuge, die beweisen, daß das H_5DTPE -Chelat in Lösung bis auf wenige Pro-

zent das für $H|Th(DTPE)|$ berechnete Molekulargewicht hat (60GUMA). Die Verbindung mit N-Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure soll dagegen trimer und hexamer vorliegen.

Auch Chelathydroxyde und gemischte Chelate gibt es wie von H_4ADTE .

Einige Stabilitätskonstanten von Th-Aminopolykarbonaten sind in Abbildung 4.3.3-5 halblogarithmisch als Funktion der Zahl der Donoratomome des Liganden aufgetragen. Die Punkte liegen auf einer Geraden, was bedeutet, daß in den betrachteten Chelaten alle Donorgruppen des Liganden an das Zentralatom gebunden sind. Die Zahl der Bindungen zum Liganden ist die Chelatkoordinationszahl, von der die gesamte Koordinationszahl, welche auch die in der inneren Koordinationssphäre befindlichen Wassermoleküle mitzählt, zu unterscheiden ist.

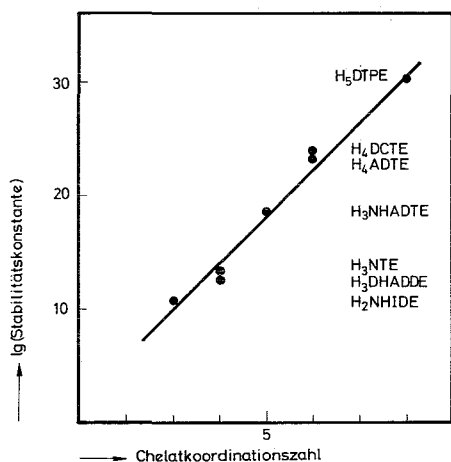


ABBILDUNG 4.3.3-5

Zusammenhang zwischen Stabilitätskonstante und Zahl der Donoratomome des Liganden für Th-Aminopolyacetate ($H_2DHADDE$: Di(hydroxyäthyl)-äthylén-diamindiessigsäure)

Der Stabilitätszuwachs beträgt $\Delta \lg \beta \approx 4$ pro Einheit der Koordinationszahl. Eine analoge Auftragung ergibt bei den dreiwertigen Actiniden $\Delta \lg \beta \approx 3$. Man kann diesen Zusammenhang von Stabilitätskonstante und Koordinationszahl als Folge der überwiegenden Entropiestabilisierung und als Indiz für das tatsächliche Vorhandensein der maximal möglichen Koordinationszahl ansehen.

4.3.4 Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren

Übersicht

Mit α -Picolinsäure und α -Picolinsäure-N-Oxid gibt es in Lösung die

Reihe der sukzessiven Chelate ML_i mit $1 < i < 5$. In festem Zustand sind noch keine einfachen wohldefinierten Verbindungen dieser Liganden mit vierwertigen Actiniden dargestellt worden. Von Chinaldinsäure konnten gemischte Komplexe des Typs $MCl_4 \cdot 8HCHIN$ und $MCl_2(CHIN)_2 \cdot HCHIN$ mit $M = Th, U(IV), Ce(IV)$ hergestellt werden. Aus der Zusammensetzung ist auf Koordinationszahl acht bzw. sieben zu schließen.

Die Stabilitätskonstanten der Actiniden(IV)-picolinate betragen $\beta_1 = 10^6$ und sind damit etwa 100 mal größer als die der Picolinate drei- und sechswertiger Actiniden.

Darstellung

Sichere Kenntnis gibt es nur von den gemischten Chloro-chinaldinaten $MCl_x(CHIN)_{4-x} \cdot aHCHIN$, die beim Zusammengeben von Chinaldinsäure und den Metallchloriden in verdünnter Salzsäure ($\approx 0,5M$, $x = 0$, $a = 8$) oder gelöst in Butylacetat ($a = 2$, $x = 2$) ausfallen (Tabelle 4.3.4-1).

Die Picolinate und N-Oxipicolinate sind in Wasser gut löslich, sie können zwar durch Aceton ausgefällt werden, sind jedoch noch nicht mit definierter Formel erhalten worden. Einfache 1:4-Chelate kennt man weder von Chinaldin- noch von Picolinsäure.

TABELLE 4.3.4-1 Actiniden(IV)-Chinaldinate $MCl_x(CHIN)_{4-x} \cdot aHCHIN$

x	a		Lit.
0	8	$ThCl_4 \cdot 8HCHIN, UCl_4 \cdot 8HCHIN, CeCl_4 \cdot 8HCHIN$	67EBRI
2	2	$ThCl_2(CHIN)_2 \cdot 2HCHIN, UCl_2(CHIN)_2 \cdot HCHIN$	52BAHO

$ThCl_2(CHIN)_2 \cdot HCHIN$ fällt auch aus wässrigem Medium bei pH 2,7 - 4,3 aus, die Reaktion eignet sich zur quantitativen Abtrennung des Th von Seltenen Erden (44ER, 58MASE, 62SUSU). In einem amerikanischen Patent wird die Extraktion mit in Chloroform gelöster Chinaldinsäure zur Trennung des Pu(VI) von den nicht extrahierbaren ein-, zwei- und dreiwertigen Spaltproduktelementen empfohlen (64SEWT).

Die Picolinate und N-Oxipicolinate der Actiniden(IV) sind in Wasser leicht löslich, können aber durch Acetonzugabe ausgefällt werden. Die Niederschläge enthalten je nach den Herstellungsbedingungen 3 bis 6 Mol Ligand pro Metallatom und unterhalb pH 3 auch anorganisches Anion, z.B. Chlorid, wenn von MCl_4 ausgegangen wird.

Chelate in Lösung

Die Reaktion des Th(IV) mit α -Picolinsäure (HAPS) und α -Picolinsäure-N-Oxid (HAPSNO) wurde potentiometrisch untersucht. Wie Abbildung 4.3.4-1 zeigt, erreicht die Komplexbildungskurve den Wert $\bar{n} = 4,15$, wenn in der Meßlösung das Verhältnis Gesamt-Th:Gesamt-HAPS = 1:5 beträgt; es entsteht somit die Reihe der sukzessiven Komplexe ML_i mit $i = 1$ bis 5. Im Falle der HAPSNO wurde als Höchstwert $\bar{n} = 3,14$, entsprechend der Species $Th(APSNO)_4$ als höchstem Komplex gefunden.

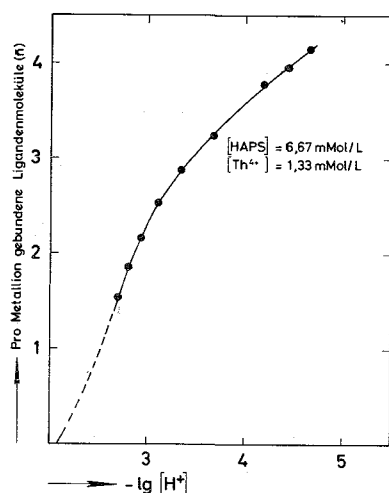


ABBILDUNG 4.3.4-1

Komplexbildungskurve des Systems Th/ α -Picolinsäure

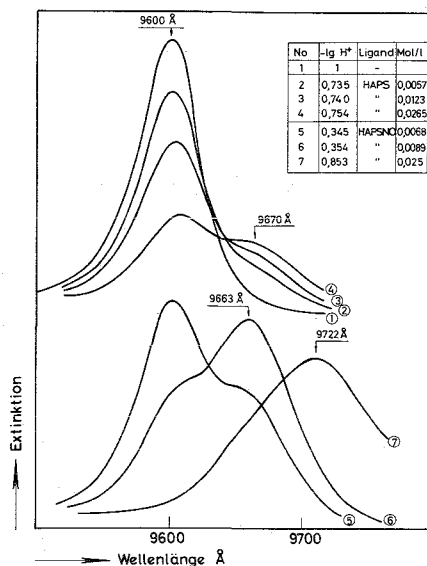


ABBILDUNG 4.3.4-2

Absorptionsspektren des Np(IV) bei Gegenwart von α -Picolinsäure (HAPS) und α -Picolinsäure-N-Oxid (HAPSNO)

Uran(IV)- und Neptunium(IV)-pyridinkarbonate untersucht man besser spektralphotometrisch als potentiometrisch, da die Reaktion schon unter pH 1 abläuft, wo präzise Messung der durch Komplexbildung freigesetzten kleinen Mengen an Wasserstoffionen sehr schwierig ist. Im Absorptionsspektrum des Np(IV), das in nicht komplexer Lösung ein intensives Maximum bei 9600 Å aufweist, erscheinen Komplexbanden bei 9663 Å und 9722 Å (HAPSNO) bzw. 9670 Å (HAPS) (Abbildung 4.3.4-2). Bei U(IV) ist nur eine geringfügige Verschiebung des Maximums bei 6481 Å und eine deutliche Extinktionsabnahme zu sehen, aber keine Bandenneubildung. Die Auswertung der Spektren mit dem Rechenprogramm PHOTO4 ergab, daß bei HAPS und HAPSNO sowohl bei U(IV) als auch bei Np(IV) das 1:1-Chelat $M(APS)^{3+}$ entsteht. Im System Np(IV)/HAPSNO ist weiterhin das 1:2-Chelat $Np(APSNO)_2^{2+}$ zu erkennen (Bande bei 9722 Å).

Stabilitätskonstanten

Die quantitative Untersuchung von Chelat- und Komplexgleichgewichten der vierwertigen Actiniden ist bei Liganden mittlerer Koordinationsneigung wie HAPS und HAPSNO, die schwache Säuren sind, schwierig, da die Metallionen sehr stark zur Hydrolyse neigen. Vierwertiges Uran, Neptunium und Plutonium sind in 0,1m HClO_4 schon zu etwa 10% hydrolysiert; einwandfreie Meßpunkte sind daher nur in stärker sauren Lösungen erhältlich, in welchen jedoch die höheren Chelate sich nicht bilden können. Infolge dieses Umstands gelang es bisher bei U(IV) und Np(IV) nur die Konstanten der 1:1-Chelate zu bestimmen (Tabelle 4.3.4-2).

TABELLE 4.3.4-2 Stabilitätskonstanten der Actiniden(IV)-picolinate (25°C, $\mu = 1,0$) (69EBPA)

	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$
Th	5,15	10,20	14,45
U(IV)	$\approx 6,5$		
Np(IV)	6,44		

4.3.5 Chelatverbindungen der vierwertigen Actiniden mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten

Übersicht

Von allen vierwertigen Kationen der Actinidenreihe bis einschließlich Pu(IV) sind normale Verbindungen ML_4 bekannt. Weiterhin gibt es von Th(IV) und U(IV) solvatisierte Chelate $\text{ML}_4 \cdot \text{HL}$ und von Np(IV) noch eine teilsolvatisierte Verbindung $\text{NpL}_4 \cdot 0,7\text{HL}$; Pu(IV) vermag kein "Extramolekül" anzulagern. Extraktions- und Bildungsgleichgewichte wurden im Falle des Thoriums und des Neptuniums untersucht. Wie aus den Ionenradien zu erwarten ist, bildet Np(IV) stabilere Oxinchelate als Th(IV). Aus den IR- und Absorptionsspektren, der thermogravimetrischen Analyse sowie aus den Kristallgitterdaten geht hervor, daß die solvatisierten Chelate echte Verbindungen

(vermutlich mit Koordinationszahl 9) und keine "Doppelsalze" sind.

Darstellung

Das Plutonium(IV)-8-Hydroxychinolat der Formel $\text{Pu}(\text{OX})_4$ gehört zu den ersten von einem Transuranelement hergestellten Verbindungen. Es wurde bereits 1943 von R.L. Patton (43PA) im μg -Maßstab ausgefällt und analysiert. Die bis heute bekannt gewordenen Transuran(IV)-oxinate sind in Tabelle 4.3.5-1 zusammen mit den entsprechenden Th(IV)- und U(IV)-Verbindungen aufgeführt.

Ihre Darstellung gelingt im allgemeinen durch Zugabe einer Lösung des Liganden in Aceton zu einer mit Na-Acetat gepufferten wäßrigen Lösung des Kations (65KEEB). Infolge seiner großen Hydrolysenneigung erfordert vierwertiges Plutonium eine spezielle Fällungstechnik, sonst entstehen basische Produkte (65EB). Bei Liganden kleiner Chelatbildungsfähigkeit, wie z.B. bei 2-Methyl-oxin, wird die Darstellung stöchiometrischer Chelate mit zunehmender Ordnungszahl des Kations (zunehmende Hydrolysenneigung) immer schwieriger. So ist z.B. Thoriummethyloxinat noch aus wäßriger Lösung, Neptunium(IV)-methyloxinat jedoch nur mittels Unterwasserschmelze erhältlich. Dazu wird ein durch Ausfällen erhaltenes basisches Np(IV)-Methyloxinat eine Stunde mit 1 g Methyloxin und 1 ml Wasser bei 90°C behandelt und nach dem Abkühlen aus der erstarrten Schmelze der Reagenzüberschuß im Vakuum absublimiert. Neutrales Plutonium(IV)-methyloxinat ließ sich auch auf diesem Weg nicht erhalten. Die Zusammensetzung der aus Lösung erhaltenen Produkte entspricht etwa der Formel $\text{Pu}(\text{MOX})_{3,5}(\text{OH})_{0,5} = \text{Pu}_2(\text{MOX})_7(\text{OH})$.

Nachdem kürzlich (67CACK) das basische Thoriumoxinat $\text{Th}_2(\text{OX})_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als definierte Verbindung beschrieben wurde, ist vermutlich auch das basische Pu(IV)-Methyloxinat als solche anzusehen.

Löslichkeit

Wie fast alle Chelate des Oxins und seiner Abkömmlinge stellen die Actiniden(IV)-Oxinate gefärbte, in Wasser sehr wenig, in org. Flüssigkeiten besser (ca. 10^{-3} Mol/l (53DYDA)) lösliche Stoffe dar. Diese Eigenschaft kann nach Ganivet (60GA) zur Wasserdekontamination ausgenutzt werden. Die Schwerlöslichkeit nimmt mit steigender Zahl und höherem Atomgewicht der Halogensubstituenten zu (Tabelle 4.3.5-2).

TABELLE 4.3.5-1 Actiniden(IV)-Chelate von Oxin und Oxinderivaten

8-Hydroxychinolin (HOX)	Th(OX) ₄	Th(OX) ₄ · HOX	33FE/29HERE
		U(OX) ₄ · HOX	61WEHO
	Np(OX) ₄	Np(OX) ₄ · 0,7HOX	65KEEB
	Pu(OX) ₄	-	65KEEB
5-Chlor-8-Hydroxy- chinolin (HMC0)	Np(MC0) ₄	-	65KEEB
	Pu(MC0) ₄	-	65KEEB
5,7-Dichlor-8-Hydroxy- chinolin (HDC0)	Th(DC0) ₄	Th(DC0) ₄ · HDC0	54MORA
		U(DC0) ₄ · HDC0	61WEHO
	Np(DC0) ₄	-	65KEEB
	Pu(DC0) ₄	-	65KEEB
5,7-Dibrom-8-Hydroxy- chinolin (HDB0)	Th(DB0) ₄	Th(DB0) ₄ · HDB0	54MORA
		U(DB0) ₄ · HDB0	61WEHO
	Np(DB0) ₄	-	65KEEB
	Pu(DB0) ₄	-	65KEEB
5-Chlor-7-Jod-8-Hy- droxychinolin (HCJO)	-	Th(CJO) ₄ · HCJO	54MORA
	Np(CJO) ₄	-	65KEEB
	Pu(CJO) ₄	-	65KEEB
2-Methyl-8-Hydroxy- chinolin (HMOX)	Th(MOX) ₄	Th(MOX) ₄ · HMOX	52PIEP/6oTAWE
	Np(MOX) ₄	-	65KEEB
	Pu ₂ (OX) ₇ (OH)		65KEEB

TABELLE 4.3.5-2 Löslichkeit der Plutonium(IV)-Oxinchelate bei pH 6 (65KEEB)

μMol/L in 0,100 m NH ₄ ClO ₄ /H ₂ O				
HOX	HMC0	HDC0	HDB0	HCJO
2,0	0,69	0,59	0,21	0,82

Absorptionsspektren

Das Absorptionsspektrum einer Chloroformlösung der Oxinderivate hat bei 3000 bis 3300 Å eine intensive Bande. In wäßrig-saurer Lösung kommt eine dem H_2L^+ -Kation angehörende Bande bei 3500 bis 3700 Å hinzu. Die letztere tritt in Chloroformlösungen der Chelate bei etwa 300 Å höherer Wellenlänge auf, sie weist auf eine koordinative Bindung des Ringstickstoffs an das Zentralatom hin (63S0). Ein Beispiel der Spektren ist in Abbildung 4.3.5-1 dargestellt. Quantitative Messungen an den organischen Lösungen der Oxinchelate sind durch allmähliche Intensitätsabnahme der Chelatbande, welche vermutlich auf einer hydrolytischen Zersetzung beruht, erschwert. Bei den Halogenderivaten des Oxins tritt diese Erscheinung in geringerem Ausmaß oder gar nicht auf. Am vorteilhaftesten verwendet man absoluten Alkohol als Lösungsmittel. Tabelle 4.3.5-3 enthält eine Zusammenstellung der Spektraldaten der Actiniden(IV)-Chelate; sie wurden durch Messen des zeitlichen Abfalls der Extinktion und Extrapolation auf den Zeitpunkt des Lösens erhalten. Die Extinktionsmoduln sind nur wenig von der Art des Zentralions der Chelate abhän-

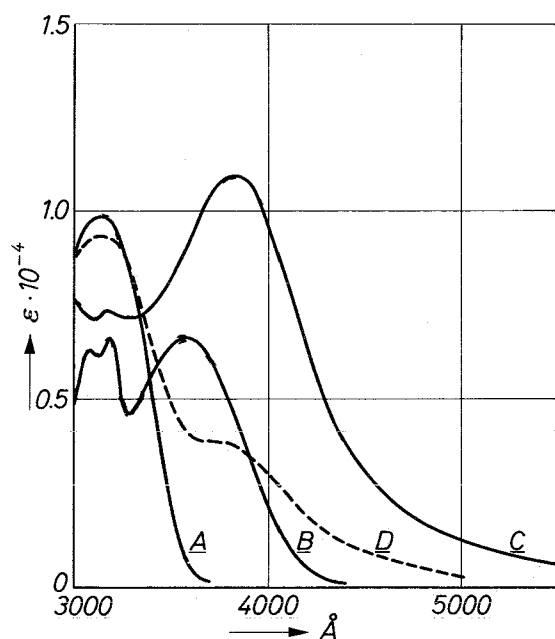


ABBILDUNG 4.3.5-1

Absorptionsspektren von HOX und $Pu(OX)_4$

- A) HOX in $CHCl_3$
- B) HOX in 2N $HClO_4$
- C) $Pu(OX)_4$ in $CHCl_3$
- D) wie C), nach 24 h

(Bei A und B ist der vierfache Wert des molaren Extinktionsmoduls eingetragen)

gig, woraus zu folgern ist, daß der Ligand in allen gleichartig gebunden ist. Basierend auf dem großen Extinktionsmodul können die Oxinate zur photometrischen quantitativen Mikrobestimmung der Metallkationen herangezogen werden (54ESRA). Der Vergleich der Spektraldaten von ThL_4 und $ThL_4 \cdot HL$ ($HL = HOX, HDCO, usw.$) zeigt, daß die

solvatisierten Oxinate in organischer Lösung wenigstens zum Teil in $\text{ThCl}_4 + \text{HL}$ dissoziieren (54ESRA). Nach Austauschversuchen mit markiertem 8-Hydroxychinolin ist die Dissoziations-Assoziationsreaktion in Dichloräthan langsam (68COAB).

TABELLE 4.3.5-3 Absorptionsmaxima und molare Extinktionsmoduln von Chelaten der vierwertigen Actiniden mit Oxinderivaten

		HOX	HMOX	HMCO	HDCO	HDBO	HCJO
Ligand in 2N HClO_4 (65EB)	$\overset{\text{O}}{\text{A}}$	3570	3450	3780	3700	3680	3680
	ϵ	1680	1700	2160	2380	2580	2660
in CH_3OH ThL_4 (53MORA) $\text{ThL}_4 \cdot \text{HL}$ (54MORA)	$\overset{\text{O}}{\text{A}}$	3720	-	-	3860	3880	3920
	ϵ	-	-	-	13500	14400	10900
	ϵ	10800	-	-	15700	15000	12600
NpL_4 in CHCl_3 (65KEEB)	$\overset{\text{O}}{\text{A}}$	3850	3700	3970	4025	4030	4060
	ϵ	11500	10900	13800	14000	13900	12900
PuL_4 in CHCl_3 (65KEEB)	$\overset{\text{O}}{\text{A}}$	3820	-	3960	4000	4000	4050
	ϵ	11300	-	12300	13730	14280	17120

Chelate in Lösung

Alle vierwertigen Actiniden werden im Tracermaßstab aus wässriger Lösung durch polare organische Flüssigkeiten, die Oxin oder seine Derivate enthalten, sehr gut extrahiert. Für Makromengen ist die Extraktion jedoch nicht geeignet, da die Löslichkeit gering ist, z.B. nur $6 \cdot 10^{-4}$ Mol $\text{Th}(\text{OX})_4/\text{L CHCl}_3$ (53DYDA). Die Zusammensetzung der extrahierten Chelate kann aus der Extraktionskurve abgelesen werden, deren $\text{tg } \alpha$ das Verhältnis Ligand:Metall im extrahierten Chelat

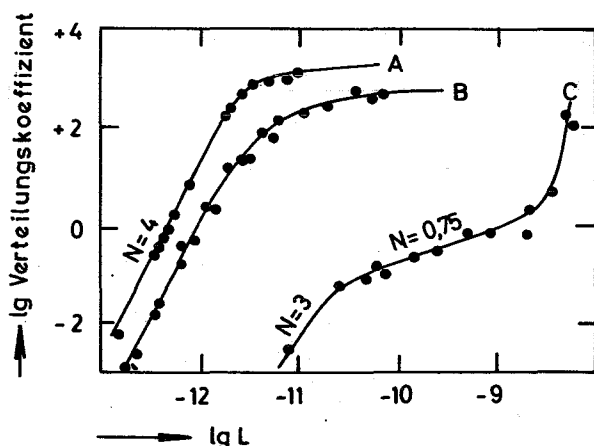


ABBILDUNG 4.3.5-2

Extraktionskurven für Transuran (IV)-Oxinate

- A) $\text{Np} + \text{HDCO}/\text{CHCl}_3$
- B) $\text{Np} + \text{HOX}/\text{CHCl}_3$
- C) $\text{Pu} + \text{HOX}/\text{CHCl}_3$

L = Konz. der Ligandenanionen in der wässrigen Phase
 $\mu = 0,1; 25^\circ\text{C}$

angibt. Aus Abbildung 4.3.5-2 identifiziert man so für Neptunium ein 1:4-Chelat. Plutonium ergibt eine zweimal geknickte Kurve mit der Anfangssteigung 3. Da basische Pu-Oxinate bis zum Minimalverhältnis Pu:Oxin = 1:2 in Chloroform löslich sind, muß man aus dem Kurvenverlauf auf die Beteiligung basischer Chelate bei der Extraktion schließen. Bei der Thoriumextraktion stellte D. Dyrssen (53DY) eine Wiederabnahme des Verteilungskoeffizienten im Bereich sehr großer 8-Hydroxychinolatanionenkonzentration der wäßrigen Phase fest. Er führte das auf die Bildung der wasserlöslichen solvatisierten Chelatanionen $\text{Th}(\text{OX})_5^-$ und $\text{Th}(\text{OX})_6^{2-}$ zurück.

Stabilitäts- und Extraktionskonstanten

Die Oxinchelate gehören zu den stabilsten Koordinationsverbindungen der vierwertigen Actiniden; ihre $\lg \beta$ -Werte (Tabelle 4.3.5-4) sind wesentlich höher als die der Acetylacetonate. Weiterhin ist wie erwartet die Np-Verbindung stabiler als die Th-Verbindung. Das einfache 8-Hydroxychinolin ergibt geringfügig instabilere Chelate als seine Halogenderivate.

TABELLE 4.3.5-4 Stabilitäts- und Extraktionskonstanten
($\mu = 0,1$; 25°C)

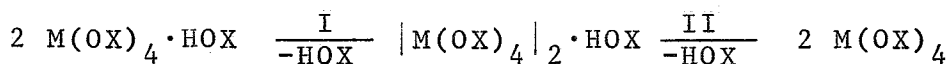
		$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \lambda$	Lit.
8-Hydroxychinolin	Th	10,45	20,40 21,30	29,85 30,72	38,80 39,13 *	2,39	53DY 60RY
	Np	-	23,2	34,56	45,28	2,77	65KEEB
5,7-Dichlor-8-Hydroxychinolin	Th	11,40	21,80	31,20	39,6	4,60	56DYDJ
	Np		≈ 23	34,75	46,05	3,25	65KEEB
8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure	Th	9,56	18,29	25,55	31,67		59RIGM
	Th				26,22		66HECE

* $\lg \beta_5 = 42,31$

Konstitution

In zahlreichen Untersuchungen (mehr als 25 Veröffentlichungen), besonders von Wendlandt et al. wurde versucht, die Natur der solvatisierten Actiniden(IV)-Chelate aufzuklären. Der thermogravimetrische Abbau von $\text{Th}(\text{OX})_4 \cdot \text{HOX}$ und $\text{U}(\text{OX})_4 \cdot \text{HOX}$ (56WE, 61WEHP, 61WEHO) ergibt

eine zweistufige Zersetzungskurve mit einem der normalen 1:4-Verbindung angehörenden Temperaturintervall konstanten Gewichtes. Im Falle des Th(IV) wird das "Extramolekül" ab 80°C und im Falle des U(IV) ab 150°C abgegeben. Keine der 1:4-Verbindung entsprechende Stufe ergeben die Dihalogenoxinate (56WE, 56WE1, 61WEHO); sie zersetzen sich ab 150°C bis bei ca. 600°C die Dioxide entstanden sind. Der thermische Abbau der präparativ dargestellten normalen 1:4-Oxinate beginnt bei ca. 300°C; Pu(OX)₄ verliert schon ab 230°C an Gewicht. Nach differential-thermoanalytischen Messungen soll die thermische Desolvation in 2 Stufen erfolgen (60TAW):



Das normale und das solvatisierte Thoriumchelate sind monoklin (63HOWE). Die Einheitszelle des Th(OX)₄·HOX (940 Å³) ist von der des Th(OX)₄ (669 Å³) stark verschieden. Für die solvatisierten Thoriumchelate liegen Enthalpie und Entropie der thermischen Dissoziation in 1:4-Chelat und Ligand bei 16-23 kcal bzw. 20-32 cal/Grad (60TAW, 63TAW). Daraus ergibt sich für die Desolvationsreaktion im festen Zustand ein ΔH von -5,6 kcal/Mol, welcher Wert gut mit dem aus Messungen der Lösungswärme gewonnenen (ΔH = -6,5 kcal/Mol) übereinstimmt (59TAW, 61TAW). Weniger gut stimmen die nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse bei 2-Methyloxin überein (61TAW). Im IR-Spektrum des Th(OX)₄·HOX tritt bei 2625 cm⁻¹ und 2100 cm⁻¹ die charakteristische NH-Frequenz auf (nachgewiesen durch die Verschiebung auf 2050 cm⁻¹ und 1510 cm⁻¹ im deuterisierten Chelat!); das bedeutet, daß der dissoziierbare Wasserstoff an einem Stickstoff sitzt (68COAB). Das IR-Spektrum zeigt keine Linie des freien HOX, wohl aber die eines gebundenen Phenolsauerstoffs. Aus dem Absorptionsspektrum der gelösten Oxinate ist auf eine Bindung des Stickstoffs an das Zentralatom zu schließen.

Nach diesen Befunden enthalten die 1:4-Oxinate je vier Sauerstoff- bzw. Stickstoffbindungen zum Zentralion und die 1:5-Oxinate eine weitere Sauerstoffkoordination; d.h., die Koordinationszahl ist 8 bzw. 9. Die solvatisierten Chelate sind echte Verbindungen und keine losen Assoziante. Sehr wahrscheinlich gibt es auch Chelatanionen M(OX)₅⁻ mit Koordinationszahl 10, wie die Rückextraktion des Th aus HOX/CHCl₃-Lösung bei hohem pH und die Auflösung von Th(OX)₄ in überschüssiges HOX enthaltendem Dichloräthan (gebildete Species

$|H_2OX^+ || Th(OX)_5^-|^2$) (68COAB) zeigt.

Eine hohe Koordinationszahl wird generell durch großen Kationenradius und $5f^0$ -Konfiguration begünstigt, so daß Th(IV) die beständigsten Solvate bilden sollten. Da jedoch die elektrostatische Bindungsenergie mit abnehmendem Kationenradius zunimmt, ist die experimentell gefundene Reihenfolge der Solvationsneigung $U(IV) > Th(IV) > Np(IV) \gg Pu(IV)$ verständlich.

4.4.1 Verbindungen der dreiwertigen Actiniden mit Essigsäure

Übersicht

In Lösung sind Untersuchungen über Pu(III)-, Am(III)- und Cm(III)-Acetate bekannt. Sicher nachgewiesen wurden die sukzessiven Komplexe MAC^{2+} , MAC_2^+ und MAC_3^0 (Essigsäure = HAC), im Falle des Pu(III) wird auch ein anionischer 1:5-Komplex (!) angegeben. Über die festen Verbindungen gibt es keine Angaben.

Die 1:1-Acetatokomplexe bilden sich in 0,01m Essigsäure ab pH 3. Mit der Stabilitätskonstanten $\beta_1 \approx 100$ gehören sie zu den schwachen Komplexen. Sie sind etwas stabiler als die Komplexe der Lanthanidenanionen gleichen Ionenradius.

Komplexe in Lösung

Die Zusammensetzung der in Lösung gebildeten Acetatkomplexe wurde durch Kationenaustauschmessungen (62GE), Elektrophorese (65LY) und Redoxpotentialmessungen (62SANE) bestimmt. Abbildung 4.4.1-1 zeigt, daß der $tg \alpha$ der Komplexbildungskurve des Systems Am(III)/HAC/Dowex 50 von 1 bis über 2 ansteigt, womit die Komplexe $AmAC^{++}$, $AmAC_2^+$ und $AmAC_3^0$ nachgewiesen sind. Der 1:4- und 1:5-Komplex ist nur je von einem Autor angegeben worden und nur für Pu(III).

Stabilitätskonstanten

Die bisher bekannten Stabilitätskonstanten der Transuran(III)-acetatkomplexe sind in Tabelle 4.4.1-1 zusammengestellt. Am verlässlichsten scheinen die aus Ionenaustauschmessungen gewonnenen Konstanten von Americium und Curium zu sein, bei deren Berechnung die Sorption der

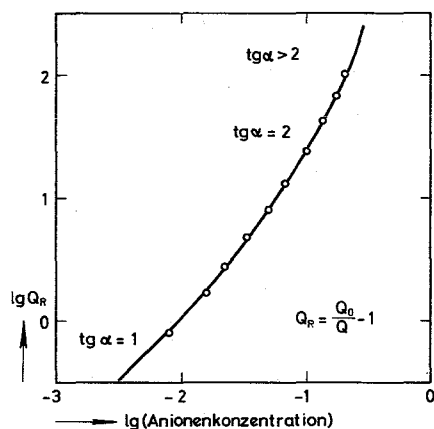


ABBILDUNG 4.4.1-1

Komplexbildungskurve des Systems Am(III)/Essigsäure/Dowex 50 (Q_0 = Verteilungskoeffizient bei Abwesenheit des Liganden)

positiven Komplexe an das Harz berücksichtigt und damit eine oft übersehene Fehlerquelle ausgeschlossen wurde. Vernachlässigt man z.B. die Sorption von $AmAC_2^+$ gegenüber der von $AmAC^{++}$ und Am^{3+} ($Q_0 = 8$ bzw. 110 bzw. 2510), so erhält man $\beta_3 = 1,9 \cdot 10^3$ statt des richtigen Wertes $\beta_3 = (8+3) \cdot 10^3$ (62GE).

TABELLE 4.4.1-1 Stabilitätskonstanten der Acetatokomplexe der dreiwertigen Transuranionen

	lg β_1	lg β_2	lg β_3	μ	τ	Lit.
Pu	2,02	3,34		2	20	17
	4,56	8,11	12,6*	1	20	64MOZG
Am	1,99	3,28	$\approx 3,9''$	0,5	20	62GE
	2,92	5,11		0		65LEY

*lg $\beta_4 = 16,41$ (64MOZG), lg $\beta_5 = 16,71$ (62SANE)

Die für Pu(III)-Acetate von 64MOZG angegebenen Stabilitätskonstanten sind um Zehnerpotenzen größer als die von Am(III)- und Cm(III)-Acetaten. Vermutlich wurden sie durch partielle Oxydation des Pu(III) zu Pu(IV) während der Versuche verfälscht. Neben den normalen Komplexen wird auch ein Hydrogenkomplex $Pu(HAC)^{3+}$ mit $\beta_1 = 3,2 \cdot 10^3$ beschrieben (64MOZG).

Ein Vergleich der Komplexbildungstendenz zwischen Seltenen Erden und dreiwertigen Actiniden kann anhand der Stabilitätskonstanten des Europiums lg $\beta_1 = 1,94$ (62GE) gezogen werden. Daten anderer

Quellen über Acetatokomplexe der Seltenen Erden lassen sich hierzu nicht verwenden, da sie bei anderen Meßbedingungen erhalten wurden. Die beiden Transplutone bilden um 20 bis 30% stabilere Acetatokomplexe als Eu(III). Berücksichtigt man, daß Eu(III) mit einem Ionenradius von 0,95 Å kleiner als Am(III) oder Cm(III) mit etwa 0,99 Å ist, so läßt sich abschätzen, daß die dreiwertigen Actiniden bei gleichem Ionenradius etwa 1,5 mal so stabile Acetatokomplexe wie die dreiwertigen Actiniden bilden.

4.4.2 Verbindungen der dreiwertigen Actiniden mit Oxy- und Thiokarbonsäuren

Übersicht

Einfache aliphatische Oxy- und Thiokarbonsäuren bilden Chelate der Formel ML_i mit $i = 1$ bis 4. Sie sind bei α -Hydroxyisobuttersäure von den Elementen Pu bis Fm bekannt. Wein- und Zitronensäure vermögen neben 1:1- und 1:2-Chelaten auch verschiedene Typen von Hydrogenchelaten mit den Anionen $HTARHH^-$, $HZITH^{2-}$ und H_2ZITH^- zu bilden.

In der Regel nehmen die Stabilitätskonstanten parallel zur Ordnungszahl zu, wobei die kleinste Zunahme zwischen Am und Cm erfolgt. Eine Ausnahme ist Weinsäure, deren Transplutonium(III)-Chelate fast alle die gleiche Stabilitätskonstante ($\lg \beta_2 = 6,8 \pm 0,04$) haben. Darin unterscheiden sich die Actiniden von den Lanthaniden, mit welchen in anderen Fällen weitgehende Ähnlichkeit herrscht.

Chelate in Lösung

Die Identifikation der α -Hydroxymonokarbonsäurechelate ML_i mit $i = 1$ bis 4 beruht auf Kationenaustauschmessungen und auf der Sorption des 1:4-Typs am Anionenaustauscher. Man hat dieselben Chelate wie bei den auch nach anderen Methoden untersuchten Seltenen Erden (61DLRT) gefunden. Der negativ geladene 1:4-Typ wandert bei der Elektrophorese zur Anode (61HOCM).

Mehrbasige Oxykarbonsäuren besitzen vielfältige Reaktionsmöglichkeiten; jedes durch Karboxylgruppendifferenzierung entstehende Anion kann mit den TU(III)-Kationen reagieren, bei Weinsäure also $HTARHH^-$ und $TARHH^{2-}$, bei Zitronensäure H_2ZITH^- , $HZITH^{2-}$ und $ZITH^{3-}$. Mindest-

tens je eine mit diesen Anionen gebildete Verbindung ist bekannt (Tabelle 4.4.2-1), jedoch noch nicht alle möglichen Kombinationen der verschiedenen Anionen. Sie wurden mit einer Ausnahme, dem Nachweis des $\text{Am}(\text{ZITH})_2^{3-}$ durch Elektromigration zur Anode, sämtlich mittels Kationenaustauschmessungen identifiziert. In den meisten Fällen sind die bei Transuranen angegebenen Typen auch bei den Lanthaniden nachgewiesen (59SESE, 59NUHU, 47TOMA, 63TE).

Dagegen sind Chelate mit Hauptvalenzbindungen zu Hydroxylgruppen der Oxysäuren bei dreiwertigen Transuranen noch nicht beobachtet worden.

Man kann Chelate der einfach geladenen Species HTARHH^- und H_2ZITH^- natürlich nur in sauren Lösungen erwarten, wo die anderen, stärker chelatbildenden Anionen nicht vorhanden sind. Die Verbindung $\text{M}(\text{H}_2\text{ZITH})_3^0$ entsteht, wenn in saurer Lösung eine hohe Konzentration

TABELLE 4.4.2-1 In Lösung nachgewiesene Chelat von Weinsäure (H_2TARHH) und Zitronensäure (H_3ZITH)

Anionentyp	Zahl der gebundenen Ligandenanionen			Lit.
	1	2	3	
H_2L	$\text{Am}(\text{H}_2\text{ZITH})^{++}$	$\text{Pu}(\text{H}_2\text{ZITH})_2^+$	$\text{Pu}(\text{H}_2\text{ZITH})_3^0$	64MOZG
	$\text{Cm}(\text{H}_2\text{ZITH})^{++}$	$\text{Am}(\text{H}_2\text{ZITH})_2^+$		69EBMO
HL	$\text{Pu}(\text{HTARHH})^{2+}$			64MOZG
	$\text{Am}(\text{HZITH})^+$			69EBMO
	$\text{Cm}(\text{HZITH})^+$			69EBMO
HL+L		$\text{Am}(\text{HTARHH})(\text{TARHH})^0$		62MOKG
L	$\text{Pu}(\text{TARHH})^+$			64MOZG
	$\text{Am}(\text{TARHH})^+$	$\text{TU}(\text{TARHH})_2^-$		62MOKG/
		(TU=Am, Cm, Cf, Fm)		66STA
	$\text{Pu}(\text{ZITH})^0$			64MOZG
	$\text{Am}(\text{ZITH})^0$	$\text{Am}(\text{ZITH})_2^{2-}$		62MOKG
	$\text{Cm}(\text{ZITH})^0$			69EBMO

an Zitronensäure vorhanden ist. Jede der möglichen Species hat in der durch pH und Ligandenkonzentration aufgespannten Zustandsfläche einen Existenzbereich, wobei es keinen Punkt geben dürfte, an dem mehr als drei gleichzeitig in meßbaren Konzentrationen vorhanden sind.

Stabilitätskonstanten

Die Daten über normale Transuran(III)-Chelate der α -Oxykarbonsäuren sind in Tabelle 4.4.2-2 zusammengestellt. Nur für Glykol- und Thioglykolsäure wurde bei der Berechnung aus Kationenaustauschmessungen die Sorption der positiv geladenen Chelate berücksichtigt. Der Verteilungskoeffizient eines Chelatkations ML_2^{2+} beträgt etwa 10% des von M^{3+} und hat somit einen merklichen Einfluß auf das Sorptionsgleichgewicht; die Sorption von ML_2^+ kann dagegen vernachlässigt werden (66LYNA). Das bedeutet, daß fast alle angegebenen Stabilitätskonstanten einbasiger Liganden zu niedrig sind, im besonderen Maße die der höheren Chelate. Wahrscheinlich ist das auch der Grund, weshalb es nicht gelang, die Stabilitätskonstanten der 1:4-Chelate zu berechnen.

Für Wein- und Zitronensäure gibt es einige Stabilitätskonstanten von Hydrogenchelaten (Tabelle 4.4.2-3). Diese Species sind stabiler als einfache Oxysäurechelate gleicher Gesamtladung. Demnach ist die (nebenvalente) Chelatbildungstendenz der dreiwertigen TU mit dem Hydroxyl der Zitronen- und Weinsäure größer als mit dem Hydroxyl von z.B. Glykolsäure.

TABELLE 4.4.2-3 Stabilitätskonstanten von Hydrogenchelaten der Oxypolykarbonsäuren mit dreiwertigen Transuranen

Ligand	Chelattyp	lg Stabilitätskonstante			Lit.
		Pu(III)	Am(III)	Cm(III)	
Weinsäure	$M(HL)^{++}$	4,80			64MOZG
	$M(HL)L^0$		5,68		62MOKG
Zitronensäure	$M(H_2L)^{2+}$		2,97		69EBMO
	$M(H_2L)_2^+$	6,60	8,30		64MOZG 62MOKG
	$M(H_2L)_3^0$	10,0			64MOZG
	$M(HL)^+$		5,08	5,54	69EBMO

TABELLE 4.4.2-2 Stabilitätskonstanten von Chelaten dreiwertiger Transurane mit α -Oxy- und α -Thiosäuren ($20^{\circ}\text{C}, \mu=0,5$)

Ligand		$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	Literatur
Glykolsäure	Am	2,82	4,86	6,3	62GE
	Cm	2,85	4,75		63GE
Thioglykolsäure	Am	1,55	2,60		62GE
Tetrahydropyran- karbonsäure	Am	2,6			66SA ($25^{\circ}\text{C}, \mu = 0,1$)
Dihydroxy- karbonsäure	Am	2,43			66SA ($25^{\circ}\text{C}, \mu = 0,1$)
Milchsäure	Am	2,77	4,64	5,71	61LEYA, 65ERSA
	Cm	2,79	4,57	5,76	" "
	Bk			5,9	" "
	Cf			6,09	" "
	Es			6,25	" "
	Fm			6,36	" "
α -Hydroxyiso- buttersäure	Am	2,38	4,67	5,15 6,10	61DLRT (61HOCH)* 66SA
	Cm	2,43	4,71	5,23 6,20	61DLRT (61HOCH) 66SA
	Bk			6,6	"
	Cf			6,9	"
	Es			7,05	"
	Fm			7,31	"
Weinsäure	Pu	4,32	7,48		64MOZG ($\mu = 1$)
	Am	3,9	6,78		66STA, 65SA
	Cm		6,84		66STA (62MOKG)
	Cf		6,8		66STA
	Fm		6,8		"
Zitronensäure	Pu	8,86			64MOZG ($\mu = 1$)
	Am	7,11	14,0 9,69		62MOKG 66MA
	Cm		10,20		66MA

* Eingeclammerte Literaturzitate stehen für Publikationen, die hier nicht angeführte Stabilitätskonstanten enthalten

Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von der Ordnungszahl

Die Stabilitätskonstanten der Oxy Säurechelate mit Ausnahme der Tartrate nehmen von Am bis Fm zu, wie es als Folge des abnehmenden Ionenradius zu erwarten ist (Abbildung 4.4.2-1). Den kleinsten Unterschied zweier aufeinander folgenden Elemente beobachtet man bei Americium und Curium. Dreiwertige Transurane und Seltene Erden bilden bei gleichem Ionenradius fast gleich stabile Oxy Säurechelate. Dem Americium ist das Promethium und dem Curium das Europium am ähnlichsten.

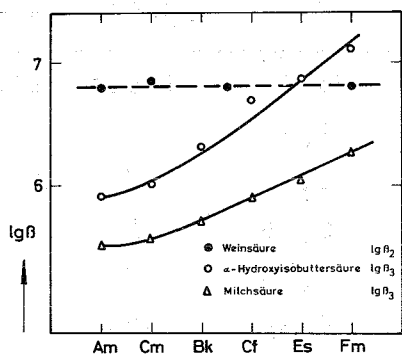


ABBILDUNG 4.4.2-1

Stabilitätskonstanten der Chelate dreiwertiger Transurane mit Oxykarbonsäuren als Funktion der Ordnungszahl

4.4.3 Verbindungen der dreiwertigen Actiniden mit Aminopolykarbonsäuren

Übersicht

Aminopolykarbonate sind die am intensivsten untersuchten Komplexe der dreiwertigen Actiniden; man kennt verlässliche quantitative Daten bis zum Element Fermium. In Lösung entstehen Hydrogenchelate MHL, normale Chelate ML und 1:2-Chelate ML₂. Hydrogenchelate kommen bei den drei- und mehrbasigen Liganden, 1:2-Chelate bei maximal 5-zähligen Liganden vor.

Die höchsten Stabilitätskonstanten haben die Chelate der Diäthylentriaminpentaessigsäure und der Triäthylentetraminhexaessigsäure; hier ist in 0,01 m Ligandenlösung schon bei pH 1 das Reaktionsgleichgewicht fast ganz auf die Seite des Chelates verschoben.

Bei "normalen" Aminopolyessigsäuren wie Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure ist lg β₁ direkt der Zahl koordinativer Gruppen der Liganden proportional; die Zunahme beträgt 3 lg β-Einheiten pro Koordinationsgruppe. Aromatische

Stickstoff- oder Karboxylgruppen, die nicht in α -Aminokarbonsäurekonfiguration stehen, haben nur geringen Einfluß auf die Stabilitätskonstante. Für Americium läßt sich eine maximale Chelatkoordinationszahl von neun ableiten. In der Reihe der Actiniden nimmt $\lg \beta$ mit steigender Ordnungszahl zu, allerdings unterscheiden sich Am(III) und Cm(III) in der Regel nur wenig. Diäthylentriaminpentessigsäure ist eine Ausnahme, indem ab Bk die Stabilitätskonstanten abnehmen.

Chelate in Lösung

Die meisten Untersuchungen über Transuran(III)-Aminopolykarbonsäurechelate wurden nach der Ionenaustauschmethode ausgeführt, daneben wendet man neuerdings häufig die Elektrophorese und die Extraktion mit Bis-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure an. Für Americium ist die spektralphotometrische Untersuchung vorteilhaft. Als Beispiele werden die Systeme Am(III)-Nitrilotriessigsäurederivate $N(CH_2COOH)-(CH_2)_n-COOH$ (68EBAL) und Am(III)-Äthylendiamin-bis-methylphosphonsäure (68SAVO) näher behandelt.

Die aus Ionenaustauschmessungen erhaltenen Komplexbildungskurven für Nitrilotriessigsäure (H_3NTE) zeigen Steigung 1 und 2, den Verbindungen $Am(NTE)^0$ und $Am(NTE)_2^{3-}$ korrespondierend (Abbildung 4.4.3-1). Auch Nitrilodiessigmonopropionsäure ($n = 2$) ergibt Kurvenstücke, welche die gleichen Verbindungstypen anzeigen, bei kleiner Anionenkonzentration ist die Steigung jedoch deutlich kleiner als 1. Derivate der H_3NTE mit noch längerer Kohlenstoffkette ($n > 2$) ergeben ausschließlich Geraden mit $\text{tg } \alpha < 1$. Das bedeutet, daß nicht die vollständig dissoziierte, sondern eine nur zum Teil dissoziierte Form der Liganden mit dem Zentralatom reagiert. Eine Komplexbildungskurve mit dem Hydrogenanion HL^{2-} als Abszissenparameter (Abbildung 4.4.3-2) hat für H_3NDEB und H_3NDEV im abgebildeten Meßbereich Steigung 1, es entstehen somit Hydrogenchelate der Formel $AmHL^+$. Bei H_3NDEP liegt unterhalb $\lg |HL^{2-}| = -3,5$ das Hydrogenchelat und darüber das normale bzw. das 1:2-Chelat vor.

Die Art und Zahl der Am(III)/ H_3NTE -Chelate ist sehr klar spektralphotometrisch nachzuweisen (69EBKR). Anstelle der Am(III)-Bande bei 5032 \AA treten zwei Chelatbanden bei 5050 \AA bzw. 5073 \AA auf (Abbildung 4.4.3-3), dem neutralen 1:1- bzw. dem anionischen 1:2-Chelat angehörend (69EBKR).

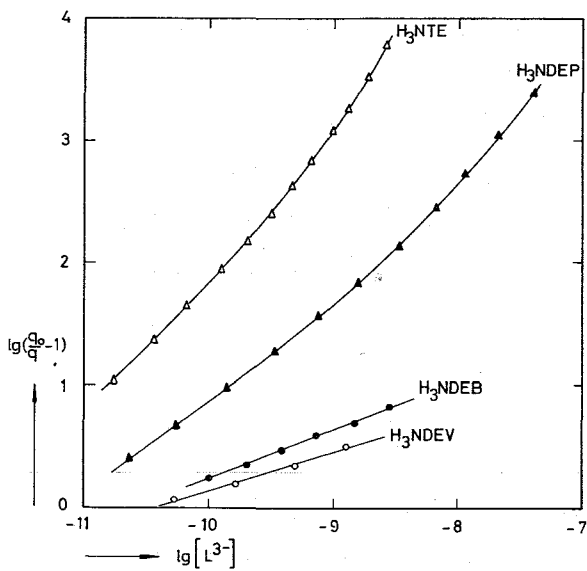


ABBILDUNG 4.4.3-1

Komplexbildungskurven des Systems Am(III)/Monoaminotrikarbonsäuren

(Erläuterung der Kurzbezeichnungen Tabelle 4.4.3-2)

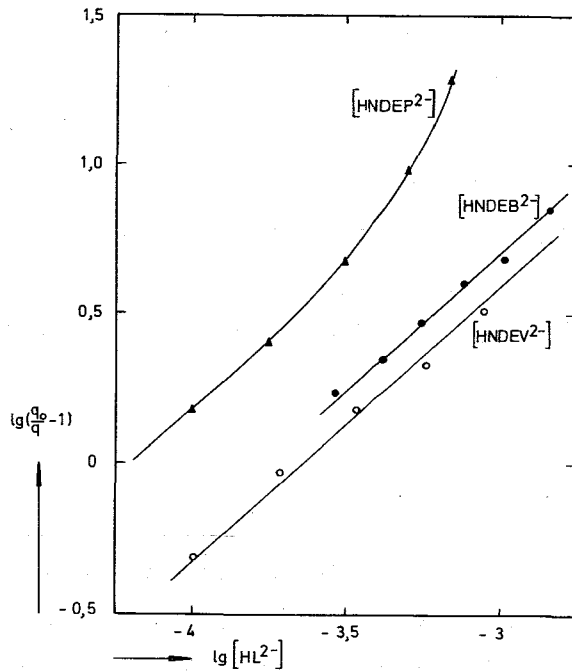


ABBILDUNG 4.4.3-2

Bildungskurven der Am(III)-Hydrogenchelat mit kettenverlängerten Nitrilotriessigsäurederivaten

Ein anderer Beweis für die Existenz der 1:2-Verbindungen $\text{Am}(\text{NTE})_2^{3-}$ und $\text{Am}(\text{NDEP})_2^{3-}$ beruht auf ihrer negativen Ionenladung, infolge der sie durch feste oder flüssige Anionenaustauscher sorbiert werden (Abbildung 4.4.3-4). Die Am-Verteilungskurve im System $\text{H}_3\text{NTE}-\text{H}_2\text{O}/\text{Aliquat-Xylol}$ weist einen ansteigenden Ast mit Steigung 3 auf, wie man es bei Entstehung des anionischen Chelates nach der Reaktionsgleichung $\text{Am}(\text{NTE})^0 + \text{H}_3\text{NTE} \rightarrow \text{Am}(\text{NTE})_2^{3-} + 3\text{H}^+$ erwarten muß.

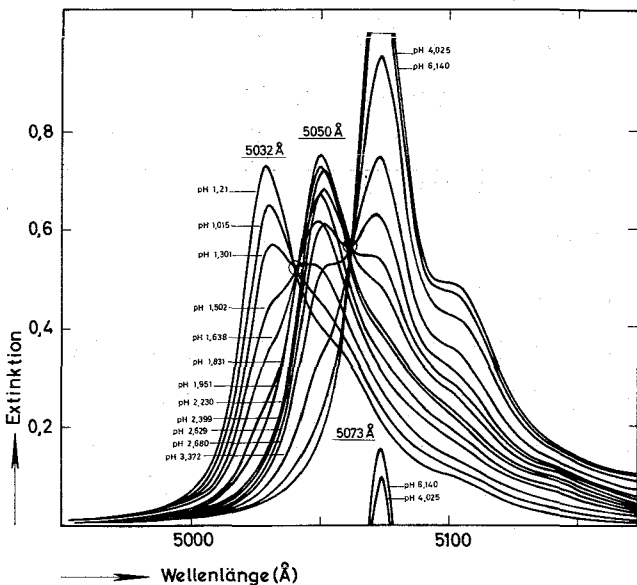


ABBILDUNG 4.4.3-3

Absorptionsspektren im System Am(III)/ $\text{H}_3\text{NTE}/\text{H}_2\text{O}$

(Am(III): 0,0017m; H_3NTE : 0,01m)

Durch Messen der Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld erhält man mittelbar eine Aussage über die Ionenladung und damit über die Komplexzusammensetzung. Auf diesem Weg wurde das System Am(III)/Äthylendiamin-bis-methylphosphonsäure/H₂O (H₄L)

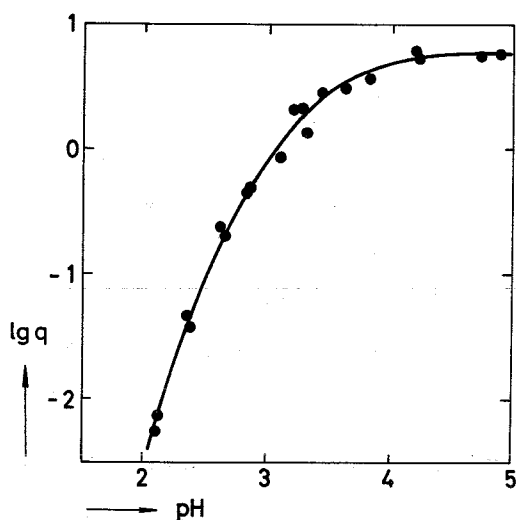


ABBILDUNG 4.4.3-4

Extraktion von Am(NTE)₂³⁻ durch Xylol/30% Aliquat (Aliquat: Tricaprylmethylammoniumchlorid)

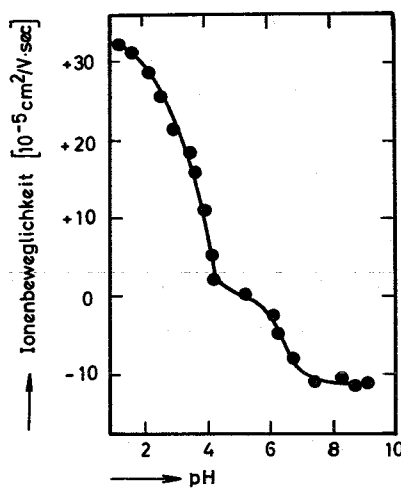


ABBILDUNG 4.4.3-5

Elektrophoresekurve des Systems Am(III)/Äthylendiamin-bis-methylphosphonsäure

untersucht (68SAVO). Die Ionenbeweglichkeit (Abbildung 4.4.3-5) fällt bei Gegenwart des Liganden mit steigendem pH-Wert von $\mu = +35$ an ab (Wanderung zur Kathode), zeigt eine Stufe bei $\mu = 0$ und erreicht bei pH 8 mit $\mu = -12$ (Wanderung zur Anode) wieder einen konstanten Wert. Man schließt daraus auf Species mit der Ladung +3, 0 und -1, welche als das Kation Am³⁺ bzw. die Chelate Am(HL)⁰ und Am(L)⁻ angesehen werden.

Mittels der beschriebenen Methoden sind bei den dreiwertigen Actiniden drei Komplextypen nachgewiesen worden:

- 1) Hydrogenkomplexe oder -chelate M(H₁L)
- 2) 1:1-Chelate ML
- 3) 1:2-Chelate ML₂

Monohydrogenchelate gibt es wahrscheinlich von allen Aminokarbonsäuren, nachgewiesen sind sie von Aminoessigsäure (Ionenpaare

$M(\text{HAES})^{3+}$ mit $M = \text{Am}, \text{Cm}$) und den drei- und mehrbasigen Liganden, aber nicht von zweibasigen Säuren mit einem Stickstoff.

Von allen Aminopolykarbonsäuren (also nicht Glyzin) sind die normalen 1:1-Chelate bekannt. Die mit vier- und mehrbasigen Liganden entstehenden negativen Chelate werden von Anionenaustauschern sorbiert (66BA1, 66M000).

1:2-Chelate werden nur von den zwei- und dreibasigen Liganden gebildet, dagegen nicht von vier- und mehrbasigen. Auch bei den Lanthaniden wird in der Literatur nur ein 1:2-Chelat mit einer mehr als dreibasigen Aminopolykarbonsäure angeführt ($\text{Sm}(\text{ADTE})_2^{5-}$! (63GAAS)). Anionische Di-aminopolykarbonate (z.B. $\text{Am}(\text{NTE})_2^{3-}$, $\text{Am}(\text{NHADTE})_2^{3-}$) können mit flüssigen Anionenaustauschern extrahiert werden (68EBAL, 66M00).

Die aus der Wertigkeit des Liganden und der Zentralatome erwartbaren 2:1-Chelate M_2L (z.B. mit H_5DTPE) sind bis vor kurzem nicht beschrieben worden, es gibt sie jedoch mit den Lanthaniden (63GAAS1). Bei Versuchen im Indikatormaßstab entstehen infolge der sehr kleinen Metallkonzentration bevorzugt die ligandenreichen Chelattypen. Aus spektralphotometrischen Messungen bei etwa gleich großer $\text{Am}(\text{III})$ - und Ligandenkonzentration wird auf Chelate Am_2L mit H_6TTHA geschlossen (68SIBA).

Stabilitätskonstanten

Über $\text{Am}(\text{III})$ -äthylendiamintetraacetat gibt es Untersuchungen mittels verschiedener Methoden (Tabelle 4.4.3-1). Wie auch in anderen Fällen ist die Streuung mit $\Delta \lg \beta = 1,1$ größer als sie bei der erreichten experimentellen Perfektion sein dürfte. Man kann deutlich zwei Gruppen etwa gleicher Resultate erkennen, insbesondere, wenn man mit $\text{pK}_2 + \text{pK}_3 + \text{pK}_4 - \lg \beta_1$ einen auf gleiche Säuredissoziationskonstante normalisierten Wert betrachtet. Vier durch Kationenaustausch oder Spektralphotometrie erhaltene Konstanten liegen eng zusammen und etwa eine Zehnerpotenz über den zwei extraktiv bzw. elektrophoretisch bestimmten Konstanten. Vermutlich liefern Kationenaustausch und Spektralphotometrie einwandfreie Werte, während Extraktion und Elektrophorese infolge unzulässiger Vereinfachungen bei der rechnerischen Auswertung (Nichtberücksichtigung intermediärer TTA-Chelate $M(\text{TTA})^{++}$, $M(\text{TTA})_2^+$; Gleichgewichtsstörung durch verschiedene Wände-

TABELLE 4.4.3-1 Stabilitätskonstanten des Americium(III)-
Äthylendiamintetraacetates (25°, *20°C)

Bestimmungsmethode	μ	$\lg \beta_1$	$\alpha = pK_2 + pK_3 + pK_4$	$\alpha - \lg \beta_1$	Lit.
Kationenaustausch	0,1	18,16	19,50	1,34	58FU
Kationenaustausch	1	18,01	19,09	1,08	60MOKG
TTA-Extraktion	0,1	16,91	19,09*	2,18	66SA1
Elektrophorese	0,1	17,00	18,97	1,97	67LMSS
Spektralphotometrie	0,1	18,06	19,50	1,44	68SIBA
Kationenaustausch	0,1	17,72	19,06	1,34	69EBMO

rungsgeschwindigkeit) zu fehlerhaften Werten führen können. So sind die elektrophoretisch bestimmten Stabilitätskonstanten des Ce(III)-Chelates von Äthylendiamin-bis-isopropylphosphonsäure um mehrere Zehnerpotenzen größer als die potentiometrisch bestimmten (68LESA), wogegen ein Vergleich von Kationenaustausch, Spektralphotometrie und pH-Titration z.B. bei den Picolinaten der Seltenen Erden deren Äquivalenz erwies.

Tabelle 4.4.3-2 ist eine Liste der Stabilitätskonstanten normaler Transuran(III)-aminopolykarbonsäurechelate, die fast ausschließlich aus Kationenaustauschmessungen erhalten wurden. Sie enthält nur einen Wert für Pu(III); dieses Ion oxydiert bei Gegenwart von Aminopolykarbonsäuren sehr leicht, so daß im Tracermaßstab kaum verlässliche Konstanten zu erhalten sind.

Von Äthylendiamin-bis-phosphonsäuren kennt man die ganze Reihe der möglichen 1:1-Verbindungen MH_1L^{i-1} mit $M = Am(III), Cm(III)$ (Tabelle 4.4.3-3). Auffällig sind die relativ hohen Stabilitätskonstanten der Di- und Trihydrogenkomplexe - sie liegen in der Größenordnung der Iminodiessigsäurechelate.

Die Stabilitätskonstanten von Hydrogenchelaten der Transurane(III) mit Aminokarbonsäuren sind in Tabelle 4.4.3-4 zusammengestellt.

Einfluß der Struktur des Liganden auf die Chelatstabilität

Verlängern einer Kohlenstoffkette der Nitrilotriessigsäure wirkt verkleinernd auf die Stabilitätskonstante (Abbildung 4.4.3-6). Die Abnahme ist in erster Näherung der Kettenlänge proportional; sie wirkt sich auf β_2 mehr aus als auf β_1 und nur sehr wenig auf β_H

TABELLE 4.4.3-2 Stabilitätskonstanten von Aminopolykarbonsäure-
chelaten dreiwertiger Transuranelemente
($\mu = 0,1$; 25°C)

Ligand	Element	lg β_1	lg β_2	Literatur
Iminodiessigsäure (H ₂ IDE)	Am	7,02	12,37	69EBB1(68SIBA)*
Methyliminodiessigsäure (H ₂ MIDE)	Am	7,02	12,5	69EBB1
N-Hydroxyäthyliminodi- essigsäure (H ₂ NHIDE)	Am	9,14	17,03	69EBBY
	Cm	9,21	17,13	69EBBY
N-2-Picolyliminodi- essigsäure (H ₂ PIDE)	Am	8,96	17,71	69EBBY
	Cm	9,21	17,69	69EBBY
Anthranil-N,N-diessig- säure (H ₃ ADTE)	Am	8,92		69EBBY
	Cm	9,27		69EBBY
N-2-(6-Methylpicolyl)- iminodiessigsäure (H ₂ MPIDE)	Am	8,38		69EBB1
Nitrilotriessigsäure (H ₃ NTE)	Am	11,52	20,24	69EBBAL
	Cm	11,80	20,58	69EBBAL (66STA)
	Cf	11,92	21,21	69EBBAL
Nitrilodiessigmonopropion- säure (H ₃ NDEP)	Am	10,54	17,83	69EBBAL
	Cm	10,65	17,95	69EBBAL
	Cf	10,94	18,45	69EBBAL
N-Hydroxyäthyl-äthylendi- amin-N,N',N'-triessigsäure (H ₃ NHADTE)	Am	15,72	≈27,4	67EBBY (67MED4)
	Cm	15,93	≈27,2	67EBBY
	Cf	16,27	≈28,5	67EBBY
Äthylendiamintetraessig- säure (H ₄ ADTE)	Pu	18,07		57FOSI (59MOAR)
	Am	18,16		58FU (66STA)
	Cm	18,45		58FU (67LMSS)
	Bk	18,88		60FU (69EBMO)
	Cf	19,09		58FU
Diaminocyclohexantetra- essigsäure (H ₄ DCTE)	Am	18,79		66BA (66STA)
	Cm	18,81		66BA (67SMMS)
	Bk	19,61		66BA
	Cf	19,42		66BA
	Es	19,44		66BA
	Fm	19,56		66BA
Diäthylentriaminpenta- essigsäure (H ₅ DTPE)	Am	22,92		65BA (68LFSY)
	Cm	22,99		65BA
	Bk	22,79		65BA
	Cf	22,57		65BA
	Es	22,62		65BA
	Fm	22,70		65BA
Äthylenglykol-bis-amino- äthyl-äther-N,N,N,N'- tetraessigsäure (H ₄ AGBTE)	Am	18,21		69EBB1
	Cm	18,12		69EBB1
Taurin-N,N-diessigsäure (H ₃ TDE)	Am	8,08		69EBB1
	Cm	8,13		69EBB1
1,2-Propylendiamin-N,N,N', N'-tetraessigsäure (H ₄ PDTE)	Am	17,74		69EBMO
	Cm	17,89		69EBMO

Fortsetzung Tabelle 4.4.3-2

Ligand	Element	lg β_1	lg β_2	Literatur
Triäthylentetramin-hexaessigsäure (H_6 TTHE)	Am	27,6		68SIBA
1,3-Diamino-1-hydroxopropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure (H_4 DHPTE)	Am	12,14		670A
	Cm	12,30		670A
	Cf	13,18		670A
2-Hydroxycyclohexyl-äthylendiamintriessigsäure (H_3 CHADTE)	Am	16,09		69EBMO
	Cm	16,15		69EBMO

TABELLE 4.4.3-3 Aminophosphonsäurechelate von dreiwertigen Transuranen ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

	lg(Stabilitätskonstante)			
	$M(H_3L)^{2+}$	$M(H_2L)^+$	$M(HL)^0$	$M(L)^-$
Äthylendiamin-bis-methylphosphonsäure (68SAVO)				
Am	6,30	8,48	12,3	16,53
Cm	6,15	7,90	12,23	16,57
Äthylendiamin-bis-isopropylphosphonsäure (68LESA)				
Am	6,26	8,94	13,95	18,00
Cm	6,26	9,04	13,85	17,70ä

(Hydrogenchelate!). Eine Verlängerung der Äthylenbrücke in H_4 ADTE hat eine noch stärkere Herabsetzung der Stabilitätskonstante zur Folge. Ersatz einer Karboxylgruppe durch den Sulfonsäurerest setzt die Chelatstabilität ebenfalls herab. Tauscht man zwei Karboxylgruppen gegen eine zweibasige Phosphonsäuregruppe aus, so wird die Chelatbildungsneigung nur wenig vermindert.

Die stabilsten Chelate entstehen mit Liganden, die Amino- oder Iminodiessigsäuregruppen verbunden über Äthylenbrücken enthalten: "normale" Aminopolyessigsäuren.

Einfluß des Zentralions auf die Chelatstabilität

In der homologen Reihe der dreiwertigen Actiniden sollte bei Abwesenheit sterischer Ligandeneffekte die Chelatstabilität mit abnehmendem Ionenradius ansteigen. Da die Ionenradien der dreier-

TABELLE 4.4.3-4 Hydrogenchelate dreiwertiger Transplutone mit Aminopolykarbonsäuren ($\mu = 0,1$; $T = 20-25^{\circ}\text{C}$)

Ligand	lg(Stabilitätskonstante)			Literatur
	Am	Cm	andere	
Aminoessigsäure	0,69	0,81		68TACO
Taurin-N,N-diessigsäure	2,29	2,53	-	69EBBY1
Nitrilodiessigmonovaleriansäure	3,47	-	-	68EBAL
Nitrilodiessigmonobuttersäure	3,53	-	-	68EBAL
Nitrilodiessigmonopropionsäure	4,02	4,12	4,426 (Cf)	68EBAL
Äthylendiamintetraessigsäure	9,70	-	-	59MOAR
	9,21	9,31	9,81 (Pu)	59MOKG 67LMSS
1,2-Propylendiamin-N,N,N'.N'-tetraessigsäure	10,28	10,36		69EBMO
Diamincyclohexantetraessigsäure	9,21	9,26		67SMMS
Diäthylentetramin-pentaessigsäure	14,3	14,35		68LFSY
Triäthylentetramin-hexaessigsäure	18,12	18,20		69EBB1
	11,85	11,77*		69EBB1

* Dihydrogenchelate MH_2L !

tigen Actiniden nicht genau genug bzw. von einigen noch gar nicht bekannt sind, ist vorläufig nur eine Korrelation der Stabilitätskonstanten mit der Ordnungszahl möglich, die ungefähr dem reziproken Ionenradius proportional ist. Bei den meisten Transuranaminopolykarbonaten nehmen die Stabilitätskonstanten, wie zu erwarten, mit der Ordnungszahl zu (Abbildung 4.4.3-7). Häufig liegen die

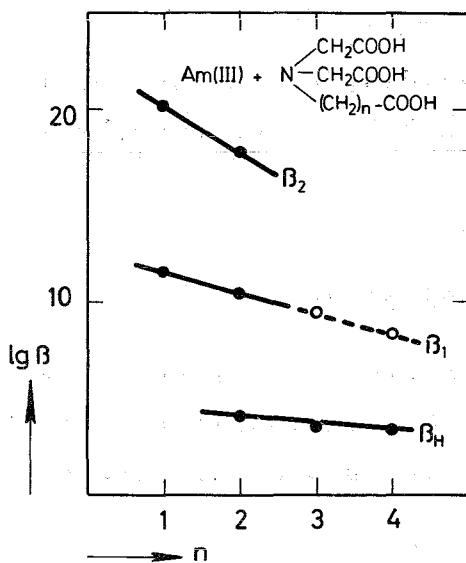


ABBILDUNG 4.4.3-6

Zusammenhang von Stabilitätskonstante und Kettenlänge für Am(III)-Nitrilotrikarbonsäurechelate

Punkte : Meßwerte

Kreise : geschätzte wahrscheinliche Werte

Bei Lanthan-äthylendiamintetraacetat $\text{Na}|\text{LaADTE}(\text{H}_2\text{O})_3|$ wurde durch kristallchemische Messungen die vollständige Koordination des Liganden nachgewiesen (65HOLL).

Die Linearität der Beziehung zwischen $\lg \beta$ und Chelatkoordinationszahl wird durch den überwiegenden Anteil des Entropiebeitrages an der freien Energie der Chelatreaktion verständlich, demgegenüber der ΔH -Anteil nur klein ist (Chelateffekt nach Schwarzenbach). Bei $\text{Am}(\text{ADTE})^-$ und $\text{Pu}(\text{ADTE})^-$ z.B. beträgt der Entropieanteil $>80\%$ (65FUCU). Jede Koordination zwischen Zentralatom und Ligand verdrängt ein Wassermolekül aus der inneren Koordinationssphäre und liefert in erster Näherung den gleichen Beitrag zur Entropie. Natürlich kann eine solche Betrachtung nur qualitativer Natur sein und ist überhaupt nur berechtigt, wenn man einander ähnliche Liganden betrachtet, wie das hier der Fall ist.

Einige Chelatstabilitätskonstanten liegen nicht auf der Geraden der "normalen" Liganden (Abbildung 4.4.3-9), kommen jedoch darauf zu liegen, wenn man sie bei einer niedrigeren Koordinationszahl einträgt. Man kann die betreffenden Liganden in drei Gruppen einteilen. Die erste besteht aus den "nicht normalen" Aminopolykarbonsäuren, bei welchen vermutlich die eine, nicht normale Koordinationsstelle (z.B. das aromatische Karboxyl in Anthranilsäure-N,N-diessigsäure) nicht gebunden ist. Demgemäß kommen ihre 1:1-Chelate durch Eintragen bei der um eine Einheit niedrigeren KOZ auf die Gerade zu liegen. Die zweite Gruppe enthält die Hydrogenchelate der "normalen" Liganden mit zwei koordinierbaren Stickstoffen (H_4ADTE , H_5DTPE , Abbildung 4.4.3-9). Sie müssen um je drei Abszisseneinheiten nach links verschoben werden, um auf die Gerade zu kommen. Bei den meisten Aminosäuren sitzt das letzte abdissoziierbare Wasserstoffion am Stickstoff, der damit blockiert ist. Die Verschiebung um drei Donatoratomzahlen zeigt, daß nicht nur der Stickstoff, sondern auch die beiden an ihm hängenden Essigsäuregruppen in den Monohydrogenchelaten ungebunden sind. Von Triäthylentetraminhexaessigsäure kennt man das Mono- und das Dihydrogenchelate, in welchen drei (eine $\text{N}-(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ -Gruppe) bzw. fünf (ein $\text{N}-(\text{CH}_2-\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ -Ast) Koordinationsstellen ungebunden sind.

1:2-Chelate der fünfzähligen und 1:1-Chelate zehnzähliger Liganden bilden die dritte Gruppe zu geringer Stabilität. Sie sind bei Koordinationszahl 9 einzuordnen, die somit das Maximum für Uran(III)-Aminopolykarbonate zu sein scheint (Abbildung 4.4.3-8).

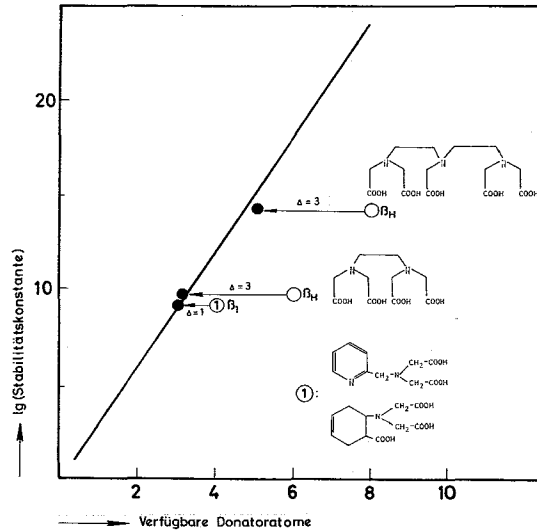
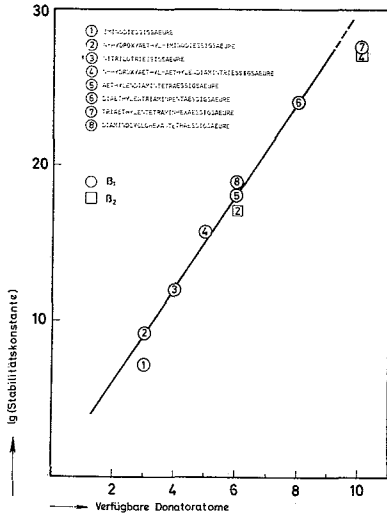


ABBILDUNG 4.4.3-8

Stabilität "normaler" Am(III)-aminopolyacetate

ABBILDUNG 4.4.3-9

Stabilität der Am(III)-Chelate nicht "normaler" und teildissoziierter Aminopolyessigsäuren

Hydrogenchelate der Säuren mit einem Stickstoff haben kleine Stabilitätskonstanten. In ihnen ist der Stickstoff durch das Wasserstoffion blockiert, sie gleichen im Aufbau und hinsichtlich der Chelatstabilität den Chelaten der Glutarsäure (69EBBY).

4.4.4 Verbindungen der dreiwertigen Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren

Übersicht

α -Picolinsäure (Pyridin-2-carbonsäure) und α -Picolinsäure-N-Oxid bilden die Reihe der sukzessiven Chelate ML, ML₂ und ML₃. Von Dipicolinsäure (Pyridin-2,6-dicarbonsäure) kennt man nur die 1:1- und 1:2-Verbindungen; bei den Lanthaniden ist auch der 1:3-Typ nachgewiesen. Bis jetzt sind nur Versuche über die Chelatgleichgewichte in Lösung und mit Am(III) bzw. Cm(III) ausgeführt worden.

Die Stabilitätskonstanten der Am- und Cm-Komplexe sind fast gleich groß. Aufgrund der Größe des Quotienten aus erster und zweiter Stabilitätskonstante sind die Transuran(III)-Verbindungen der α -Picolinsäure und des α -Picolinsäure-N-Oxides als zweizählige Chelate im strengen Sinn des Begriffes anzusehen. Nicotinsäure (Pyridin-

3-karbonsäure) bildet nur Komplexe im engeren Sinne.

Nachweis der Chelate in Lösung

Die Reaktion der α -Picolinsäure (Pyridin-2-karbonsäure) mit dreiwertigem Americium läßt sich anhand der Veränderungen der 5031 Å-Absorptionsbande verfolgen. Mit steigendem pH der Am(III)/HAPS-Lösung verlagert sich das Absorptionsmaximum fortlaufend zu höheren Wellenlängen (Abbildung 4.4.4-1), so daß die Chelatbanden (bzw. ihre Maxima) nicht unmittelbar zu lokalisieren sind (69EBKB). Die Kurve der Wellenlänge des Maximums als Funktion des pH-Wertes (Abbildung 4.4.4-2) zeigt drei Stufen, entsprechend drei Komplexbanden und drei Komplexen. Mittels des Rechenprogrammes PHOTO4 ließ sich zeigen, daß es sich dabei um die Verbindungen $\text{Am}(\text{APS})^{++}$, $\text{Am}(\text{APS})_2^+$ und $\text{Am}(\text{APS})_3^0$ handelt. Zum selben Fazit führt auch die Auswertung von Kationenaustauschversuchen; hier durch die Komplexbildungskurve, deren Steigung von anfangs eins bis auf drei zunimmt (69EBRI).

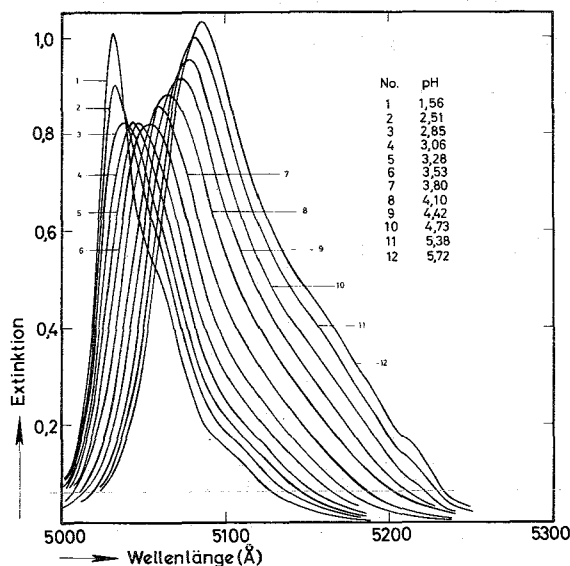


ABBILDUNG 4.4.4-1

Absorptionsspektren im System
 $\text{Am}(\text{III})/\text{HAPS}/\text{H}_2\text{O}$

Mittels Kationenaustausch wurden auch bei α -Picolinsäure-N-Oxid die sukzessiven Chelate mit bis zu 3 Liganden pro Zentralatom und bei Dipicolinsäure das 1:1- und das 1:2-Chelat nachgewiesen.

Pyridyllessigsäure und Nicotinsäure (Pyridin-3-karbonsäure) beeinflussen auf den ersten Blick das Absorptionsspektrum des Am(III) in ähnlicher Weise wie α -Picolinsäure (maximale Verschiebung: ca. 20 Å). Die Extinktionskurven (Abbildung 4.4.4-3) weisen jedoch im

Bereich pH 2 - 6 zwei Stufen auf, wogegen Picolinsäure nur eine Stufe hervorruft. Mittels PHOTO4-Auswertung ergibt sich, daß die Folge Hydrogenkomplex MHL^{+++} und 1:1-Komplex ML^{++} Ursache der Zweistufenkurve ist, wie es in analoger Weise auch bei Pu(VI) und Np(V) festgestellt wurde. 1:2-Komplexe ließen sich nicht identifizieren, sie würden vermutlich erst bei Ligandenkonzentrationen über 0,02 m auftreten, die bei Ionenstärke 0,1 nicht zulässig sind.

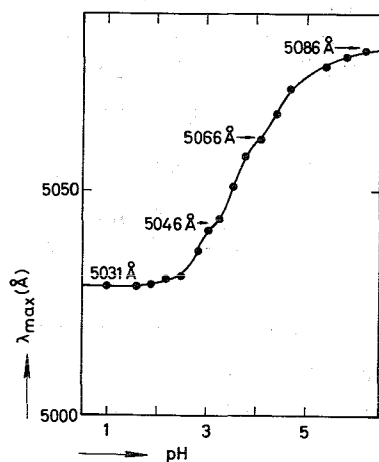


ABBILDUNG 4.4.4-2

Wellenlänge des Am(III)-Absorptionsmaximums bei Gegenwart von α -Picolinsäure

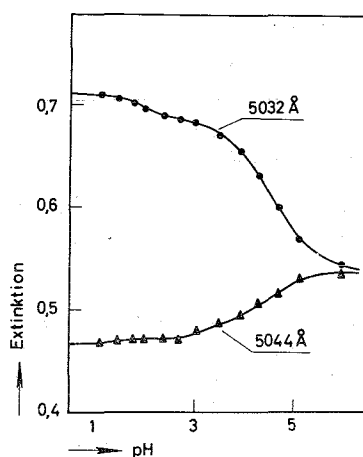


ABBILDUNG 4.4.4-3

Extinktionskurven des Systems Am(III)/Nicotinsäure (Am: 0,0017m; HNIC: 0,02m)

Stabilitätskonstanten und Konstitution

Bei Berechnung der Stabilitätskonstanten aus den Ionenaustauschdaten brauchte wider Erwarten der Verteilungskoeffizient der positiven Komplexe ML^{++} und ML_2^+ nicht berücksichtigt zu werden; Testrechnungen ergaben als "besten" Wert Q_{ML} , $Q_{ML_2} \approx 0$ (JONAS4-Rechnung). Zur Bestätigung dieses Befundes sind in Tabelle 4.4.4-1 durch Ionenaustausch und andere Methoden ausgeführte Parallelbestimmungen der Ce(III)- und Pr(III)-Stabilitätskonstanten einander gegenübergestellt, die zeigen, daß alle Konstanten innerhalb eines zulässigen Bereiches liegen. Ein analoger Vergleich bestätigte auch die Ionenaustauschresultate im Falle des α -Picolinsäure-N-Oxids und der Dipicolinsäure.

TABELLE 4.4.4-1 Stabilitätskonstanten von Lanthaniden- α -picolinsäuren, bestimmt nach verschiedenen Meßmethoden (KIA = Kationenaustausch, Pot. = potentiometrische Titration, Sp. = Spektralphotometrie)

Element	Methode	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	Lit.
Ce(III)	KIA ($\mu = 0,1$)	4,00	6,86	9,18	69EBRI
	POT ($\mu = 0,1$)	3,69	6,84	9,36	68POIN
	POT ($\mu = 2$)	3,63	5,73		65YCBG
	POT ($\mu = 0,1$)	3,74	6,56	9,5	64TO
Pr(III)	POT ($\mu = 0,1$)	3,83	7,02	9,68	68POIN
	POT ($\mu = 2$)	3,62	7,25		65YCBG
	POT ($\mu = 0,1$)	3,85	6,96	9,9	64TO
	SP ($\mu = 0,1$)	3,83	6,59		69EBRI

Die Stabilitätskonstanten der Am(III)- und Cm(III)-Chelate (Tabelle 4.4.4-2) unterscheiden sich nur sehr wenig, zum Teil hat Cm den niedrigeren Wert.

Nach einer statistischen Betrachtung (65MA, 68POIN) sollte für dreiwertige, 8- bis 9-fach hydratisierte Kationen das Verhältnis $S_{12} = K_1/K_2$ bei ein- bzw. zweizähliger Koordination den Wert $\approx 2,3$ bzw. 3.27 haben. Mit $S_{12} \approx 3,6$ charakterisieren sich die Actiniden(III)-pyridinmonokarbonate als zweizählige gebunden, sie sind Chelate.

TABELLE 4.4.4-2 Stabilitätskonstanten der Pyridinkarbonsäurechelate dreiwertiger Transplutone (25°C; $\mu = 0,1$)

		$\lg \beta_H$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	Methode
α -Picolinsäure	Am	-	4,07	7,15		SP
	Am	-	4,28	7,99	10,51	KIA
	Cm	-	4,38	8,01	10,83	KIA
α -Picolinsäure-N-Oxid	Am	-	3,09	5,45	7,24	KIA
	Cm	-	3,06	5,56		KIA
Dipicolinsäure	Am	-	9,34	16,51		KIA
	Cm	-	9,33	16,64		KIA
Nicotinsäure	Am	0,88				SP
2-Pyridyllessigsäure	Am	0,89				SP

SP = Spektralphotometrie, KIA = Kationenaustausch

In einem Diagramm $\lg \beta = f(\text{pH})$ fallen die Stabilitätskonstanten von $\text{Am}(\text{APS})^{++}$ sowie $\text{Am}(\text{APSNO})^{++}$ auf eine und die von $\text{Am}(\text{III})$ -acetat, -Thioacetat sowie -Hydrogennicotinat auf eine zweite, tiefer liegende Gerade. Es handelt sich um zwei Klassen von Koordinationsverbindungen; die erste umfaßt Chelate und die zweite Komplexe im engeren Sinne. Die wesentlich größere Stabilitätskonstante der Dipicolinate, sie ist ebenso groß wie z.B. β_1 der $\text{Am}(\text{III})$ -Chelate von Iminodiessigsäurederivaten, spricht für eine dreizählige volle Koordination an das Zentralion.

4.4.5 Verbindungen der dreiwertigen Transurane mit 8-Hydroxychinolin und Derivaten

Übersicht

Bis heute sind Oxinverbindungen des $\text{Pu}(\text{III})$ und $\text{Am}(\text{III})$ vom Typ ML_3 in Substanz dargestellt worden. Aus Extraktionsversuchen geht hervor, daß auch die Cm-Chelate diese Zusammensetzung haben und daß es weiterhin vermutlich basische Verbindungen des Typs $\text{ML}_2(\text{OH})$ gibt. Solvatisierte Verbindungen $\text{ML}_3 \cdot \text{HL}$, wie sie bei Scandium auftreten, sind nicht gefunden worden. Die Chelate mit halogensubstituierten Oxinen sind besser extrahierbar als die mit einfachem 8-Hydroxychinolin. Für die Kationen gilt bei gleichem Liganden folgende Reihenfolge der Extrahierbarkeit $\text{Cm} > \text{Am} \gg \text{Ac}$. Dreiwertiges Plutonium wird bei Gegenwart von Oxin leicht zu vierwertigem oxidiert.

Darstellung

Beim Zutropfen einer alkoholischen Ligandenlösung zu einer acetatgepufferten wäßrigen Lösung des Kations fallen die in Tabelle 4.4.5-1 angeführten Oxinchelate aus. Eine den Oxinaten ähnliche 1:3-Verbindung bildet dreiwertiges Plutonium mit Salizylsäure (58ZYSU). Die Niederschlagsbildung ist bezogen auf das Metallkation quantitativ, jedoch erhält man bei Abweichen von den günstigen Fällungsbedingungen Substanzen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung mit gebundenem Hydroxyl. Zur Darstellung von $\text{Pu}(\text{OX})_3$ ist völliger Ausschluß von Sauerstoff erforderlich, andernfalls entsteht ein Oxinat des vierwertigen Plutoniums (Abschnitt 4.4.6).

TABELLE 4.4.5-1 In fester Form dargestellte Transuran(III)-Chelate von 8-Hydroxychinolinderivaten (66KEEM)

Metallion	Ligand	Formel
Pu(III)	8-Hydroxychinolin (HOX)	Pu(OX) ₃
Am(III)	8-Hydroxychinolin (HOX)	Am(OX) ₃
	5-Chlor-8-hydroxychinolin (HMCO)	Am(MCO) ₃
	5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin (HDCO)	Am(DCO) ₃

In einem der ersten Berichte über die Chemie des Pu (44K) wird angegeben, daß Pu(III) mit Oxin einen löslichen Komplex ergibt. Es wurde in konzentriertem Acetatpuffer gearbeitet, welcher vermutlich durch Komplexieren die Ausfällung verhinderte.

Löslichkeit

In H₂O und auch in organischen Medien (Tabelle 4.4.5-2) lösen sich die Am(III)-Oxinate und -Salizylate wenig, etwas mehr die Am(III)-halogenoxinate (>10⁻³ Mol/L). In dieser Hinsicht gleichen die dreiwertigen Transurane den Lanthaniden und unterscheiden sich von den relativ gut lösliche Oxinate bildenden vierwertigen Actiniden.

TABELLE 4.4.5-2 Löslichkeit von Americium(III)-Salizylat und -Oxinat (25°C)

	mMol/l in						Lit.
	Äther	Aceton	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	Dioxan	CHCl ₃	
Am(HSAL) ₃	-	-	-	21	14,6	-	58ZYSU
Am(OX) ₃	0,02	0,025	0,05	-	0,07	0,06	66KEEM

Absorptionsspektren

Das Absorptionsspektrum des in Chloroform gelösten Americium(III)-Dichloroxinates zeigt die für Oxinchelate charakteristische langwellige Verschiebung des Hauptabsorptionsmaximums. Die Position der Bande (3900 Å, ε = 1010) ist ein Anzeichen für die chelatartige Bindung, da sie in reinen Salzen des Liganden (z.B. HDCO-Hydrochlorid) wesentlich niedriger (3700 Å) liegt.

Extraktion

Die Charakteristika der Verteilung dreiwertiger Transurane zwischen 0,1m NH_4ClO_4 -Lösung und 0,1m Oxin in Chloroform sind aus Abbildung 4.4.5-1 zu erkennen. Der maximale Verteilungskoeffizient beträgt, wie aus der geringen Löslichkeit zu erwarten ist, nur etwa 100. 8-Hydroxychinolin ergibt Verteilungskurven, die nicht den erwarteten Anstiegswinkel mit $\text{tg } \alpha = 3$, sondern einen kleineren haben; in den meisten Fällen $\text{tg } \alpha = 2$. Die $\text{tg } \alpha$ -Werte und einige weitere Extraktionskonstanten sind aus Tabelle 4.4.5-3 zu ersehen. Curium wird etwas besser als Americium extrahiert, der Trennfaktor beträgt 1,8 (66KEEB).

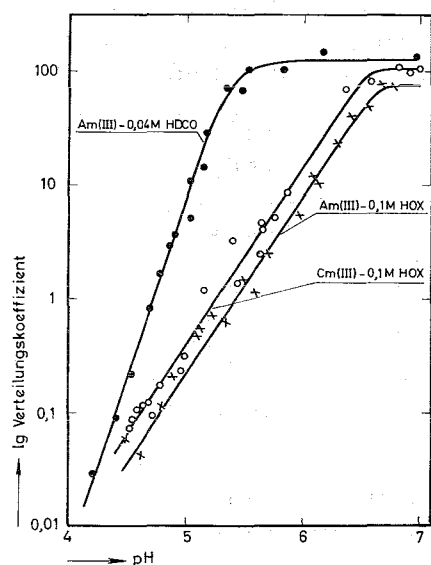


ABBILDUNG 4.4.5-1

Extraktionskurven der Actiniden(III)-Oxinate

Ws.-Phase : 0,1m NH_4ClO_4

org.-Phase: 0,1m HOX bzw.
0,04m HDCO in
Chloroform

Vermutlich wird der zu niedrige Anstiegswinkel der Extraktionskurven durch ein gemischtes Chelat $\text{Am}(\text{OX})_2\text{Y}$ verursacht. Auch im System $\text{Am}(\text{III})/\text{Thenoyltrifluoraceton}$ in Chlorid-haltiger Lösung wurde ein unter der Erwartung liegender Anstiegswinkel festgestellt (63FA) und hier mit der Zusammensetzung $\text{Am}(\text{TTA})_2\text{Cl}$ für die extrahierte Verbindung erklärt. In einer neueren Arbeit (67SE) wurde gezeigt, daß Thenoyltrifluoraceton und aromatische β -Diketone bei geeigneter Arbeitsweise Steigung 3 ergeben, dagegen aliphatische β -Diketone Steigung 1,5 - 2,5. Die Bildung eines Am -Oxin-perchlorsäurekomplexes ($\text{Y} = \text{ClO}_4^-$) ist aufgrund der vernachlässigbar kleinen Komplexbildungstendenz des Perchloratanions unwahrscheinlich, vermutlich ist die extrahierte Specie ein einbasisches Chelat.

Bemerkenswerterweise zeigen die sonst den Actiniden so ähnlichen Lanthaniden einheitlich Steigung 3. Sie werden erst bei höheren pH-

Werten extrahiert (54D, 50MF, 64SD), wodurch eine Gruppentrennung des Am und Cm von den Spalterden möglich wird. Der aus Tracerversuchen berechnete Trennfaktor beträgt ca. 100. Infolge der geringen Löslichkeit ist die Trennung für präparative Zwecke nur wenig geeignet.

Neuerdings haben Akatsu et al. (68AKHO) Oxin-Extraktionskurven für Pu(III), Am(III) und Cm(III) mit $\text{tg } \alpha = 3$ angegeben. Ihre $\text{pH}_{50\%} = 3,0$ für Pu(III) liegt jedoch weit unter dem Erwartungswert $\text{pH}_{50\%} \approx 5$, so daß ihre Befunde noch der Nachprüfung und Bestätigung bedürfen.

TABELLE 4.4.5-3 Extraktionsdaten der Actiniden(III)-Oxinate

Ligand	Element	tg α	$\text{pH}_{50\%}$ ¹⁾	$\lg \lambda_{\text{max}}$ ²⁾	Lit.
HOX (0,1m in CHCl ₃)	Ac	2,0	6,63	2,79	67KEMO
	Am	2,0	5,36	1,88	65EB
	Cm	2,0	5,25	2,0	65EB
HDCO (0,04m in CHCl ₃)	Am	3,0	4,71	2,1	65EB
	Cm	2,18	5,05	$\approx 2,1$	66MO
HDBO (0,025m in CHCl ₃)	Am	2,0	5,05	2,27	66MO
	Cm	2,0	5,09	$\approx 2,4$	66MO

1) pH-Wert für 50%-ige Extraktion des Metallions

2) Logarithmus des maximalen Verteilungsquotienten

Stabilitätskonstanten

Die aus den Extraktionsversuchen berechnete Stabilitätskonstante des Am(III)-Dichloroxinates beträgt $\lg \beta_3 = 21,93 \pm 0,05$ (25°C; $\mu = 0,1$); es ist wesentlich stabiler als z.B. die β -Diketonate mit $\lg \beta_3 = 13 - 19$ (67SE). Mit Ausnahme der Diäthylentriaminpentaacetate (65BA) sind die Oxinate die stabilsten bekannten Chelate des Americiums.

4.4.6 Einfluß der Komplexbildung auf das Redoxpotential Pu(III)/Pu(IV)

Während dreiwertiges Plutonium in mineralsaurer Lösung aufgrund des Redoxpotentials Pu(III)/Pu(IV) $E_0 = 0,98 \text{ V}$ ziemlich oxydationsstabil

ist, wird es bei Gegenwart von Komplex- oder Chelatbildnern schon durch Luft in vierwertiges Plutonium verwandelt. Präparative Versuche und Gleichgewichtsmessungen müssen daher in Sauerstoff-freier Atmosphäre ausgeführt werden. Eine ähnliche Oxydationsempfindlichkeit wie Pu(III) zeigt Ce(III), wenn auch nicht in gleichem Ausmaß. Ce(III)-8-hydroxychinolat kann in Gegenwart von Reduktionsmitteln an der Luft gefällt werden (40BEBE), während so Pu(III)-8-hydroxychinolat nicht erhältlich ist, sondern nur bei völligem Sauerstoffausschluß (65EB). Sklyarenko (60SYCL) empfiehlt die Fällung von Pu(III) durch 8-Hydroxychinolin bei Luftzutritt zur quantitativen Plutoniumbestimmung, wobei das Oxinat des Pu(IV) erhalten und ausgewogen wird. In Acetatmedium soll die Oxydation von Pu(III) bei hohem pH-Wert auch bei völligem Sauerstoffausschluß (durch H₂O) erfolgen (62NESA). Viele in der Literatur angegebene Unregelmäßigkeiten der Komplexbildung von Pu(III) sind wahrscheinlich auf eine derartige Oxydation zurückzuführen (62KE, 64MOZG).

Die gegenüber mineralsaurer Lösung leichtere Oxydation in komplexierender Lösung beruht auf der Erniedrigung des Redoxpotentials durch die stärkere Komplexbildung des Pu(IV) gegenüber Pu(III). Der Zusammenhang von Redoxpotential und Komplexbildung für einen 1:1-Komplex wird durch Gleichung (I) beschrieben (E in Volt) (L = Konzentration des Ligandenanions):

$$(I) \quad E = E_o - 0,059 \cdot \lg \frac{1 + \beta_{IV} \cdot L}{1 + \beta_{III} \cdot L} + 0,059 \cdot \lg \frac{[M^{4+}]_o}{[M^{3+}]_o}$$

Da β_{IV} stets größer als β_{III} ist, nimmt E mit steigender Ligandenkonzentration ab. Wenn beide Wertigkeitsstufen vollständig komplexiert sind, gilt die Grenzformel II; das Redoxpotential ist dann wieder konstant und um den Betrag $0,059 \cdot \lg(\beta_{IV}/\beta_{III})$ Volt niedriger als ohne Komplexbildner.

$$(II) \quad E_\infty = E_o + 0,059 \cdot \lg \frac{[M^{4+}]_o}{[M^{3+}]_o} - 0,059 \cdot \lg(\beta_{IV}/\beta_{III})$$

Da L in der Regel vom pH-Wert abhängt, nimmt E mit steigendem pH ab, bis der konstante Endwert erreicht ist. Ein Beispiel für dieses Verhalten ist in Abbildung 4.4.6-1 dargestellt. Die Gesamtabnahme

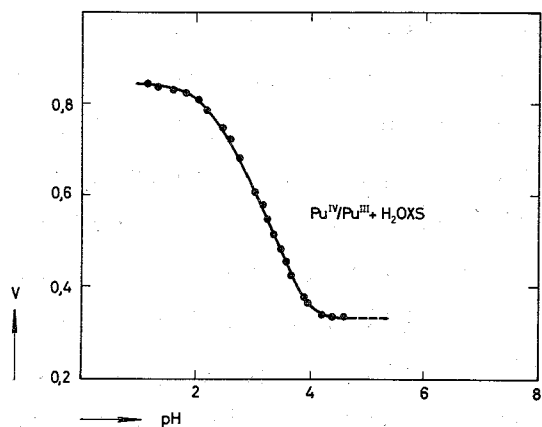


ABBILDUNG 4.4.6-1

Veränderung des Redoxpotentials Pu(III)/Pu(IV) durch Chelatbildung mit 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (H₂OXS)

Meßkette: Pt/Thalamidelektrode

von E gegenüber E_0 beträgt in diesem Fall etwa 0,6 V; das entspricht einem Verhältnis $\beta_{IV} : \beta_{III} \approx 10^{10}$. Aus den bisher für drei- und vierwertiges Plutonium bekannten Stabilitätskonstanten ist kein Fall abzuleiten, in dem allein durch Komplexbildung E unter das Zersetzungspotential des Wassers abfällt. Untersuchungen in Lösung sind daher erschwert, jedoch nicht unmöglich.

Außer durch Komplexbildung kann das Redoxpotential auch durch unterschiedliche Löslichkeit der Verbindungen des drei- und vierwertigen Plutoniums verändert werden. Z.B. ist das Löslichkeitsprodukt von $\text{Pu}(\text{OH})_4$ so viel kleiner ($\approx 10^{-55}$) als das von $\text{Pu}(\text{OH})_3$ ($\approx 10^{-22}$), daß infolge der Potentialabnahme ab etwa pH 10 die Reaktion $2 \text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{PuO}_2 \cdot \text{aq} + \text{H}_2$ möglich wird. Auch bei schwerlöslichen Komplexen kann die Erniedrigung von E so weit gehen, daß Oxydation durch H_2O eintritt und die Pu(III)-Verbindung in wäbrigem Medium nicht erhältlich ist.

V. Auswertung komplexchemischer Messungen mittels Datenverarbeitung

Zur Auswertung komplexchemischer Messungen mittels Fehlerminimalisierung ist die maschinelle Datenverarbeitung fast unerlässlich. So hätte die Berechnung der Stabilitätskonstanten der Np(V)-8-Hydroxychinolate aus spektralphotometrischen Messungen mit einem Tischrechner ca. 150 Monate erfordert, auf der IBM 7074-Anlage wurden dazu 3 Minuten benötigt (65EB). Selbst bei Anrechnung der Programmierzeit von ca. 3 Monaten auf dieses eine Problem verbleibt ein enormer Zeitgewinn. Schon damit rechtfertigt sich die Verwendung eines Rechenautomaten; hinzu kommt der fast noch höher einzuschätzende Gewinn, daß man verschiedene Reaktionsschemata aufgrund objektiver statistischer Kriterien "testen" und so das im mathematischen Sinn "beste" unter den physikalisch-chemisch "möglichen" suchen kann.

Berechnung von Stabilitätskonstanten durch Fehlerminimalisierung

Für die Mehrzahl der komplexchemischen Methoden ist der mathematische Zusammenhang zwischen dem Meßwert und den Gleichgewichtsparametern (die Angleichsfunktion) durch folgende Beziehung gegeben:

$$(5.-1) \quad Y' = C \frac{a_0 + \sum_{j=1}^K a_j \cdot b_j \cdot x^j}{1 + \sum_{j=1}^K b_j \cdot x^j} = C \frac{Z}{N} = f(a, b, x) = f(p, x)$$

Die Bedeutung der Größen im Falle des Kationenaustausches und der Spektralphotometrie ist in Tabelle 5.-1 erläutert; für die pH-metrische Titration nach Calvin oder Ahrland gilt die Spektralphotometriebedeutung mit den Änderungen $a_0 = 0$ und $a_j = j$. Der Buchstabe "p" wird im folgenden als Bezeichnung für die Parameter im allgemeinen Fall benutzt.

Ziel des Angleichs ist es, die Parameter so festzulegen, daß die aus p und x berechneten Werte der abhängigen Größe $Y' = f(p, x)$ sich von den Meßwerten Y möglichst wenig unterscheiden, also ein Minimum des "Fehlers" erreicht ist.

Zufällige Meßfehler bewirken, daß die Differenzen $Y - Y'$ eine statistische Menge mit Gaußverteilung sind; bei systematischen

TABELLE 5.-1 Definition der Größen in der Angleichsfunktion

Größe	Ionenaustausch/Extraktion	Spektralphotometrie
Y	Verteilungskoeffizient Q	Extinktion E
a ₀	Verteilungskonstante Q ₀ des unkomplexen Kations	Extinktionsmodul ε ₀ des unkomplexen Kations
a _j	Verteilungskonstante Q _j des j-ten Komplexes	Extinktionsmodul ε _j des j-ten Komplexes
b _j	Stabilitätskonstante β _j des j-ten Komplexes	wie neben
x	Ligandenkonzentration	wie neben
C	= 1	Einwaagekonzentration des Kations
j	Index der Parameterreihe	wie neben
K	Zahl der Parameter	wie neben

Meßfehlern oder falschen Annahmen bezüglich der Angleichsfunktion, z.B. einem zu großen Maximalwert des Index j, ist das nicht der Fall. Neben dem Minimum von U ist daher statistische Verteilung der Differenzen Y' - Y zu verlangen.

Das meistverwandte Fehlerminimalisierungsverfahren geht auf Gauß zurück, andere sind z.B. das "pit-mapping" nach Sillen (62SI) oder die "maximum likelihood method" (65GA). Beim Gaußschen Verfahren werden diejenigen Parameter ermittelt, welche die gewichtete Quadratsumme U der Differenz Y-f(p,X) = Y - Y' zu einem Minimum machen (i = Meßwertindex, M = Zahl der Meßwerte).

$$(5.-2) \quad U = \sum_{i=1}^M g(Y - Y')^2$$

Bedingung für ein Minimum ist, daß die Differentialquotienten δU/δp Null sind. Gewichtet wird bei den im folgenden beschriebenen Programmen PHOTO4 und JONAS4 mit 1/Y², so daß im Grunde die relative Abweichung von Y und Y' minimalisiert wird. Das ist bei Meßwerten, die mehrere Zehnerpotenzen durchlaufen nötig, da sonst nur die höchsten merklich zu U beitragen und so die niedrigen keinen Einfluß auf das Ergebnis haben würden.

Wenn Messungen verschiedener Genauigkeit σ, aber gleicher Größenordnung vorliegen, wichtet man häufig mit 1/σ².

Zur Lösung der Minimalisierungsaufgabe macht man den Ansatz, daß die "besten" Parameter die Summe einer Ausgangsnäherung und einer Verbesserung sind:

$$(5 - 3) \quad P = P_o + v$$

Weiterhin wird angenommen, daß für kleine v eine lineare Beziehung von der Art der Gleichung 5 - 4 gilt. Das Verfahren läuft bei dieser Variante darauf hinaus, die Verbesserungen v mittels der Bedingung $\delta U / \delta v = 0$ zu bestimmen.

$$(5 - 4) \quad f(P, x) = f(P_{(o)} x) + \sum \alpha_j \cdot v_j$$

$$(5 - 5) \quad \alpha_j = (\delta Y / \delta P_j)_{P_j = P_{j(o)}}$$

$$(5 - 6) \quad U = \sum_i g_j (Y_i - f(P_{(o)} x_i) - \sum \alpha_j \cdot v_j)^2$$

$$\Delta_i = Y_i - f(P_{(o)} x)$$

$$\delta U / \delta v_k = \sum_i 2g_i \cdot \alpha_k \cdot (\sum_j \alpha_j \cdot v_j - \Delta_i) = 0$$

$$(5 - 7) \quad \sum_i \sum_j g_i \cdot \alpha_k \alpha_j \cdot v_j = \sum_i g_i \cdot \alpha_k \cdot \Delta_i$$

Durch Auflösen der insgesamt K Gleichungen 5 - 7 erhält man die Verbesserungen v_j und kann dann nach 5 - 3 die "besten" Parameter berechnen.

Für eine Beziehung von der Form wie Gleichung 5 - 1 ist Gleichung 5 - 4 nur bei $K = 1$ (eine Stabilitätskonstante) eine gute Näherung, bei $K > 1$ wird meist nicht das wahre Minimum von U erreicht. Man hilft sich durch Iterieren, indem jeweils die neuen Parameter als Ausgangsnäherung für eine weitere Minimalisierung eingesetzt werden, bis die Verbesserungen der p oder die Änderung von U eine vorgegebene Grenze unterschreitet.

Die Differentialquotienten der Formel 5 - 1, die in 5 - 7 einzusetzen sind, lauten in allgemeiner Form:

$$(5 - 8) \quad \frac{\delta Y}{\delta a_j} = \frac{C}{N} \left(\frac{\delta Z}{\delta a_j} \right)$$

$$(5 - 9) \quad \frac{\delta Y}{\delta b_j} = \frac{C}{N^2} \left[N \left[\left(\frac{\delta Z}{\delta b_j} \right)_L + \left(\frac{\delta Z}{\delta L} \right)_{b_j} \cdot \frac{\delta L}{\delta b_j} \right] + Z \left[\left(\frac{\delta N}{\delta b_j} \right)_L + \left(\frac{\delta N}{\delta L} \right)_{b_j} \frac{\delta L}{\delta b_j} \right] \right]$$

Die Größe $\delta L / \delta b_j$ ist nur für die Spektralphotometrie von Bedeutung, bei Ionenaustauschexperimenten mit Radioindikatoren der zu untersuchenden Kationen ist dieser Differentialquotient Null.

Mit 3 - 17 aus Abschnitt 3.2 erhält man:

$$L = QL(HL_o - M_o \sum_j b_j \cdot L^j / (1 + \sum_j b_j \cdot L^j)) = QL \cdot HL_o - QL \cdot M_o \cdot ZL / N$$

$$(5 - 10) \quad \frac{\delta L}{\delta b_j} = QL \cdot M_o \left(ZL \cdot \left(\frac{\delta N}{\delta b_j} \right)_L - N \left(\frac{\delta ZL}{\delta b_j} \right)_L \right) / (N^2 + QL \cdot M_o \left(N \cdot \left(\frac{\delta ZL}{\delta L} \right)_b - ZL \left(\frac{\delta N}{\delta L} \right)_b \right))$$

Ein Hauptnachteil der Minimalisierung nach der einfachen Gaußmethode ist, daß negative Zahlenwerte der Parameter herauskommen können. Dieser Punkt wird meist nicht ausreichend gewürdigt, obwohl ein Ergebnis mit auch nur einer negativen Stabilitätskonstanten wertlos ist; eine Komplexstabilität kann nicht kleiner als Null sein.

In den eigenen Programmen werden die negativen Konstanten zu Null gesetzt: ein Komplex, dessen Gleichgewichtskonstante gleich oder kleiner als Null ist, existiert nicht. So logisch diese Festsetzung ist, ruft sie doch eine Komplikation hervor: es kommt vor, daß dabei in einer Reihe von Komplexen der erste oder ein mittlerer ausgeschieden wird, indem seine Stabilitätskonstante den Wert 0 bekommt. Das kann physikalisch-chemisch richtig sein, kann aber auch nur an den Daten bzw. ihrer Ungenauigkeit liegen. Auch ein $b=0$ für den letzten Komplex ist allein noch kein Beweis für seine Nichtexistenz.

Aufbau der komplexchemischen Programme PHOTO4 und JONAS4

In der Literatur sind einige Ionenaustausch- und Spektralphotometrieprogramme beschrieben worden, die jedoch alle einen oder mehrere der folgenden Nachteile haben: Nichtberücksichtigung des Verbrauchs des Liganden durch die Komplexbildung, Beschränkung auf spezielle Reaktionsschemata und Auftreten negativer Parameter (62CAD, 67RA, 67WEHC, 59ZI, 60RAK, 61RY, 64COJB).

In PHOTO4 (Spektralphotometrie) und JONAS4 (Ionenaustausch) wurden diese Nachteile vermieden bzw. durch Segmentierung die Erweiterung auf andere Reaktionsschemata erleichtert (69EB1).

1.) Hauptprogramm PHOTO4 und JONAS4

Liest die Meßdaten, die Rechenkonstanten und die Ausgangsnäherung der Parameter ein, ruft die Unterprogramme auf und druckt das Ergebnis aus. Weiterhin werden die Eingabedaten auf Verträglichkeit mit dem Programm kontrolliert.

2.) Unterprogramm ANION

Berechnet aus pH und pK den Quotienten aus Anionenkonzentration und Einwaagekonzentration des Liganden für jeden Meßwert (=QL).

3.) Unterprogramm ANFUNS

Berechnet mit der Angleichsfunktion die abhängige Größe Y' aus den von FEQANS angelieferten Parametern sowie die Differentialquotienten $\delta Y/\delta p$. Für die Spektralphotometrie wird jeweils die Ligandenkonzentration auf den Ligandenverbrauch durch Komplexbildung korrigiert.

4.) Unterprogramme FEQANS und MIKOQS

Berechnen die Parameterverbesserungen und prüfen ob U ein Minimum erreicht hat. FEQANS ruft MIKOQS und ANFUNS auf

5.) Unterprogramme EMALER und QMALER

Berechnen mit den gefundenen Parametern die Kurve ($E = f(pH)$ bzw. $Q = f(pH)$) und initiieren das Einzeichnen dieser sowie der Meßwerte in ein Diagramm.

Mit dem Unterprogramm ANFUNS spezifiziert man die Zusammensetzung der Komplexe und definiert die Stabilitätskonstanten indem man "Y" mittels der entsprechenden Formel ausrechnet. Diese ist so anzulegen, daß sie für bis zu 6 sukzessive Komplexe gleichen Typs gilt, z.B. ML_i mit $i = 1$ bis 6 oder $M(HL)_i$ usw.. Wieviel

Komplexe im Einzelfall zu berücksichtigen sind, steuert ein Eingabeparameter "NB". Man kann so durch Verwenden verschiedener Reaktionsschemata und mit NB verschiedene Komplexserien testen.

Das Angleichsprogramm FEQANS+MIKOQS stammt von D. Braess (66BRA). Es läßt parallel zu der Angleichsfunktion logische Bedingungen zu und als solche wird eingesetzt $P \geq 0$. Weiterhin arbeitet es mit "Dämpfung", d.h. eine berechnete Verbesserung, die ein größeres U ergibt als bei der vorhergehenden Iteration erhalten wurde, wird für die nächste Iteration einfach um den Faktor $1/e$ verkleinert. Insgesamt sind vier Dämpfungsschritte vorgesehen.

Rechnungsablauf

Meßwerte, Ausgangsparameter und Steuerzahlen sind in vorgeschriebener Reihenfolge auf Karten zu lochen. Diese und der Programmkartensatz werden in die Eingabeeinheit der Maschine gelegt. Man kann, gesteuert durch eine Trennkarte, beliebig viele Aufgaben hintereinander rechnen (je Zahl 1 auf der Trennkarte, letzte Rechnung Zahl 0). Der schematische Ablauf ist in Abbildung 5.-1 dargestellt.

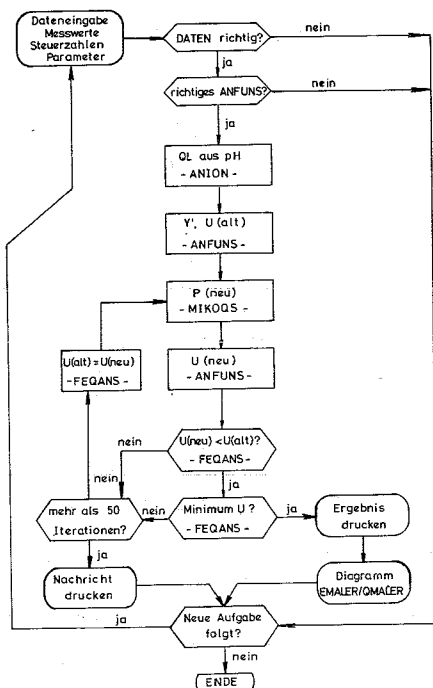


ABBILDUNG 5.-1

Arbeitsschema PHOTO4 und JONAS4

Erfahrungen bei der Anwendung von PHOTO4 und JONAS4

Ein Beispiel einer Minimalisierung ist in Abbildung 5.-2 anhand der Variation von $\lg \beta$ und U durch das Programm gegeben. Nach fünf Iterationen ist das Minimum von U fast erreicht und nach neun beendet das Programm die Rechnung. Nur in wenigen Fällen werden mehr Iterationen gebraucht, vor allem dann, wenn Metall- und Ligandenkonzentration einander ähnlich sind oder wenn die Komplexbildung den Meßwert nur wenig verändert.

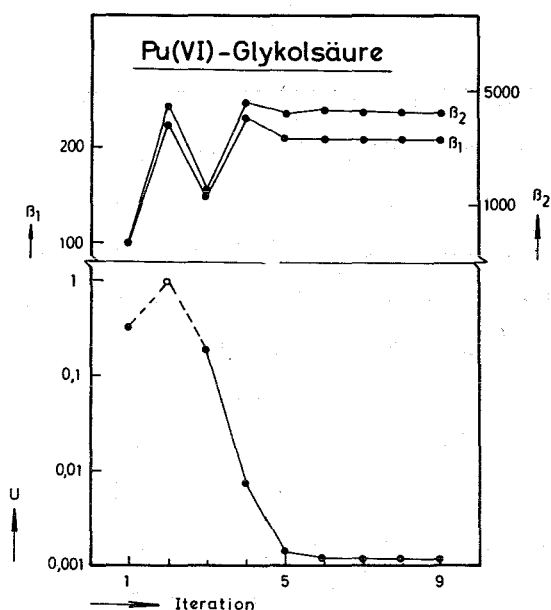


ABBILDUNG 5.-2

Ablauf des PHOTO4-Angleichs für die spektralphotometrische Titration des Systems Pu(VI)/Glykolsäure

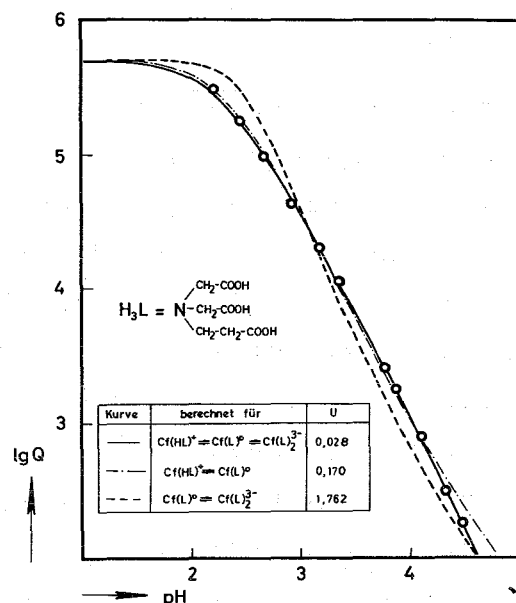


ABBILDUNG 5.-3

Identifizierung der Komplexe im System Am(III)/Nitridiodiessigmonopropionsäure mittels JONAS4

Mit PHOTO4 und JONAS4 wurden bisher mehr als 50 komplexchemische Meßreihen ausgewertet. Ca. 10 Kontrollversuche an Systemen, die schon von anderen Autoren mit anderen Methoden untersucht wurden, ergaben Übereinstimmung (Beispiel Teil 4.4.4).

Das Minimalisierungsprogramm neigt dazu, Komplexe, die nur wenig zur Meßgröße beitragen, durch Nullsetzen ihrer Konstanten zu eliminieren, besonders dann, wenn die Meßwertstreuung groß ist. In diesem Fall ist es zweckmäßig, die von diesem Komplex hauptsächlich beeinflussten Meßpunkte separat auszuwerten.

Bei sukzessiven Komplexen erhält man oft für zwei verschieden lange Komplexreihen je ein Minimum von U . Ein Beispiel ist das System Pu(VI)/Essigsäure (Teil 4.1.1), wo der 1:3-Komplex nur

dadurch erkannt wurde, daß die Fehlerquadratsumme mit ihm kleiner war als ohne ihn (68EBSB). Seine Existenz ist durch potentiometrische Messungen anderer Autoren bestätigt worden (68MAPC).

Gibt man zu viele Komplexe (z.B. zwei) vor und ist gleichzeitig die Parameterschätzung viel zu hoch, so setzt das Programm oft β_1 so hoch, daß auch bei der niedrigsten angewandten Ligandenkonzentration das Kation als zu 100% als komplexiert berechnet wird. β_2 ist dann das Produkt aus dem tatsächlichen β_1 und dem falsch angesetzten β_1 . Dieser Fehler ist nur an dem unsinnig hohen Wert von β_1 zu erkennen.

Als besonders wichtig hat sich kritisches Kontrollieren der Ergebnisdiagramme erwiesen; man kann dadurch auf nicht berücksichtigte Komplextypen hingewiesen werden. Bei falsch vorgegebener Zusammensetzung oder Zahl der Komplexe erhält man häufig dennoch ein Minimum von U mit an sich akzeptablen mittleren quadratischen Fehlern der Parameter, jedoch ist dann aus dem Diagramm eine systematische Abweichung der Meßpunkte von den berechneten Kurven zu erkennen. Entweder handelt es sich um Daten mit einem systematischen Fehler oder das vorgegebene Reaktionsschema ist falsch. Ein Beispiel ist das System Am(III)/Nitrilodiessigmonopropionsäure, für welches ursprünglich nur mit einem 1:1-Komplex AmNDEP^0 gerechnet worden war. Aufmerksam gemacht durch die mangelhafte Übereinstimmung (Abbildung 5.-3) der Ionenaustauschmeßwerte mit der berechneten Ionenaustauschkurve, wurde durch Testrechnungen erkannt, daß die Folge AmHNDEP^+ (Hydrogenkomplex) - AmNDEP^0 - Am(NDEP)_2^{3-} vorliegt (68EBAL).

Eine wichtige Erfahrung aus der Anwendung beider Programme ist, daß man die maschinellen Resultate sorgfältig auf ihren Sinngehalt kontrollieren muß. Die Möglichkeit, einer Meßreihe Parameter zuzuordnen, die sie an eine vorgegebene Angleichsfunktion anpassen, definiert allein noch keine Komplexspecie. Fast jede Folge von Meßdaten läßt sich z.B. an eine einfache Potenzreihe anpassen.

- 69BE J.T. Bell J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 703 (1969)
69BU B. Budesinsky J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 1345 (1969)
69CAPM A. Cassol, R. Portanova, L. Magon Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5, 341 (1969)
69EB S.H. Eberle unveröffentlicht (1969)
69EB1 S.H. Eberle Programmbeschreibung 05920 und 05930 (1969)
69EBB1 S.H. Eberle, I. Bayat unveröffentlicht
69EBBA S.H. Eberle, E. Brandau unveröffentlicht
69EBBY S.H. Eberle, I. Bayat Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5, 229 (1969)
69EBKR S.H. Eberle, H. Kreter unveröffentlicht
69EBMO S.H. Eberle, F. Moattar unveröffentlicht
69EBPA S.H. Eberle, M. Paul unveröffentlicht
69EBRI S.H. Eberle, S.A. Rifai unveröffentlicht
69EBRO1 S.H. Eberle, W. Robel unveröffentlicht
69EBRO S.H. Eberle, W. Robel Inorg.Nucl.Chem.Lett. 6, 359 (1970)
69EBSA S.H. Eberle, J.B. Schaefer J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 1523 (1969)
69EBSO S.H. Eberle, H. Stöber Veröffentlichung in Vorbereitung (1969)
69EBWE1 S.H. Eberle, U. Wede J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 109 (1970)
69EBWE S.H. Eberle, U. Wede Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5, 5 (1969)
69KE C. Keller priv. Mitteilung (1969)
69SIKO T. Shiokowa, M. Kikuchi, T. Omori Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5, 105 (1969)
69REKS W. Robel, S.H. Eberle, H. Kreter, H. Seiffert Inorg.Nucl.Chem.Lett. Veröffentlichung in Vorbereitung
69RO W. Robel Dissertation Universität Karlsruhe 1970
- 68AKHO E. Akatsu, M. Hoshi, R. Ono, K. Ueno J.Nucl.Sc.Techn. 5, 252 (1968)
68AZLN A. Aziz, S.J. Lyle, S.J. Naqvi J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 1013 (1968)
68BAFK F. Baumgärtner, E.D. Fischer Angew.Chem. 80, 661 (1968)/78, 112 (1966)/
B. Kanellokopulos, P. Laubereau 77, 866 (1965)
68BOMA R.F. Bogucki, A.E. Martell J.Amer.Chem.Soc. 90, 6022 (1968)
68COA1 A. Corsini, J. Abraham Talanta 15, 562 (1968)
68COAB A. Corsini, J. Abraham Chem.Comm. (1968), 856
68COAK L.H. Cohen, A.H.W. Aten jr., J. Kooi Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4, 249 (1968)
68COFF J.G. Conway, S. Fried, P. Fields e.a. Privatmitteilung P. Fields (1968)
68EBAL S.H. Eberle, S.A. Ali Z.Allg.Anorg.Chem. 361, 1 (1968)
68EBME S.H. Eberle, P.M. Menzler unveröffentlicht (1968)
68EBRO S.H. Eberle, W. Robel Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4, 113 (1968)
68EBSA S.H. Eberle, J.B. Schaefer Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4, 283 (1968)
68EBSB S.H. Eberle, J.B. Schaefer, E. Brandau Radiochimica Acta 10, 91 (1968)
68EBSO S.H. Eberle, H. Stöber unveröffentlicht (1968)

68EBWE	S.H. Eberle, U. Wede	Inorg.Nucl.Chem.Lett. <u>4</u> , 661 (1968)
68FEDU	G.N. Flerov, V.A. Drulin e.a.	JINR-R-3808 (1968)
68HOSS	J.L. Hoard, E.W. Silverton, J.V. Silverton	J.Amer.Chem.Soc. <u>90</u> , 2300 (1968)
68JO	C.K. Jorgensen	Chem.Phys.Lett. <u>2</u> , 549 (1968)
68KEPI	S.F.A. Kettle, A.J.P. Pioli	J.Chem.Soc. (1968), 122
68LESA	I.A. Lebedev, A.B. Salinec	Radiochimie <u>10</u> , 246 (1968)
68LFSY	I.A. Lebedev, V.T. Filimanov, A.B. Salinec, G.N. Yakovlev	Radiochimie <u>10</u> , 94 (1968)
68MAPC	L. Magon, R. Portanova, A. Cassol	Inorg.Chim.Acta <u>2</u> , 237 (1968)
68NPGA	A.A. Nemodruk, P.N. Palei, L.P. Glukhova e.a.	Dokl.Akad.Nauk SSSR <u>180</u> , 872 (1968)
68PBGC	C. Panattoni, G. Bandoli, R. Graziani, U. Croatto	Chem.Comm. (1968), 278
68POIN	J.E. Powell, J.W. Ingemanson	Inorg.Chem. <u>7</u> , 2459 (1968)
68POT	S. Poturaj-Gutniak, M. Taube	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>30</u> , 1005 (1968)
68TACO	S.P. Tanner, G.R. Choppin	Inorg.Chem. <u>7</u> , 2046 (1968)
68SA	J.B. Schaefer	Dissertation Universität Karlsruhe 1968
68MSSG	J. Mally, T. Sikkeland, R. Silva, A. Ghiorso	Science <u>160</u> , 1114 (1968)
68MUBL	L.J. Mullins, A.J. Beaumont, J.A. Leary	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>30</u> , 147 (1968)
68SAVO	A.B. Salinec, V.V. Vorabeva	Radiochimie <u>10</u> , 105 (1968)
68SEOR	J. Selbin, J.D. Ortego	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>30</u> , 313 (1968)
68SIBA	A. DelleSite, R.D. Baybarz	Prog.Coord.Chem. S. 619 New York (1968)
68SISI	J.J.R.F. DaSilva, M.L.S. Simoes	Talanta <u>15</u> , 609 (1968)
68WRBR	E.J. Wheelwright, F.P. Roberts, L.A. Bray, G.L. Ritter, A.L. Bolt	BNWL-SA-1492 (1968)
67AJCL	M. Alei, Q.C. Johnson, H.D. Cowan J.F. Lemon	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>29</u> , 2327 (1967)
67BA	E. Brandau	Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1967)
67BARA	T.R. Bhat, T.V. Rao	Z.Allg.Anorg.Chem. <u>354</u> , 201 (1967)
67CACK	T.J. Cardwell, R.W. Cartrall, J.K. Kingston, R.J. Magee	Inorg.Nucl.Chem.Lett. <u>3</u> , 491 (1967)
67CAMA	G.H. Carey, A.E. Martell	J.Amer.Chem.Soc. <u>89</u> , 2859 (1967)
67CCSZ	J.T. Cuburkov, R. Caletka, M.R. Salaevsky, I. Zvara	Radiochimie <u>9</u> , 677 (1967)
67COAT	A. Corsini, J. Abraham, M. Thompson	Chem.Comm. (1967), 1101

67COWI	F.A. Cotton, G. Wilkinson	Anorganische Chemie, Weinheim/Bergstraße 1967
67EBBY	S.H. Eberle, I. Bayat	Radiochimica Acta <u>7</u> , 214 (1967)
67EBRI	S.H. Eberle, S. Rifai	unveröffentlicht
67ELMI	A.A. Eliseev, A.K. Molodkin O.M. Ivanova	Russ.J.Inorg.Chem. <u>17</u> ,1507 (1967)
67FELY	J.E. Fleming, H. Lynton	Canad.J.Chem. <u>45</u> ,1637 (1967)
67FU	E.D. Fultz	UCRL-50200 (1967)
67GIPS	A.A. Grinberg, G.I. Petrzak L.N. Stepanova	Radiochimie <u>9</u> , 97 (1967)
67HARW	D. Hall, A.D. Rae, T.N. Waters	Acta Crist. <u>22</u> , 258 (1967)
67HLBS	E.K. Hulet, R.W. Loughhead, J. Brody R.E. Stone, M.S. Coops	Science <u>158</u> , 486 (1967)
67KEEB	C. Keller, S.H. Eberle	Radiochimica Acta <u>8</u> , 65 (1967)
67KEMO	C. Keller, K. Mosdzelewski	Radiochimica Acta <u>7</u> ,185 (1967)
67KOGE	N.N. Krot, A.D. Gelman	Dokl.Akad.Nauk. SSSR <u>177</u> , 124 (1967)
67LACEI	T. Lai, J. Chen	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>29</u> ,2975 (1967)
67LACE	T. Lai, J. Chen	Anal.Chim.Acta <u>37</u> , 253 (1967)
67LIKU	A.A. Lipovskii, M.G. Kuzina	Russ.J.Inorg.Chem. <u>12</u> , 119/657 (1967)
67LMSS	I.A. Lebedev, A.M. Makrimova, A.V. Stepanov, A.B. Salinec	Radiochimie <u>9</u> , 751 (1967)
67MA	J. Maly	Inorg.Nucl.Chem.Lett. <u>3</u> , 373 (1967)
67MACU	J. Maly, B.B. Cunningham	Inorg.Nucl.Chem.Lett. <u>3</u> , 445 (1967)
67MEDU	E. Merciny, G. Duyckaerts	Anal.Lett. <u>1</u> , 23 (1967)
67MINU	C. Miyake, H.W. Nürnberg	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>29</u> ,2411 (1967)
67MOIS	A.K. Molodkin, O.M. Ivanova, G.A. Skotnikova	Russ.J.Inorg.Chem. <u>12</u> , 57 (1967)
67OA	ohne Autoren	ORNL-4145 (1967)
67RA	R.W. Ramette	J.Chem.Education <u>44</u> , 647 (1967)
67SE	H. Schreck	KFK-672 (1967)
67SMMS	A.V. Stepanov, T.P. Markova, A.M. Makrimova, A.B. Salinec	Radiochimie <u>9</u> , 755 (1967)
67SOKS	N.A. Skoric, V.N. Kumok, V.V. Serebrennikov	Russ.J.Inorg.Chem. <u>12</u> ,1788 (1967)
67SOTI	A.S. Solovkin, Z.N. Tsvetkova, A.I. Ivantsov	Russ.J.Inorg.Chem. <u>12</u> , 326 (1967)
67WEHC	W.E. Wentworth, W. Hirsch, E. Chen	J.Phys.Chem. <u>71</u> , 218 (1967)

66BA1	R.D. Baybarz	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>28</u> ,1723 (1966)
66BA	R.D. Baybarz	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>28</u> ,1055 (1966)
66BRA	D. Braess	Coputing <u>1</u> , 264 (1966)
66EBBAL	S.H. Eberle, S.A. Ali	Radiochimica Acta <u>5</u> , 58 (1966)
66EBBU	I.D. Eubanks, G.A. Burney	DP-1009 (1966)
66EBSA	S.H. Eberle, J.B. Schaefer	unveröffentlicht (1966)
66EIP	J.C. Eisenstein, M.H.L. Price	J.of Research Natl.Bureau of Standards <u>70A</u> , 165 (1966)
66HAJO	M. Haissinsky, C.K. Jorgensen	J.Chim.Physique <u>63</u> ,1135 (1966)
66HECE	T.M. Hseu, L.S. Chen	J.Chin.Chem.Soc. <u>13</u> , 150 (1966)
66KAKO	D.V. Kazachenko, K.N. Kovalenko	Russ.J.Inorg.Chem. <u>11</u> , 871 (1966)
66KAKY	Y.Y. Kharitonov, N.A. Knyazeva	Russ.J.Inorg.Chem. <u>11</u> ,1449 (1966)
66KEEM	C. Keller, S.H. Eberle, K. Mosdzelewski	Radiochimica Acta <u>5</u> , 185 (1966)
66LYNA	J.J. Lyle, S.J. Naqvi	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>28</u> ,2993 (1966)
66MA	G. Marcu	Stud.Univ.Babes-Bolay Ser.Chem. <u>11</u> ,15 (1966)
66MOO	F.L. Moore	Anal.Chem. <u>38</u> , 905 (1966)
66MO	K. Mosdzelewski	KFK-432 (1966)
66MU	E.L. Muettert	J.Amer.Chem.Soc. <u>88</u> , 305 (1966)
66NE1	D. Nebel	Z.Phys.Chem. <u>233</u> , 62 (1966)
66NE	D. Nebel	Z.Phys.Chem. <u>232</u> ,161/368 (1966)
66NEU	D. Nebel, G. Urban	Z.Phys.Chem. <u>233</u> , 73 (1966)
66PAKO	V.I. Paramova, V.B. Kolycev	Radiochimie <u>8</u> , 319 (1966)
66SAE	J.B. Schaefer	Diplomarbeit Universität Karlsruhe 1966
66SA1	J. Stary	Radiochimie <u>8</u> , 532/538 (1966)
66SA	J. Stary	Talanta <u>13</u> , 421 (1966)
66VOMS	V.M. Vdovenko, L.G. Mashirov D.N. Suglobov	Dokl.Akad.Nauk. SSSR <u>167</u> ,1299 (1966)
65BA	R.D. Baybarz	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>27</u> ,1831 (1965)
65BAMR	C.F. Baes, N.J. Meyer, C.E. Roberts	Inorg.Chem. <u>4</u> , 518 (1965)
65BAR	V. Baran	Z.Chem. <u>5</u> , 56 (1965)
65BEB	J.T. Bell, R.E. Biggers	J.Mol.Spectrosc. <u>18</u> , 247 (1965)
65EB	S.H. Eberle	KFK-281 (1965)
65ERSA	V. Ermakov, J. Stary	JINR-2224 (1965)
65FUCU	J.J. Fuger, B.B. Cunningham	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>27</u> ,1079 (1965)
65GA	F. Grard	Nucl.Instr.Meth. <u>34</u> , 242 (1965)
65GAOC	V.I. Gaivoronsky, O.A. Ossipov R.R. Chaguidoulline	CEA-Tr-R-1869 (1965)

65HEWC	T. Hseu, S. Wu, T. Chang	J. Inorg. Nucl. Chem. <u>27</u> , 1655 (1965)
65HOLL	J.L. Hoard, B. Lee, M.D. Lind	J. Amer. Chem. Soc. <u>87</u> , 1612 (1965)
65IS	Y.J. Israeli	Bull. Soc. Chem. France <u>1</u> , 193 (1965)
65KEEB	C. Keller, S.H. Eberle	Radiochimica Acta <u>4</u> , 141 (1965)
65LA	R. Larsson	Acta Chem. Scand. <u>19</u> , 783 (1965)
65LEY	I.A. Lebedev, G.N. Yakovlev	NSA <u>19</u> , 17 (1965)
65MA	P.G. Manning	Can. J. Chem. <u>43</u> , 2911 (1965)
65MAGO1	R.J. Magee, L. Gordon	Talanta <u>12</u> , 445 (1965)
65MAGO	R.J. Magee, L. Gordon	Talanta <u>12</u> , 441 (1965)
65MOME	A.I. Moskvina, M.P. Mefodeva	Radiochimie (Russ.) <u>7</u> , 435 (1965)
65RAMA	K.S. Rajan, A.E. Martell	Inorg. Chem. <u>4</u> , 462 (1965)
65RYVO	D.I. Ryabchikov, M.P. Volynets	Russ. J. Inorg. Chem. <u>10</u> , 334 (1965)
65SA	J. Stary	JINR-P-2000 (1965)
65SISI	J.J.R.F. da Silva, M.L.S. Simoes	Rev. Port. Quim. <u>7</u> , 137 (1965)
65TAMU	J.C. Taylor, M.H. Mueller	Acta Crist. <u>19</u> , 536 (1965)
65YCBG	H. Yoneda, G.R. Choppin, J.L. Bear, A.J. Graffeo	Inorg. Chem. <u>4</u> , 244 (1965)
64BAKI	T.R. Bhat, M. Krishnamurthy	J. Inorg. Nucl. Chem. <u>26</u> , 587 (1964)
64CABM	G.H. Carey, R.F. Bogucki, A.E. Martell	Inorg. Chem. <u>3</u> , 1288 (1964)
64CAW	W.T. Carnall, B.G. Wybourne	J. Chem. Phys. <u>40</u> , 3428 (1964)
64CO	J.G. Conway	J. Chem. Phys. <u>41</u> , 904 (1964)
64COJB	K. Conrow, G.D. Johnson, R.E. Bowen	J. Amer. Chem. Soc. <u>86</u> , 1025 (1964)
64DYME	F.P. Dwyer, D.P. Mellor	"Chelating Agents and Metall Chelates" London (1964) S.58
64EB	S.H. Eberle	unveröffentlicht (1964)
64FA	B. Frank	Rocz. Chem. <u>38</u> , 1469 (1964)
64FE	W.D. Felix	HW-SA-3505 (1964)
64FIWC	P.R. Field, B.G. Wybourne, W.T. Carnall	ANL-6911 (1964)
64FOFE	S.C. Foti, E.C. Freiling	Talanta <u>11</u> , 385 (1964)
64FOOG	G.N. Flerov, X.Z. Oganessian	Atomnaya Energia <u>17</u> , 310 (1964)
64JEGB	I. Jelenic, D. Grdenic, A. Bezjak	Acta Crist. <u>17</u> , 758 (1964)
64KAAL	Y.Y. Kharitonov, Z.M. Alikhanova	Russ. J. Inorg. Chem. <u>6</u> , 680 (1964)
64KAAR	J.L. Katz, W.S. Arrington	RPI-2325/1 (1964)
64KE	C. Keller	KFK-225, S.49 (1964)
64LA	H.G. Langer	J. Inorg. Nucl. Chem. <u>26</u> , 59 (1964)
64MAW	H.A.C. McKay, J.L. Woodhead	J. Chem. Soc. (1964), 717
64MOZG	A.I. Moskvina, V.P. Zaitseva A.D. Gelman	Radiokhimiya <u>6</u> , 214 (1964)

64PA	G.J. Palenik	Acta Crist. <u>17</u> , 687/696 (1964)
64RAMA1	K.S. Rajan, A.E. Martell	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>26</u> , 789 (1964)
64RAMA	K.S. Rajan, A.E. Martell	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>26</u> , 1927 (1964)
64ROCL	B.B. Roof, D.T. Cromer, A.C. Larson	Acta Crist. <u>17</u> , 701 (1964)
64SA	S.B. Savin	Talanta <u>11</u> , 1 (1964)
64SEDY	T. Sekine, D. Dyrssen	Talanta <u>11</u> , 867 (1964)
64SEWT	G.T. Seaborg, J.E. Willard, S.G. Thompson	US-Patent 3158614 (1964)
64TASA	J.E. Tackett, D.T. Sawyer	Inorg.Chem. <u>3</u> , 692 (1964)
64TO	L.C. Thompson	Inorg.Chem. <u>3</u> , 1319 (1964)
63ASBW	E. Asmus, H. Bull, F. Wellsdorf	Z.Anal.Chem. <u>193</u> , 81 (1963)
63ERKO	N.P. Ermolaev, N.N. Krot	Russ.J.Inorg.Chem. <u>8</u> , 1282 (1963)
63FA	K. Fajer	BNL-782 (1963)
63FEKO	I. Feldman, L. Koval	Inorg.Chem. <u>2</u> , 145 (1963)
63GA	I. Galateanu	Acad.Rep.Pop.Rom.Stud.Cerc.Chim. <u>11</u> , 343 (1963)
63GAAS1	Y.P. Galaktionov, K.V. Astakhov	Russ.J.Inorg.Chem. <u>8</u> , 2493 (1963)
63GAAS	Y.P. Galaktionov, K.V. Astakhov	Russ.J.Inorg.Chem. <u>8</u> , 460 (1963)
63GE	I. Grenthe	Acta Chem.Scand. <u>17</u> , 1814 (1963)
63GI	A.I. Grigorev	Russ.Z.Allg.Chemie <u>8</u> , 409 (1963)
63GOSU	V.A. Golovnya, L.K. Shubochkin	Russ.J.Inorg.Chem. <u>8</u> , 146/579 (1963)
63HOSI	J.L. Hoard, J.V. Silverton	Inorg.Chem. <u>2</u> , 235 (1963)
63HOWE	G.R. Horton, W.W. Wendlandt	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>25</u> , 241/247 (1963)
63KOKS	K.N. Kovalenko, D.V. Kazachenko, O.N. Samsonova	Russ.J.Inorg.Chem. <u>8</u> , 797/1163 (1963)
63LAGM	A.V. Lapitzky, I. Geletseanu, Y. Mink	Radiokhimiya <u>5</u> , 249 (1963)
63LALH	T.T. Lai, H.T. Lin, C.C. Hsieh	J.Chinese Chem.Soc. <u>10</u> , 33 (1963)
63MAGO	R.J. Magee, L. Gordon	Talanta <u>10</u> , 851 (1963)
63NESA	E. Nebel, K. Schwabe	Z.Phys.Chem. (Leipzig) <u>224</u> , 29 (1963)
63RUJ	R.M. Rush, J.S. Johnson	J.Phys.Chem. <u>67</u> , 821 (1963)
63RY	J.L. Ryan	HW-SA-2965 (1963)
63SATA	D.T. Sawyer, J.E. Tackett	J.Amer.Chem.Soc. <u>85</u> , 2390 (1963)
63SO	J. Szöke	Acta Chim.Hung. <u>35</u> , 179 (1963)
63TE	A.D. Terebaugh	AECD-2749 (1963)
63YAZU	K.B. Yatsimirskii, Y.A. Zhukov	Russ.J.Inorg.Chem. <u>8</u> , 149 (1963)

62BOGO	J. Bordner, L. Gordon	Talanta <u>9</u> , 1003 (1962)
62CAD	B. Carlquist, D. Dyrssen	Acta Chem.Scand. <u>16</u> , 94 (1962)
62CODI	G.R. Choppin, R.H. Dinius	Inorg.Chem. <u>1</u> , 140 (1962)
62GE	I. Grenthe	Acta Chem.Scand. <u>16</u> , 1695 (1962)
62GELA	I. Geletseanu, A.V. Lapitskii	Radiochemistry <u>4</u> , 371 (1962)
62GMZM	A.D. Gelman, A.I. Moskvina, L.M. Zaitsev, M.P. Mefodeva	"The Complex Compounds of Transuranium Elements" Moskau 1961 FTD-TT-61/246 (1962)
62HEEM	A. Heller, R. Elson, Y. Marcus	J.Chem.Soc. (1962), 4738
62INS	N. Ingri, L.G. Sillen	Acta Chem.Scand. <u>16</u> , 173 (1962)
62ISNA	T. Ishimori, E. Nakamura	Radiochimica Acta <u>1</u> , 6 (1962)
62KE	D.M. Kemp	AERE-R-4119 (1962)
62KOKI	K.N. Kovalenko, D.V. Kazachenko, E.M. Ivanova	Russ.J.Inorg.Chem. <u>7</u> , 1213 (1962)
62MOKG	A.I. Moskvina, G.V. Khalturin, A.D. Gelman	Radiokhimiya <u>4</u> , 162 (1962)
62MOPE	A.I. Moskvina, V.F. Peretruchin	Radiokhimiya <u>4</u> , 421 (1962)
62NESA	E. Nebel, K. Schwabe	Z.Phys.Chem. <u>220</u> , 240/339 (1962)
62SI	L.G. Sillen	Acta Chem.Scand. <u>16</u> , 159 (1962)
62SUSU	L. Shu-chuan, H. Shui-chieh	Acta Chim.Sin. <u>28</u> , 100 (1962)
62UMME	F. Umland, K.U. Meckenstock	Angew.Chem. <u>74</u> , 513 (1962)
62VSSL	V.M. Vdovenko, Y.Y. Straganov, A.P. Sokolov, G. Lungu	Radiokhimiya <u>4</u> , 59 (1962)
62WAJ	K.O. Watkins, M.M. Jones	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>24</u> , 1607 (1962)
61BOSG	J. Bordner, E.D. Salesin, L. Gordon	Talanta <u>8</u> , 579 (1961)
61DLRT	V.D. Dedov, I.A. Lebedev, M.N. Rhyzov, P.S. Trukklyaer, G.N. Yakovlev	Radiokhimiya <u>3</u> , 701 (1961)
61DMTM	M.E. Dyatkina, V.P. Markov, I.V. Tsapkina, Y.N. Mikhailov	Russ.J.Inorg.Chem. <u>6</u> , 293 (1961)
61DYIS	D. Dyrssen, N. Ingri, L.G. Sillen	Acta Chem.Scand. <u>15</u> , 694 (1961)
61GEMO	A.D. Gelman, A.I. Moskvina e.a.	FTD-TT-61-246 "The Complex Compounds of Transuranium Elements" OTS-US-Dept. of.Commerce
61HOCM	L.W. Holm, G.R. Choppin, D. Moy	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>19</u> , 251 (1961)
61KA	O.L. Kabanova	Zhur.Neorg.Khim. <u>6</u> , 786 (1961)
61LACC	T. Lai, T. Chang, H. Chang	J.Chines.Chem.Soc. <u>8</u> , 23 (1961)
61LEYA	I.A. Lebedev, G.N. Yakovlev	Radiokhimiya <u>3</u> , 455 (1961)

61LEYA	I.A. Lebedev, G.N. Yakovlev	Radiokhimiya <u>3</u> , 455 (1961)
61ME	M.P. Mefodeva	Radiokhimiya <u>3</u> , 506 (1961)
61MOMZ	A.I. Moskvina, I.N. Marov, Y.A. Zolotov	Zhur.Neorg.Khim. <u>6</u> , 1813 (1961)
61PAKV	V.I. Paramova, V.B. Kolychev, A.V. Vikhlyantsev	Radiokhimiya <u>5</u> , 582 (1961)
61PAYU	P.N. Palei, H.L. Yüan	Russ.J.Inorg.Chem. <u>6</u> , 1337 (1961)
61POGA	G. Porcelli, A. Gaudiano	Rendiconti.Ist.Sup.Sanita <u>24</u> , 291 (1961)
61RY	J. Rydberg	Acta Chem.Scand. <u>15</u> , 7 (1961)
61SAPA	J. Stary, J. Prasilova	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>17</u> , 361 (1961)
61SUHZ	J.C. Sullivan, J.C. Hindmann, A.J. Zielen	J.Amer.Chem.Soc. <u>83</u> , 3373 (1961)
61TAWA	J.H. v.Tassel, W.W. Wendlandt, E. Sturm	J.Amer.Chem.Soc. <u>83</u> , 810 (1961)
61WEHO	W.W. Wendlandt, G.R. Horton	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>19</u> , 272 (1961)
61ZOMM	Y.A. Zolotov, I.N. Marov, A.I. Moskvina	Russ. J.Inorg.Chem. <u>6</u> , 539 (1961)
61ZYKO	O.E. Zvyagintsev, L.G. Khromenkov	Russ.J.Inorg.Chem. <u>6</u> , 445 (1961)
60AM	V. Amirthalingam	Acta Crist. <u>13</u> , 61 (1960)
60CO	A.E. Comyns	Chem.Rev. <u>60</u> , 133 (1960)
60FU	J. Fuger	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>18</u> , 263 (1960)
60GA	M. Ganivet	CEA-1592 (1960)
60GUMA	R.L. Gustafson, A.E. Martell	J.Amer.Chem.Soc. <u>82</u> , 5610 (1960)
60GURM	R.L. Gustafson, C. Richard, A.E. Martell	J.Amer.Chem.Soc. <u>82</u> , 1526 (1960)
60KADP	O.L. Kabanova, M.A. Danuschenkova, P.N. Paley	Anal.Chim.Acta <u>22</u> , 66 (1960)
60KOKO	A.G. Kozlov, N.N. Krot	Russ.J.Inorg.Chem. <u>5</u> , 954 (1960)
60RAK	S.W. Rabideau, R.J. Kleine	J.Phys.Chem. <u>64</u> , 680 (1960)
60RE	H. Remy	Lehrbuch der Anorganischen Chemie Leipzig 1960
60RY	J. Rydberg	Acta Chem.Scand. <u>14</u> , 157 (1960)
60SAMI	D.T. Sawyer, J.M. McKinnie	J.Amer.Chem.Soc. <u>82</u> , 4191 (1960)
60SYCU	I.S. Sklyarenko, T.M. Chuburkova	Zhur.Analit.Khim. <u>15</u> , 707 (1960)
60TAWA	J.H. v.Tassel, W.W. Wendlandt	J.Amer.Chem.Soc. <u>82</u> , 4821 (1960)
60UMHM	F. Umland, W. Hofman, K.U. Meckenstock	Z.Anal.Chem. <u>157</u> , 211 (1960)
60YAKO	G.N. Yakovlev, V.N. Kosyakov	Radiokhimiya <u>2</u> , 549 (1960)

- 59AD L.P. Adamovich Russ.J.Inorg.Chem. 4, 700 (1959)
59GEAM A.D. Gelman, P.I. Artyukhin, Zhur.Neorg.Khim. 4, 1332 (1959)
A.I. Moskvin
59GEME A.D. Gelman, M.P. Mefodeva Dokl.Akad.Nauk. SSSR 124, 69 (1959)
59KUHW P. Kuan, T.M. Hseu, C.H. Wu J.Chinese Chem.Soc. 6, 12 (1959)
59KYSN A. Klygin, I.D. Smirnova, Russ.J.Inorg.Chem. 4, 1279 (1959)
N.A. Nikolskaya
59MEAG M.P. Mefodeva, P.I. Artyukhin, Radiokhimiya 1, 309 (1959)
A.D. Gelman
59MOAR A.I. Moskvin, P.I. Artjuchkhin Russ.J.Inorg.Chem. 4, 269 (1959)
59MOKG A.I. Moskvin, G.V. Khalturin, Radiokhimiya 1, 141 (1959)
A.D. Gelman
59RIGM C.F. Richard, R.L. Gustafson, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1033 (1959)
A.E. Martell
59SESE A.V. Stepanova, V.P. Shvedov Radiokhimiya 1, 668 (1959)
59SO J. Szöke Acta Chem et Phys.Szeged. 5, 51 (1959)
59TAW E.J.H. v.Tassel, W.W. Wendlandt J.Amer.Chem.Soc. 81, 813 (1959)
59WUHU C.K. Wu, K.H. Hsü K'o Hsueh T'ung Pao (1959), 330
59ZAPE W.H. Zachariasen, H.A. Plettinger Acta Crist. 12, 526 (1959)
59ZI A.J. Zielen J.Amer.Chem.Soc. 81, 5022 (1959)
59ZONO Y.A. Zolotov, Y.P. Novikov Russ.J.Inorg.Chem. 4, 763 (1959)
- 58ARCA S. Ahrland, J. Chatt Quart.Rev. 12, 265 (1958)
58BOMA R.F. Bogucki, A.E. Martell J.Amer.Chem.Soc. 80, 4170 (1958)
58BUNO E.P. Bullwinkel, P. Noble J.Amer.Chem.Soc. 80, 2955 (1958)
58CAMA M. Calvin, A.E. Martell "Die Chemie der Metallchelateverbindungen"
Weinheim 1958
58CBMN W.E. Clifford, E.P. Bullwinkel, J.Amer.Chem.Soc. 80, 2959 (1958)
L.A. McClaine, P. Noble
58CGCM R.C. Coustney, R.L. Gustafson, J.Amer.Chem.Soc. 80, 2121 (1958)
S. Chaberek, A.E. Martell
58FU J. Fuger J.Inorg.Nucl.Chem. 5, 332 (1958)
58JE E.N. Jenkins AERE-C/A-2721 (1958)
58LIDW N.C. Li, B.E. Doody, J.M. White J.Amer.Chem.Soc. 80, 5901 (1958)
58MASE A.K. Mazumdar, J.G. Sen-gupta Z.Anal.Chem. 162, 262 (1958)
58NA K. Nakamura J.Chem.Soc. Japan 79, 1411 (1958)
58ZYSU O.E. Zvyaginцев, B.N. Sudarikov Zhur.Neorg.Khim. 4, 975 (1958)

57FOSI	J.K. Foreman, T.D. Smith	J.Chem.Soc. (1957), 1752/1758
57NEB	T.W. Newton, F.B. Baker	J.Phys.Chem. <u>61</u> , 934 (1957)
57NEH	L. Newman, D.N. Hume	J.Amer.Chem.Soc. <u>79</u> ,4571 (1957)
57WE	W.W. Wendlandt	Anal.Chim.Acta <u>17</u> , 274 (1957)
56CFFA	R.G. Charles, H. Freiser, R. Friedel e.a.	Spectrochim.Acta <u>8</u> , 1 (1956)
56COLE	C.A. Coulsen, G.R. Lester	J.Chem.Soc. (1956), 3650
56DYDJ	D. Dyrssen, M. Dyrssen, E. Johansson	Acta Chem.Scand. <u>10</u> , 341 (1956)
56JA	M.J. Jansen	Rec.Trav.Chim.Pays-Bas <u>75</u> ,1397 (1956)
56SU	J.P. Surls	UCRL-3209 (1956)
56WAVE	W. Ward, G.A. Welch	J.Inorg.Nucl.Chem. <u>2</u> , 395 (1956)
56WE1	W.W. Wendlandt	Anal.Chim.Acta <u>15</u> , 533 (1956)
56WE	W.W. Wendlandt	Anal.Chem. <u>28</u> , 499 (1956)
56YA	K.B. Yatsimirsky	Zhur.Neorg.Khim. <u>1</u> ,2306 (1956)
55ESPI	J.G. Eisenstein, M.H.L. Price	Proc.Roy.Soc. <u>229A</u> , 20 (1955)
55JO	L.H. Jones	J.Chem.Phys. <u>23</u> ,2105 (1955)
54BOGA	M. Bobtelsky, B. Graus	J.Amer.Chem.Soc. <u>76</u> ,1536 (1954)
54DISS	R.M. Diamond, K. Street, G.T. Seaborg	J.Amer.Chem.Soc. <u>76</u> ,1461 (1954)
54DY	D. Dyrssen	Svensk.Kem.Tidskr. <u>66</u> , 231 (1954)
54ESRA	N. Eswaranarayana, S. Rao	Anal.Chim.Acta <u>11</u> , 339 (1954)
54FEHN	I. Feldman, J.R. Havill, W.F. Neuman	J.Amer.Chem.Soc. <u>76</u> ,4726 (1954)
54MORA1	T. Moeller, M.V. Ramaniah	J.Amer.Chem.Soc. <u>76</u> ,5251 (1954)
54MORA	T. Moeller, M.V. Ramaniah	J.Amer.Chem.Soc. <u>76</u> ,2022 (1954)
54SAGA	G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg	Helv.Chim.Acta <u>37</u> , 937 (1954)
54ZA	W.H. Zachariasen	Acta Crist. <u>7</u> , 795/783 (1954)
53AR	S. Ahrland	Acta Chem.Scand. <u>7</u> , 485 (1953)
53BOGA	M. Bobtelsky, B. Graus	Bull.Res.Counc.Israel <u>3</u> , 82 (1953)
53DY	D. Dyrssen	Svensk.Kem.Tidskr. <u>65</u> , 43 (1953)
53DYDA	D. Dyrssen, V. Dahlberg	Acta Chem.Scand. <u>7</u> ,1186 (1953)
53GUK	D.M. Gruen, J.J. Katz	J.Amer.Chem.Soc. <u>75</u> ,3772 (1953)
53JOPE	L.H. Jones, R.A. Penneman	J.Chem.Phys. <u>21</u> , 542 (1953)
53MORA	T. Moeller, M.V. Ramaniah	J.Amer.Chem.Soc. <u>75</u> ,3946 (1953)

52BAHO	J.T. Barr, C.A. Horten	J.Amer.Chem.Soc. <u>74</u> ,4430 (1952)
52BORI	W.E. Brown, W. Rieman	J.Amer.Chem.Soc. <u>74</u> ,1278 (1952)
52CA	M.J. Cabell	Analyst <u>77</u> , 859 (1952)
52COHU	R.E. Connick, Z.Z. Hugus	J.Amer.Chem.Soc. <u>74</u> ,6012 (1952)
52FO	S. Fronaeus	Acta Chem.Scand. <u>6</u> ,1200 (1952)
52PIEP	J.P. Phillips, J.F. Emery, H.P. Price	Anal.Chem. <u>24</u> ,1033 (1952)
52SI	J.D.H. Shickland	Nature <u>169</u> , 620 (1952)
52TAV	B.J. Thamer, A.F. Voigt	J.Phys.Chem. <u>56</u> , 225 (1952)
51AR	S. Ahrland	Acta Chem.Scand. <u>5</u> , 199 (1951)
51ASSP	L.B. Asprey, S.E. Stephanon, R.A. Penneman	J.Amer.Chem.Soc. <u>73</u> ,5715 (1951)
51SOH	R. Sjoblom, J.C. Hindman	J.Amer.Chem.Soc. <u>73</u> ,1744 (1951)
50BOPA	M. Borrel, R. Paris	Anal.Chim.Acta <u>4</u> , 279 (1950)
50GUKA	E. Glueckauf, H.A.C. Kay	Nature <u>74</u> ,6012 (1950)
50HAM	A.E. Harvey, D.L. Manning	J.Amer.Chem.Soc. <u>72</u> ,4488 (1950)
50MOJA	T. Moeller, D.E. Jackson	Anal.Chem. <u>22</u> ,1393 (1950)
49AR	S. Ahrland	Acta Chem.Scand. <u>3</u> , 783 (1949)
49DUDU	T. Dupuis, C. Duval	Anal.Chim.Acta <u>3</u> , 589 (1949)
49SE	G.T. Seaborg	Nucleonics <u>5</u> , 16 (1949)
48MACA	L.B. Magnussen, T.J. LaChapelle	J.Amer.Chem.Soc. <u>70</u> ,3534 (1948)
47HAHM	B.G. Harvey, H.G. Heal, A.G. Maddock, E. Rowley	J.Chem.Soc. (1947),1010
47RYMB	D.E.Ryan, W.J. McDonnell, F.E. Beamish	Anal.Chem. <u>19</u> , 416 (1947)
47TOMA	E.R. Tompkins, S.W. Major	J.Amer.Chem.Soc. <u>69</u> ,2859 (1947)

44BE	J. Bjerrum	Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. math.-fys. medd. <u>21</u> , No. 4 (1944)
40BEBE	R. Berg, E. Becker	Z. Anal. Chem. <u>190</u> , 1 (1940)
41BEF	H.E. Bent, C.L. French	J. Amer. Chem. Soc. <u>63</u> , 568 (1941)
42BIHE	H. Brintzinger, G. Hesse	Z. Allg. Anorg. Chem. <u>249</u> , 299 (1942)/ 113 (1942)
31BIME	H.T.S. Britton, F.H. Meck	J. Chem. Soc. (1931), 2831
43BITM	H. Brintzinger, H. Thiele, U. Müller	Z. Allg. Anorg. Chem. <u>251</u> , 285 (1943)
25CA	G. Canneri	Gazetta <u>55</u> , 33 (1925)
41EDB	I.M. Edmonds, N. Birnbaum	J. Amer. Chem. Soc. <u>63</u> , 1471 (1941)
44ER	O. Erämetsa	Suomen Kem. <u>17B</u> , <u>30</u> (1944)
33FE	F. Frere	J. Amer. Chem. Soc. <u>55</u> , 4362 (1933)
29HERE	F. Hecht, Reich-Rohrwig	Monatsh. <u>53-54</u> , 596 (1929)
28JO	P. Job	Ann. Chim. Phys. <u>9</u> , 113 (1928)
44KA	L.I. Kakin	CK-2240 (1944)
25LO	M. Lobanov	Rocz. Chem. <u>5</u> , 437 (1925)
12MAAL	A. Mazzuchelli, O.G. D'Alceo	Atti Acad. Linc. <u>21</u> , 620 (1912)
40MO	J. Molland	J. Amer. Chem. Soc. <u>62</u> , 541 (1940)
20MU	A. Müller	Z. Allg. Anorg. Chem. <u>109</u> , 235 (1920)
11OS	I. Ostromisslensky	Ber. <u>44</u> , 268 (1911)
43PA	R.L. Patton	Natl. Nucl. En. Ser. <u>IV-14B</u> , 854 (1943)
32ROKE	A. Rosenheim, M. Kelmy	Z. Allg. Anorg. Chem. <u>206</u> , 33 (1932)
03ROSD	A. Rosenheim, V. Samter, J. Davidson	Z. Allg. Anorg. Chem. <u>35</u> , 424 (1903)
29WERO	S. Weil, S. Rosenblumowna	Chem. Zentralblatt (1929), 2222
44YOJ	J.H. Yoe, A.L. Jones	Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. <u>16</u> , 111 (1944)

Literatur zur Komplexchemie der Actiniden

a) Die Originalliteratur bis etwa 1960 weitgehend vollständig referierend

- (1) J.J. Katz, G.T. Seaborg "The Chemistry of the Actinide Elements"
London 1957
- (2) A.D. Gelman et al. "The Complex Compounds of Trans-uranium Elements"
Moskau 1961, engl. Übersetzung
FTD-TT-61-246 (1962)
- (3) A.E. Comyns "The Coordination Chemistry of the Actinides"
- (4) M. Haissinsky "Nouveau Traite de Chimie Minerale Tome XV" Paris 1962
- (5) F. Weigel "Die Chemie der Transplutoniumelemente"
Fortschr.chem.Forsch. 4,51 (1962)

b) Die Originalliteratur aus Teilgebieten bis 1968 referierend

- (6) I.I. Chernyaev "Complex Compounds of Uranium"
Jerusalem 1966
- (7) US natl.acad.of science broschiierte Reihe "The Radiochemistry of ... " z.B. Plutonium NAS-NS-3058
(1965)
- (8) A.D. Jones, G.R. Choppin "Complexes of Actinide Ions in Aqueous Solution" Actinide Rev. 1, 311 (1969)
- (9) C. Keller "Chemie des Neptuniums"
Fortschr.chem.Forsch. 13,1 (1969)
- (10) S.H. Eberle "Chemisches Verhalten der Transplutoniumelemente in wäßriger Lösung"
Atompraxis 15,1 (1969)
- (11) B. Kanellakopulos "On the Cyclopentadienyl Complexes of the Actinide Elements"
Conference on Transuranium Elements,
Liège 21.4.1969
- (12) J. Maly et al. UCPL-17996 (1967)
- (13) B. Savin Talanta 11,1 (1964)
- (14) R. Portanova, A. Cassol, J.Inorg.Nucl.Chem. 32,221 (1970)
L. Magon, G. Tomat
- (15) R. Portanova, G. Tomat, J.Inorg.Nucl.Chem. 32,2343 (1970)
L. Magon, A. Cassol
- (16) A. Cassol, L. Magon, Inorg.Chim.Acta 3,639 (1970)
G. Tomat, R. Portanova
- (17) L. Magon, A. Cassol, Inorg.Chim.Acta 2,285 (1968)
R. Portanova

