

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

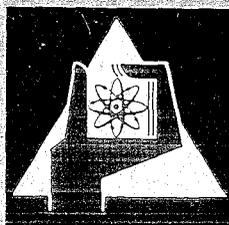
Juni 1970

KFK 1210

Institut für Radiochemie

Die Komplexbildung vierwertiger Actiniden mit Pyridin- und  
 $\alpha$ -Aminopolykarbonsäuren

M. Th. Paul



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1970

KFK 1210

Institut für Radiochemie

DIE KOMPLEXBILDUNG VIERWERTIGER ACTINIDEN MIT PYRIDIN- UND  
 $\alpha$ -AMINOPOLYKARBONSÄUREN

Manfred Th. PAUL

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



### Zusammenfassung

Die Komplexbildung von Th(IV), U(IV) und Np(IV) mit zwei Pyridin-karbonsäuren und fünf Aminopolykarbonsäuren wurde potentiometrisch und spektralphotometrisch untersucht (Ionenstärke  $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$ ,  $T = 25,0^\circ\text{C}$ ). Die Stabilitätskonstanten der gefundenen Komplexverbindungen wurden berechnet.

Ein gemischter Komplex für Np(IV) wurde ebenfalls gefunden.

Die Hydrolysenkonstanten für U(IV) und Np(IV) wurden spektral-photometrisch bestimmt.

### Abstract

The complexation of Th(IV), U(IV) and Np(IV) with two pyridinacetic acids and five aminopolyacetic acids were studied by using a potentiometric and an absorption spectrometric method (Ionic strength  $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$ ,  $T = 25,0^\circ\text{C}$ ). The stability constants were calculated for these complexes.

Also a mixed complex of Np(IV) was founded.

The hydrolytic constants of U(IV) and Np(IV) were obtained by using absorption spectrometric technique.



## ZUSAMMENFASSUNG

Die Komplexbildung von Th(IV), U(IV) und Np(IV) mit Pyridin- und  $\alpha$ -Aminopolykarbonsäuren wurde potentiometrisch und spektralphotometrisch untersucht.

Th(IV) bildet mit  $\alpha$ -Picolinsäure (HAPS) die Komplexe  $\text{Th}(\text{APS})^{3+}$  bis  $\text{Th}(\text{APS})_5^-$  (maximale Koordinationszahl für Th(IV) = 10), während bei  $\alpha$ -Picolinsäure-N-Oxid (HAPSNO) maximal vier Ligandenmoleküle an das Th-Kation angelagert werden.

Von U(IV) und Np(IV) konnten jeweils nur die 1:1-Komplexe mit HAPS und HAPSNO nachgewiesen werden, da wegen der starken Hydrolyse von U(IV) und Np(IV) bei  $\text{pH} < 0,7$  gearbeitet werden muß.

Die Komplexstabilität steigt mit der Ordnungszahl des Zentralkations an. Die Stabilitätskonstante  $\lg \beta$  ist hierbei eine lineare Funktion des Ionenpotentials (= Ladung/Ionenradius).

Die Verbindungen der vierwertigen Actiniden mit  $\alpha$ -Picolinsäure sind um etwa eine Zehnerpotenz stabiler als die analogen Verbindungen mit  $\alpha$ -Picolinsäure-N-Oxid.

Np(IV) bildet mit N- $\beta$ -Hydroxyäthyliminodiessigsäure ( $\text{H}_2\text{NHIDE}$ ) und Nitrilotriessigsäure ( $\text{H}_3\text{NTE}$ ) 1:1- und 1:2-Komplexe.

N- $\beta$ -Hydroxyäthyläthylendiamin-N,N',N'-triessigsäure ( $\text{H}_3\text{NHÄDTE}$ ) liefert mit Np(IV) einen 1:1-Komplex und einen 1:2-Komplex mit vermutlich nur partieller Koordination. Außerdem konnte ein "gemischter Komplex" von Np(IV) mit  $\text{H}_3\text{NHÄDTE}$  und  $\text{H}_3\text{NHIDE}$  nachgewiesen werden. Mit den 6- und 8-zähligen Aminopolykarbonsäuren Äthylendiamintetraessigsäure ( $\text{H}_4\text{ÄDTE}$ ) bzw. Diäthylentriaminpentaessigsäure ( $\text{H}_5\text{DTPE}$ ) und Np(IV) entstehen nur 1:1-Komplexe.

Das Np(IV)-Kation weist in allen untersuchten Komplexverbindungen maximal die Koordinationszahl 8 auf. Die Stabilitätskonstanten der Np(IV)-Aminopolykarbonate steigen mit der Zahl der verfügbaren Donatoratome des Komplexbildners an. Der Stabilitätswuchs pro verfügbarem Donatoratom beträgt  $\Delta \lg \beta = 4$ . Auch die Differenz der Wellenlängen zwischen dem Peak des freien Np(IV)-Kations und dem Absorptionsmaximum des jeweiligen Komplexes (" $\Delta X$ ") steigt mit der Zahl der verfügbaren Donatoratome des eingesetzten Komplexbildners an. Die Verschiebung pro verfügbarem Donatoratom beträgt  $16 \text{ \AA}$ .

Die Hydrolyse für U(IV) und Np(IV) verläuft monomer. Der erste Reaktionsschritt besteht in der Anlagerung eines  $\text{OH}^-$ -Ions.

Die Stabilitätskonstanten der untersuchten Komplexe:

$$(\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4 \quad T = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C})$$

Ligand	Metall	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$
$\alpha$ -Picolinsäure	Th(IV)	5,15*	10,20*	14,45*
	Th(IV)	4,83	9,94	
	U(IV)	6,75 $\pm$ 0,08		
	Np(IV)	6,50 $\pm$ 0,01		
$\alpha$ -Picolinsäure-N-Oxid	Th(IV)	$\approx$ 4,4	$\approx$ 8,2	
	U(IV)	5,61 $\pm$ 0,05		
	Np(IV)	6,42 $\pm$ 0,33		
Hydroxyl ( $\text{OH}^-$ )	U(IV)	-1,48		
	Np(IV)	-1,90		
N- $\beta$ -Hydroxyäthyl- iminodiessigsäure	Np(IV)	12,97 $\pm$ 0,04	23,72 $\pm$ 0,10	
Nitrilotriessigsäure	Np(IV)	17,28 $\pm$ 0,02	32,06 $\pm$ 0,07	
N- $\beta$ -Hydroxyäthyl- äthylendiamin-N,N', N'-triessigsäure	Np(IV)	20,82 $\pm$ 0,13	33,59 $\pm$ 0,09	9,38 $\pm$ 0,07 <sup>+</sup>
Äthylendiamintetra- essigsäure	Np(IV)	24,55 $\pm$ 0,03		
Diäthylentriamin- pentaessigsäure	Np(IV)	30,33 $\pm$ 0,12		

\* $\mu = 0,1 \text{ NaClO}_4$

+  $\lg \beta_{\text{Np}}(\text{NHÄDTE})(\text{NHIDE})^-$

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung .....	1
1.1 Aufgabenstellung .....	1
1.2 Komplexchemische Eigenschaften des Thorium(IV), Uran(IV) und Neptunium(IV) .....	1
1.3 Eigenschaften der eingesetzten Pyridin- und Aminopolykarbonsäuren .....	2
1.4 Untersuchungsmethoden für Stabilitätskonstanten ....	3
2. Ergebnisse .....	5
2.1 Die quantitative spektralphotometrische Bestimmung von Uran(IV) und Neptunium(IV) .....	5
2.2 Die spektralphotometrische Untersuchung der U(IV)- und Np(IV)-Hydrolyse .....	6
2.3 Komplexe von Th(IV), U(IV) und Np(IV) mit Pyridinkarbonsäuren .....	8
2.4 Komplexe des Np(IV) mit N- $\beta$ -Hydroxyäthyläthylendi- amin-N,N',N'-triessigsäure .....	12
2.4.1 Normale Komplexe .....	12
2.4.2 Gemischte Komplexe .....	14
2.5 Komplexe des Np(IV) mit 4-, 6- und 8-zähligen Aminopolykarbonsäuren .....	15
2.5.1 Komplexe der N- $\beta$ -Hydroxyäthyliminodiessig- säure und Nitrilotriessigsäure .....	15
2.5.2 Komplexe der Äthylendiamintetraessigsäure und Diäthylentriaminpentaessigsäure .....	17
3. Diskussion .....	19
4. Berechnungsmethoden .....	22
4.1 Berechnung der Stabilitätskonstanten aus potentiometrischen Messungen .....	22
4.2 Berechnung der Stabilitätskonstanten aus spektralphotometrischen Messungen .....	24
4.3 Berechnung der Hydrolysenkonstante .....	25
5. Experimenteller Teil .....	26
5.1 Herstellung von U(IV)- und Np(IV)-Lösungen .....	26
5.2 Komplexbildner und Reagenzien .....	27
5.3 Analytische Methoden zur Metallbestimmung .....	28
5.4 Meßeinrichtungen und pH-Bestimmung .....	29
6. Tabellen .....	31
7. Literaturverzeichnis .....	45



## 1. EINLEITUNG

### 1.1. Aufgabenstellung

Die Verbindungen der Äthylendiamintetraessigsäure ( $H_4\ddot{A}DTE$ ) mit vierwertigen Actiniden sind untersucht (1-4); sie bilden sich bereits bei  $pH = 0$  ( $1m HClO_4$ ) und gehören zu den beständigsten Metallchelaten. Auch Komplexe mit anderen Aminopolykarbonsäuren, die drei bis acht Ligandenatome enthalten, wurden bei Thorium(IV) und Uran(IV) beschrieben (3,5-7).

Das Ziel dieser Arbeit war, die Reaktion des vierwertigen Neptuniums mit verschiedenen Aminopolykarbonsäuren zu untersuchen, die Stabilitätskonstanten der entstehenden Koordinationsverbindungen zu bestimmen und den Zusammenhang zwischen Stabilitätskonstante und Zahl der Donatoratome des Liganden aufzuzeigen. Außerdem sollten die Stabilitätskonstanten der Komplexe vierwertiger Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren gemessen und die Komplexstabilität in Abhängigkeit vom Ionenpotential (Ladung/Ionenradius) der einzelnen Elemente betrachtet werden.

### 1.2. Komplexchemische Eigenschaften des Thorium(IV), Uran(IV) und Neptunium(IV)

Allgemein nimmt bei den Actiniden die Tendenz zur Hydrolyse und zur Komplexbildung in der Reihenfolge :  $MO_2^+ < M^{3+} \approx MO_2^{2+} \ll M^{4+}$  zu.

Die Hydrolysenneigung wächst bei den vierwertigen Actinidenkationen mit steigender Ordnungszahl :  $Th^{4+} \ll U^{4+} < Np^{4+} < Pu^{4+}$ . Als primäres Hydrolysenprodukt entsteht die Specie  $M(OH)^{3+}$ . Polynukleare Hydrolysate hat man mit Sicherheit nur bei Th(IV) erkannt.

Da die Komplexe von Th(IV) mit Pyridinkarbonsäuren bei pH-Werten entstehen, wo das Kation zum Teil hydrolysiert sein kann, müssen die Hydrolysekonstanten bestimmt und bei der Auswertung der komplexchemischen Messungen berücksichtigt werden.

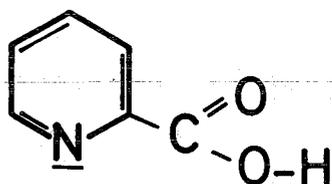
Das Formalpotential des Ionenpaares U(IV)/U(V) hat in  $1m HClO_4$  den Wert +0,580 Volt (8). Schon Luftsauerstoff vermag U(IV)-Lösungen langsam zu oxidieren. Die Lösung von Uran(IV) ist grün. Das Absorptionsspektrum in  $1m HClO_4$  hat je einen starken Peak bei  $6480 \text{ \AA}$  und  $10690 \text{ \AA}$ .

Das Formalpotential von Np(IV)/Np(V) in 1m HClO<sub>4</sub> (25°C) liegt bei +0,739 Volt (9); die Lösungen von Np(IV) sind hellgrün und werden durch Luftsauerstoff langsam zu Np(V) oxidiert. Das Absorptionsspektrum hat zwei charakteristische intensive Maxima bei 7230 Å und 9604 Å.

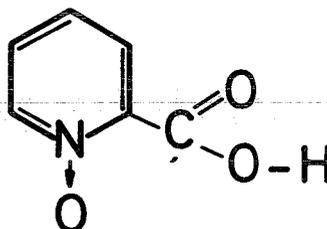
Die Absorptionsbanden von U(IV) und Np(IV) verändern sich durch Komplexbildung und Hydrolyse in charakteristischer Weise. Da die Hydrolyse in 0,2m HClO<sub>4</sub> etwa 10% beträgt, ist es für spektralphotometrische Untersuchungen der Komplexbildung erforderlich, die Hydrolyse auf dem gleichen Weg zu untersuchen, um sicherzustellen, daß die mit Pyridin- und Aminopolykarbonsäuren beobachteten Veränderungen in den Absorptionsspektren nur durch Komplexbildung entstanden waren.

### 1.3 Eigenschaften der eingesetzten Pyridin- und Aminopolykarbonsäuren

Von den Pyridinkarbonsäuren wurden α-Picolinsäure und α-Picolin-N-Oxid als wichtigste Vertreter ausgewählt.

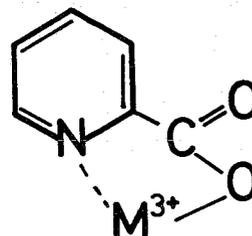


α-Picolinsäure  
MG = 123,113



α-Picolinsäure-N-Oxid  
MG = 139,112

In den Komplexen dieser Liganden bildet das Metallkation eine Hauptvalenzbindung mit der Karboxylgruppe und eine Nebervalenzbindung mit dem Pyridinstickstoff. Da vierwertige Actinidenkationen acht bis zehn koordinative Bindungen eingehen können, ist als höchster Komplex der Typ ML<sub>5</sub> zu erwarten. Dabei sollten die Actiniden(IV)-picolinate durch Ausbildung eines fünfgliedrigen Chelatrings stabiler sein als die Actiniden(IV)-picolinsäure-N-oxid-Verbindungen, bei denen ein sechsgliedriger Chelatring entsteht.



Aminopolykarbonsäuren haben drei bis zehn verfügbare Koordinationsstellen, in der Regel können je zwei einen Chelatfünfring bilden. Die Fähigkeit, mehrere derartige Chelatringe knüpfen zu können, bedingt eine außerordentlich große Komplexbildungstendenz, die 1:1-Verbindungen von Diäthylentriaminpentaessigsäure gehören zu den stabilsten 1:1-Komplexen überhaupt. Andererseits sind Aminopolykarbonsäuren Komplexbildner geringer Selektivität (10), die mit fast allen Metallkationen reagieren. Die pK-Werte der zur Komplexbildung verwendeten Säuren sind in Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 1 pK-Werte der eingesetzten Säuren  
 $\mu = 1,0 \text{ NaClO}_4$ ; Temperatur = 25,0°C

Säure	Kurzbezeichnung	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	Lit.
α-Picolinsäure	HAPS	0,09	5,32			(11)
Picolinsäure-N-Oxid	HAPSNO	3,52				(11)
N-β-Hydroxyäthyl-iminodiessigsäure	H <sub>2</sub> NHIDE	8,67	2,22			(12)
Nitrilotriessigsäure	H <sub>3</sub> NTE	8,96	2,14	1,97	1,10	(13)
N-β-Hydroxyäthyläthylendi-amin-N-N'-N'-triessigsäure	H <sub>3</sub> NHÄDTE	2,39	5,37	9,93		(14)
Äthylendiamintetraessigsäure	H <sub>4</sub> ÄDTE	8,85	6,28	2,30	2,20	(13)
		pK <sub>5</sub> = 1,40		pK <sub>6</sub> = -0,12		
Diäthylentriaminpentaessigsäure	H <sub>5</sub> DTPE	9,48	8,26	4,19	2,5	(13)
		pK <sub>5</sub> = 1,50				

#### 1.4 Untersuchungsmethoden für Stabilitätskonstanten

Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten gelöster Komplexverbindungen sind bekannt, es seien hier angeführt die Extraktion, die potentiometrische Methode nach J. Bjerrum, Polarographie, Spektralphotometrie und die Verwendung von Ionenaustauschern (15). In der vorliegenden Arbeit wurden Potentiometrie und Spektralphotometrie für die Untersuchung der Komplexgleichgewichte in Lösung angewandt. Die spektralphotometrische Methode liefert gute Ergebnisse, wenn das freie Metallkation und der Komplex verschiedene Absorptionsspektren aufweisen. Zur Untersuchung der Komplexbildung beschränkt man sich gewöhnlich auf eine scharfe und möglichst intensive Bande und verfolgt ihre Veränderung bei Erhöhen der Ligandenkon-

zentration oder des pH-Wertes der Lösung. Dies soll am Beispiel der sukzessiven Komplexbildung von Np(IV) mit einer dreizähligen, zwei-basigen Aminopolykarbonsäure gezeigt werden (Abbildung 1). Die Kom-plexreaktion verläuft nach dem Schema:

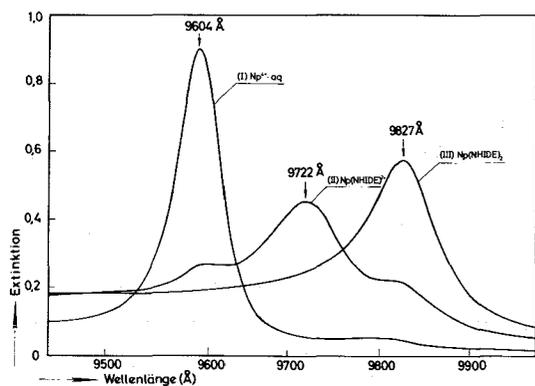
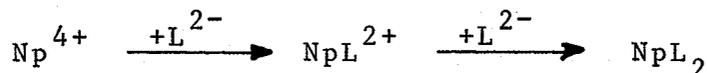


ABBILDUNG 1

Absorptionsspektren einer wässrigen Lösung von Np(IV) und  $\beta$ -N-Hydroxyiminodisigsäure ( $\text{H}_2\text{NHIDE}$ )

$\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4; 25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$

Spektrum (I) zeigt den charakteristischen Peak der Lösung des unkomplexen Np(IV) bei  $9604 \text{ \AA}$ . Bei Zugabe von Komplexbildner verschwindet dieser und es entsteht die Bande der 1:1-Komplexverbindung bei  $9722 \text{ \AA}$ . Durch langsames Erhöhen des pH-Wertes mit gesättigter Natronlauge nimmt die Höhe dieses Peaks wieder ab und ein weiterer Peak bei  $9827 \text{ \AA}$  erscheint, der dem 1:2-Komplex zugeordnet werden muß. Die Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplexverbindungen können aus den gemessenen Extinktionen berechnet werden (vgl. Abschnitt 4). Auf diese Weise können U(IV) und Np(IV) untersucht werden, jedoch nicht Th(IV), das keine geeigneten Absorptionsbanden aufweist. Seine Komplexe wurden potentiometrisch untersucht, wobei die Stabilitätskonstanten aus der bei der Komplexbildung freiwerdenden Menge von  $\text{H}^+$ -Ionen berechnet werden. Dieses Verfahren liefert aber nur dann gute Ergebnisse, wenn die Reaktion bei einem pH stattfindet, der etwas verschieden vom pK-Wert der eingesetzten Säure ist, oder wenn die Komplexbildung nicht schon bei niedrigen pH-Werten weitgehend vollständig ist, wo die genaue Messung der freigesetzten  $\text{H}^+$ -Ionen sehr schwer ist.

2. ERGEBNISSE

2.1 Die quantitative spektralphotometrische Bestimmung von Uran(IV) und Neptunium(IV)

Die Höhe der Peaks in den Absorptionsspektren bei U(IV)- und Np(IV)-Lösungen ist proportional zur Metallkonzentration, so daß sich aufgrund des Beerschen Gesetzes ( $E_{\lambda} = \epsilon_M \cdot c \cdot d$ ) die Metallkonzentration verdünnter Lösungen berechnen läßt. Über die Lage der Hauptabsorptionsbanden und der Extinktionsmoduln von U(IV)- und Np(IV)-Lösungen liegen in der Literatur unterschiedliche Angaben vor, was durch die Verwendung verschiedener Spektralphotometer mit unterschiedlicher Auflösung zu erklären ist (16 - 18). Die Extinktionsmoduln der Hauptabsorptionslinien für U(IV)- und Np(IV)-Lösungen wurden deshalb bei verschiedenen  $\text{HClO}_4$ -Konzentrationen mit dem CARY-Recording-Spectrographen bestimmt. U(IV)-Lösungen wurden in 5,0 cm OS-Küvetten bei den Wellenlängen 6480 Å und 10690 Å in 0,2m  $\text{HClO}_4$  und 0,5m  $\text{HClO}_4$  bei  $\mu = 1,0$  ( $\text{Na, HClO}_4$ ) gemessen und anschließend der Urangehalt der Lösungen cerimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2 Extinktionsmoduln von U(IV)-Lösungen bei verschiedenen  $\text{HClO}_4$ -Konzentrationen  
 $\mu = 1,0 \text{ NaClO}_4$ ;  $T = 25,0^\circ\text{C}$

$\text{HClO}_4$ -Konz. (Mol/l)	Wellenlänge (Å)	U(IV)-Konz. (Mol/l)	Extinktion E	Extinktionsmodul $\epsilon$
0,2	6480	$3,240 \cdot 10^{-3}$	0,774	47,8
0,2	10690	$3,240 \cdot 10^{-3}$	0,894	55,8
0,5	6480	$3,240 \cdot 10^{-3}$	0,862	53,2
0,5	10690	$3,240 \cdot 10^{-3}$	0,958	59,1

Analog dazu wurde die Extinktion von reinen Np(IV)-Lösungen in verschiedenen  $\text{HClO}_4$ -Konzentrationen und der Ionenstärke  $\mu = 1,0$  ( $\text{Na, HClO}_4$ ) bei der Wellenlänge 9604 Å in 1,0 cm QS-Küvetten gemessen. Der Np(IV)-Gehalt der Lösungen wurde nach der Röntgenfluoreszenz-methode und nach Oxidation von Np(IV) zu Np(V) spektralphotometrisch aufgrund des 9804 Å Absorptionspeaks des Np(V) ( $\epsilon = 392$ ) bestimmt. Die Extinktionsmoduln für die 9604 Å-Bande von Np(IV) sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

**TABELLE 3** Extinktionsmoduln von Np(IV)-Lösungen bei  
verschiedener  $\text{HClO}_4$ -Konzentration  
 $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$   $T = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

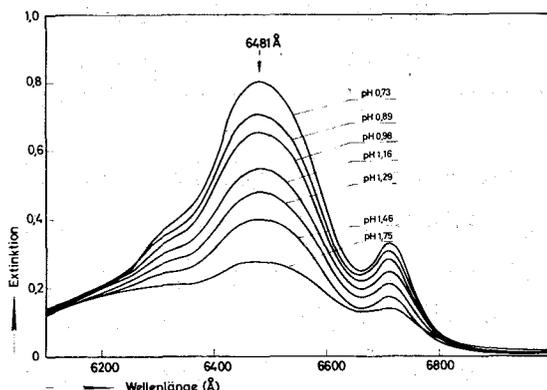
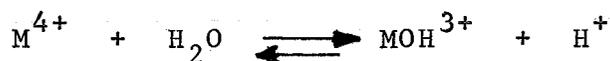
$\text{HClO}_4$ -Konz. (Mol/l)	Wellenlänge (Å)	Np(IV)-Konz. (Mol/l)	Extinktion E	Extinktions- modul ε
1,0	9604	$6,618 \cdot 10^{-3}$	0,920	139
0,6	9604	$6,618 \cdot 10^{-3}$	0,873	132
0,2	9604	$6,618 \cdot 10^{-3}$	0,820	124

GAINAR und SYKES haben für den Extinktionsmodul von Np(IV) in 1,0m  $\text{HClO}_4$  für die 9604 Å-Bande den Wert 141 gefunden (19).

Man sieht aus den Tabellen, daß die Extinktionsmoduln für U(IV)- und Np(IV)-Lösungen mit kleiner werdenden  $\text{HClO}_4$ -Konzentrationen abnehmen. Dies läßt sich mit der zunehmenden Hydrolyse bei steigendem pH-Wert erklären.

## 2.2 Die spektralphotometrische Untersuchung der U(IV) und Np(IV)-Hydrolyse

Das Absorptionsspektrum von U(IV) zeigt mit steigendem pH-Wert eine Abnahme des Peaks bei 6481 Å. Neue Banden oder eine Verschiebung von Banden, wie sie bei der Komplexbildung mit Aminopolykarbonsäuren entstehen, wurden nicht beobachtet (Abbildung 2). Die monomere Hydrolyse verläuft für U(IV) und Np(IV) nach folgendem Reaktionsschema:



**ABBILDUNG 2**

Absorptionsspektren zur Bestimmung der Hydrolysenkonstanten von U(IV)

Die Hydrolysenkonstante läßt sich aus der Extinktionsabnahme der Metallabsorptionsbande mit steigendem pH-Wert nach folgender Gleichung graphisch bestimmen:

$$(2.2-1) \quad \lg \frac{E_0 - E}{E} = \text{pH} + \lg \beta_{\text{Hydr.}}$$

- $E_0$  = Extinktion für das Metallkation  $M^{4+}$
- $E$  = Extinktion nach Zugabe von gesättigter Natronlauge
- $\lg \beta_{\text{Hydr.}}$  = Hydrolysenkonstante (Monomere Hydrolyse)

Obige Beziehung ist die Gleichung einer Geraden mit der Steigung 1 und dem Ordinatenabschnitt  $+\lg \beta_{\text{Hydr.}}$ . Die Meßwerte müssen, wenn monomere Hydrolyse vorliegt, bei derartigem Auftragen eine Gerade geben, womit das Kriterium für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsschemas gegeben ist.

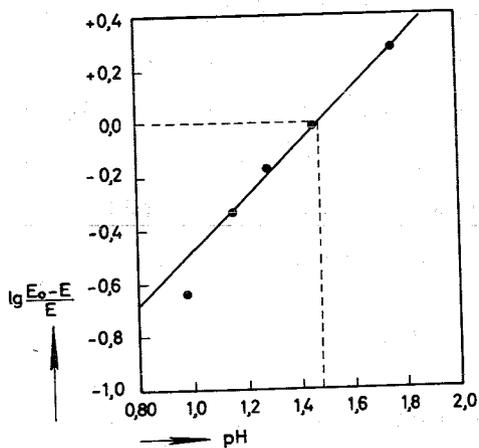


ABBILDUNG 3

Graphische Bestimmung der Hydrolysenkonstante  $\beta_{\text{Hydr.}}$  für U(IV)

$\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$   
 $T = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Aus der Abbildung 3 erhält man für die Hydrolysenkonstante  $\beta_{\text{Hydr.,U(IV)}}$  den Wert  $3,31 \cdot 10^{-2}$  ( $\lg \beta_{\text{Hydr.,U(IV)}} = -1,48$ ). Dieses Ergebnis stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Wert überein (20).

Nach dem gleichen Verfahren wurde auch die Hydrolysenkonstante für Np(IV) bestimmt. Auch hier tritt im Absorptionsspektrum keine neue Bande auf, sondern es ist nur eine Abnahme des 9604 Å-Peaks mit zunehmender Hydrolyse zu beobachten. Für die Hydrolysenkonstante  $\beta_{\text{Hydr.,Np(IV)}}$  wurden die Werte  $1,26 \cdot 10^{-2}$  ( $\lg \beta_{\text{Hydr.,Np(IV)}} = -1,90$ ; 1 cm-Küvette) und  $1,23 \cdot 10^{-2}$  ( $\lg \beta_{\text{Hydr.,Np(IV)}} = -1,91$ ; 0,5 cm-Küvette) gefunden. Der einzige in der Literatur angegebene Wert für die

1. Stufe der Np(IV)-Hydrolyse liegt in der gleichen Größenordnung (21).

Die Meßpunkte (Tabelle 4,5) der Titrationsen für die Np(IV)-Hydrolyse liegen im  $\lg(E_0 - E)/E$ -pH-Diagramm auf einer Geraden mit der Steigung 1. Dieser Befund und die Tatsache, daß die Titrationskurven mit Küvetten verschiedener Schichtdicke die gleiche Hydrolysenkonstante ergeben, bestätigen das angegebene Reaktionsschema für eine monomere Hydrolyse.

### 2.3 Komplexe von Th(IV), U(IV) und Np(IV) mit Pyridinkarbonsäuren

Die Stabilitätskonstanten der Komplexe von Th(IV) mit  $\alpha$ -Picolinsäure (HAPS) und  $\alpha$ -Picolinsäure-N-Oxid (HAPSNO) wurden potentiometrisch nach einer Methode von S. Ahrland (22) bestimmt. Hierzu wurden 25,0 ml einer Th(IV)/NaClO<sub>4</sub>-Lösung sowie 25,0 ml einer reinen NaClO<sub>4</sub>-Lösung mit einer HAPS-Lösung (bzw. HAPSNO-Lösung) gleicher Ionenstärke in 1 ml-Schritten titriert und die pH-Werte beider Lösungen gemessen. Aus der Differenz der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration der Lösungen mit und ohne Th(IV) läßt sich die Ligandenanionenkonzentration L und die Bildungsfunktion  $\bar{n}$  (Anzahl der pro Metallion gebundenen Ligandenmoleküle) berechnen. Die Komplexbildung vierwertiger Actiniden mit einbasigen Pyridinkarbonsäuren verläuft nach dem Schema:



Man kann also aus der Menge der bei der Komplexbildung freiwerdenden H<sup>+</sup>-Ionen auf den Grad der Komplexbildung schließen. Aus Abbildung 4 ist zu sehen, daß bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Th : HAPSNO = 1:6 der Maximalwert von  $\bar{n}$  3,14 beträgt; das heißt, es werden maximal 4 Ligandenmoleküle an das Th-Kation angelagert.

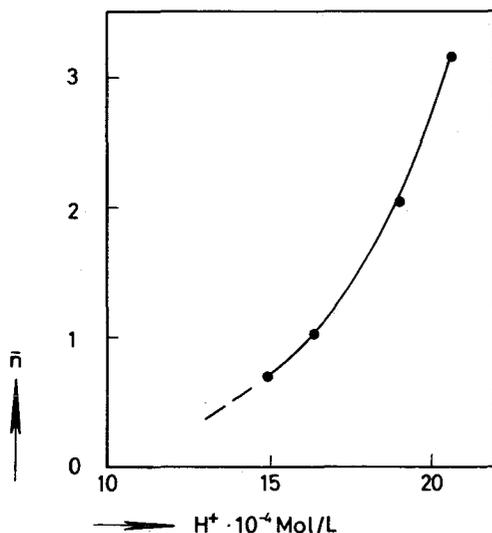


ABBILDUNG 4

Komplexbildungskurve des Systems Th(IV)/ $\alpha$ -Picolinsäure-N-Oxid

Für die Reaktion des Th(IV) mit  $\alpha$ -Picolinsäure (HAPS) wurde als Höchstwert von  $\bar{n}$  4,15 gefunden; es werden hier also die Komplexe  $\text{Th}(\text{APS})^{3+}$  bis  $\text{Th}(\text{APS})_5^-$  gebildet.

Die Stabilitätskonstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  von Th(IV)/HAPS und Th(IV)/HAPSNO wurden graphisch ermittelt. Hierzu wurde die Definitionsgleichung der Bildungsfunktion umgeformt und als Gerade dargestellt.

$$(2.3-1) \quad \bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot L + 2\beta_2 \cdot L^2 + \dots}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \dots}$$

umgeformt in:

$$(2.3-2) \quad \frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}} \cdot \frac{1}{L} = \beta_1 + \beta_2 \cdot L \cdot \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}}$$

Es bedeuten: L die Konzentration der Ligandenanionen und  $\beta_i$  die Stabilitätskonstanten der Verbindung  $\text{ML}_i$ . Die Stabilitätskonstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  werden aus einem Diagramm entnommen, in dem  $\bar{n}/(1 - \bar{n}) \cdot L$  als Ordinate und  $(2 - \bar{n}) \cdot L / (1 - \bar{n})$  als Abszisse aufgetragen ist.  $\beta_1$  läßt sich dann als Ordinatenabschnitt und  $\beta_2$  als Steigung der Geraden ablesen.

Die Meß- und Rechenwerte sind in den Tabellen 6 - 11 aufgeführt. In Abbildung 5 ist die graphische Auswertung der Stabilitätskonstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  für Th(IV)/ $\alpha$ -Picolinsäure bei Ionenstärke  $\mu = 0,1 \text{ NaClO}_4$  dargestellt.

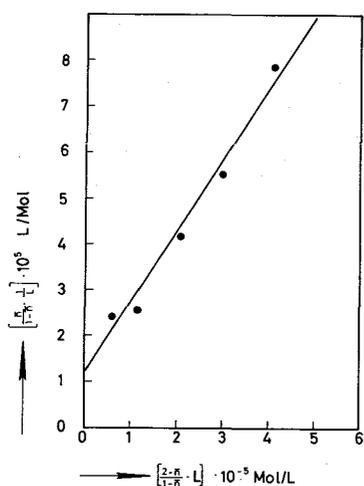


ABBILDUNG 5

Graphische Bestimmung der Stabilitätskonstanten von  $\text{Th}(\text{APS})^{3+}$  und  $\text{Th}(\text{APS})_2^{2+}$   
 $\mu = 0,1 \text{ NaClO}_4 \quad T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Für einen besseren Vergleich mit den Stabilitätskonstanten der U(IV)-Picolinate und Np(IV)-Picolinate, bei denen wegen der hohen Säurekonzentration nur mit Ionenstärken  $\mu = 1,0$  gearbeitet werden konnte, wurden auch die Stabilitätskonstanten für Th(IV)/HAPS bei  $\mu = 1,0$  bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Zur Bestimmung der höheren Stabilitätskonstanten wird die Gleichung für die Bildungsfunktion  $\bar{n}$  wie folgt umgeformt:

$$(2.3-3) \quad \frac{\bar{n}}{L} \cdot FN = \beta_1 + 2\beta_2 \cdot L + 3\beta_3 \cdot L^2 + 4\beta_4 \cdot L^3$$

mit 
$$FN = 1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \beta_3 \cdot L^3 + \beta_4 \cdot L^4$$

Durch graphische Integration von  $\int_{L=0}^L \frac{\bar{n}}{L} \cdot dL$  erhält man die Größe des FN. Wie Gleichung 2.3-3 zeigt, ist die Größe  $\frac{\bar{n}}{L} \cdot FN$  eine Potenzfunktion von L. Trägt man  $\frac{FN-1}{L} = \zeta_1$  als Funktion von L auf, so ist der Grenzwert bei  $L \rightarrow 0$  gleich  $\beta_1$ . Mit diesem Wert berechnet man eine neue Grenzfunktion  $\zeta_2 = \frac{\zeta_1 - \beta_1}{L}$ , deren Auftragung gegen L als Ordinatenabschnitt den Wert von  $\beta_2$  und als Steigung der Grenzwerttangente bei  $L \rightarrow 0$  den Wert von  $\beta_2 = \text{tg}\alpha$  liefert. Man kann diese als "Limiting value"-Methode (23) bezeichnete Methode mit Grenzfunktionen  $\zeta_1$  ganz allgemein zur graphischen Bestimmung von  $\beta$  aus Meßdaten (L,  $\bar{n}$ ) benutzen; sie ist in Abschnitt 4.1 abgeleitet.

In Abbildung 6 ist  $\bar{n}/L$  als Funktion von L aufgetragen. Abbildung 7 zeigt die Ermittlung von  $\beta_2$  und  $\beta_3$ . Durch Anlegen einer Tangente an die Kurve wurde  $\beta_2$  als Ordinatenabschnitt und  $\beta_3$  als Steigung der Geraden abgelesen.

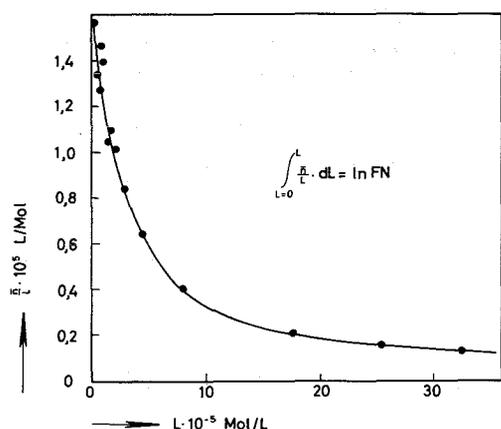


ABBILDUNG 6

$\bar{n}/L$  aufgetragen als Funktion von L zur Ermittlung von N durch graphische Integration für Th(IV)/HAPS bei  $\mu = 0,1$   
 $T = 25,0^\circ\text{C}$

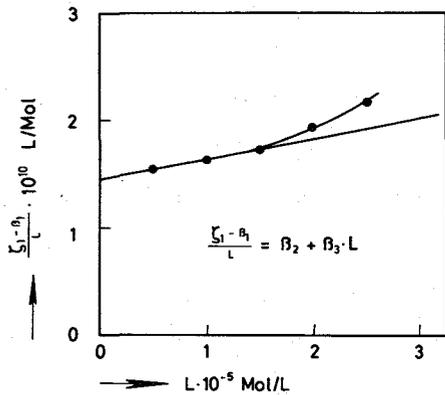


ABBILDUNG 7

$(\zeta_1 - \beta_1)/L$  aufgetragen als Funktion von  $L$  zur Bestimmung von  $\beta_2$  und  $\beta_3$  für Th(IV)/HAPS bei  $\mu^2 = 0,1 \text{ NaClO}_4$

Die potentiometrischen Titrations im System Th(IV)/HAPSNO lieferten keine eindeutigen Ergebnisse. Picolinsäure-N-Oxid ist in Lösung weitgehend dissoziiert (pK-Wert = 3,517), so daß die Differenz von durch Ligandendissoziation und durch Komplexbildung entstehende  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration sehr klein ist. Damit wird die Berechnung der Ligandenkonzentration  $L$  ungenau (vgl. Abschnitt 4, Berechnungsmethoden).

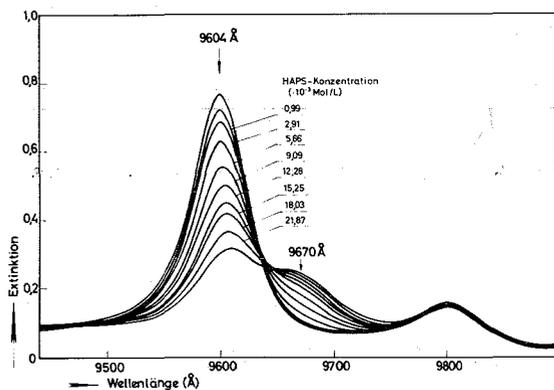


ABBILDUNG 8

Absorptionsspektren einer wäßrigen Lösung von Np(IV) und HAPS

Np(IV)-Konz.:  $6,17 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$   
 $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$ ;  $T = 25,0 \pm 0,2^\circ$

Die Komplexbildung von U(IV)- und Np(IV) mit HAPS und HAPSNO wurde spektralphotometrisch untersucht, da die Komplexbildung schon bei  $\text{pH} < 1$  abläuft und eine genaue Bestimmung der durch Komplexbildung freigesetzten  $\text{H}^+$ -Ionen dann sehr schwierig ist. Das Absorptionsspektrum des Np(IV)-Kations hat ein Maximum bei  $9604 \text{ \AA}$ . Bei Komplexbildung mit HAPS erscheint eine neue Bande bei  $9670 \text{ \AA}$  (Abbildung 8), während für Np(IV)/HAPSNO eine Komplexbande bei  $9663 \text{ \AA}$  entsteht.

Bei der Komplexbildung von U(IV) mit HAPS und HAPSNO ist nur eine geringfügige Verschiebung des Peakmaximums für das U(IV)-Kation bei 6481 Å und eine starke Extinktionsabnahme, aber keine Banden-neubildung, zu erkennen. Die Auswertung der Spektren mit dem Rechenprogramm PHOTO4 ergab, daß bei der Komplexbildung von U(IV) und Np(IV) mit HAPS bzw. HAPSNO jeweils nur die 1:1-Komplexe entstehen, da wegen der starken Hydrolyse von U(IV) und Np(IV) bei pH < 0,7 gearbeitet werden mußte. In diesen sauren Lösungen können sich jedoch die höheren Komplexe nicht bilden. Die berechneten Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

TABELLE 12 Stabilitätskonstanten von Th(IV), U(IV) und Np(IV) mit HAPS und HAPSNO  
 $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$ ; T = 25°C

Ligand	Metall	lg $\beta_1$	lg $\beta_2$	lg $\beta_3$	lg $\beta_4$
HAPS	Th(IV)	5,15*	10,20*	14,45*	18,87*
	Th(IV)	4,83	9,94		
	U(IV)	6,75±0,08			
	Np(IV)	6,50±0,01			
HAPSNO	Th(IV)	≈4,4	≈8,2		
	U(IV)	5,61±0,05			
	Np(IV)	6,42±0,33			

\* $\mu = 0,1 \text{ NaClO}_4$

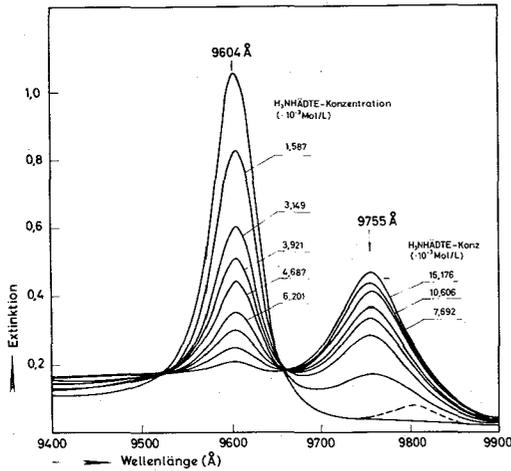
#### 2.4 Komplexe des Np(IV) mit N- $\beta$ -Hydroxyäthyläthylendiamin-N,N',N'-triessigsäure

Am Beispiel der N- $\beta$ -Hydroxyäthyläthylendiamin-N,N',N'-triessigsäure (H<sub>3</sub>NHÄDTE) sollten die verschiedenen Möglichkeiten der Komplexbildung von Aminopolykarbonsäuren mit Np(IV) gezeigt werden.

##### 2.4.1 Normale Komplexe

H<sub>3</sub>NHÄDTE bildet mit Np(IV) bereits in 0,6m HClO<sub>4</sub> (pH = 0,26) einen 1:1-Komplex Np(NHÄDTE)<sup>+</sup>, der sich an einem Absorptionsmaximum bei 9755 Å zu erkennen gibt. Das schrittweise Anwachsen der Normalkomplexbande des Np(NHÄDTE)<sup>+</sup>-Komplexes bei schrittweiser Erhöhung der

$H_3NHADTE$ -Konzentration zeigt Abbildung 9.



**ABBILDUNG 9**

Absorptionsspektren einer Lösung von  $Np(IV)$  und  $H_3NHADTE$  in  $0,6m HClO_4$

$\mu = 1,0 Na, HClO_4; T = 25,0 \pm 0,2^\circ C$

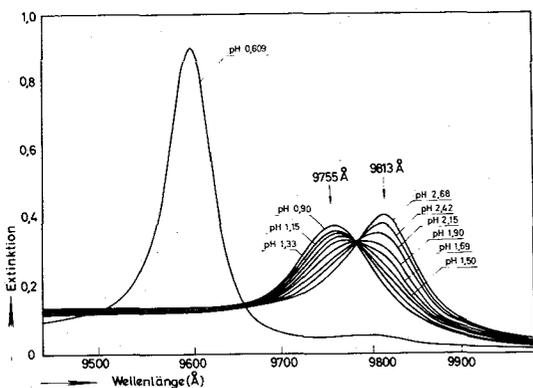
Endkonzentration:

$$|Np(IV)| = 7,38 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$$

$$|H_3NHADTE| = 1,617 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/L}$$

Wird bei einem Überschuß des Liganden ( $H_3L:Np(IV) \approx 2:1$ ) der pH-Wert der Lösung durch Zugabe gesättigter Natronlauge erhöht, so tritt keine neue Absorptionsbande auf, es entsteht hier also kein 1:2-Komplex des  $Np(IV)$  mit  $H_3NHADTE$ . Bei einem pH von 1,15 wird die Lösung infolge Hydrolyse trübe.

Gibt man aber zu einer  $Np(IV)$ -Lösung in  $0,6m HClO_4$  einen großen Überschuß an  $H_3NHADTE$  ( $5 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l} \approx 70$ -facher Überschuß an  $H_3NHADTE$ ) und erhöht nun den pH-Wert der Lösung langsam durch Zufügen von gesättigter Natronlauge, so verschwindet die Absorptionsbande des  $Np(NHADTE)^+$ -Komplexes bei  $9755 \text{ \AA}$  und ein neuer Peak entsteht bei  $9813 \text{ \AA}$  (Abbildung 10).



**ABBILDUNG 10**

Absorptionsspektren einer perchlorsauren Lösung von  $Np(IV)$  und  $H_3NHADTE$

$\mu = 1,0 Na, HClO_4; T = 25,0 \pm 0,2^\circ C$

Endkonzentration:

$$|Np(IV)| = 6,65 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$$

$$|H_3NHADTE| = 4,88 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/L}$$

Die Auswertung der Titration mit dem Rechenprogramm PHOTO4 ergab, daß unter diesen Bedingungen ein 1:2-Komplex entsteht. Nur bei einem großen Überschuß an Ligand ( $H_3L : Np(IV) = 70:1$ ) können daher 2 Moleküle des Liganden angelagert werden, während bei einem Verhältnis von  $H_3L : Np(IV) \leq 2:1$  mit steigendem pH-Wert sich Hydrolyseprodukte bilden.

Die Berechnung der Stabilitätskonstanten lieferte folgende Werte

$$\lg \beta_1 = 20,82 \pm 0,13 \quad \lg \beta_2 = 33,59 \pm 0,09$$

für  $\mu = 1,0$  Na,  $HClO_4$ ; Temperatur =  $25,0 \pm 0,2^\circ C$ .

Theoretisch wäre auch die Bildung des Komplexhydroxids  $Np(NH\ddot{A}DTE)(OH)_x$  bei höherem pH-Wert denkbar. Diese Annahme konnte jedoch durch Berechnungen der Stabilitätskonstante  $\beta_{Np(NH\ddot{A}DTE)(OH)_x}$  mit dem Rechenprogramm PHOTO4 widerlegt werden, wonach die Konstante

$$\lg \beta_{Np(NH\ddot{A}DTE)(OH)_x} \text{ den Wert } -2,05 \text{ hat.}$$

Das ist verglichen mit den Hydrolysekonstanten der Th(IV)- bzw. U(IV)-NH $\ddot{A}$ DTE-Komplexe (5) viel zu hoch. Auch die Tatsache, daß die Maxima der Absorptionsbanden des  $Np(NH\ddot{A}DTE)_2^{2-}$ -Komplexes und der "gemischten" Komplexverbindung  $Np(NH\ddot{A}DTE)(NHIDE)^-$  bei fast der gleichen Wellenlänge ( $9813 \text{ \AA}$  bzw.  $9815 \text{ \AA}$ ) erscheinen, spricht für einen 1:2-Komplex  $Np(NH\ddot{A}DTE)_2^{2-}$ . Weiterhin ist daraus zu schließen, daß das zweite  $NH\ddot{A}DTE^{3-}$ -Molekül nur partiell - in der Art wie ein NHIDE-Molekül<sup>2-</sup> gebunden ist.

#### 2.4.2. Gemischte Komplexe

Gibt man zu einer Lösung, die die Komplexverbindung  $Np(NH\ddot{A}DTE)^+$  enthält und ein Absorptionsmaximum bei  $9755 \text{ \AA}$  hat, N- $\beta$ -Hydroxyäthyliminodiessigsäure ( $H_2NHIDE$ ) und erhöht langsam den pH-Wert durch Zugabe von gesättigter Natronlauge, so erscheint bei  $9815 \text{ \AA}$  ein neuer Peak (Abbildung 11), während der  $9755 \text{ \AA}$ -Peak zurückgeht.

Der  $9815 \text{ \AA}$ -Peak wurde der "gemischten" Komplexverbindung  $Np(NH\ddot{A}DTE)(NHIDE)^-$  zugeordnet, da bei einem analogen Versuch ohne Zusatz von  $H_2NHIDE$  keine derartige Bande erschien. Bei einem pH-Wert von 8,5 verschwand auch die Absorptionsbande bei  $9815 \text{ \AA}$  und eine neue entstand bei  $9921 \text{ \AA}$ . Diese zweite Bandenverschiebung wurde als Komplexhydroxidbildung gedeutet. Es läuft demnach folgende

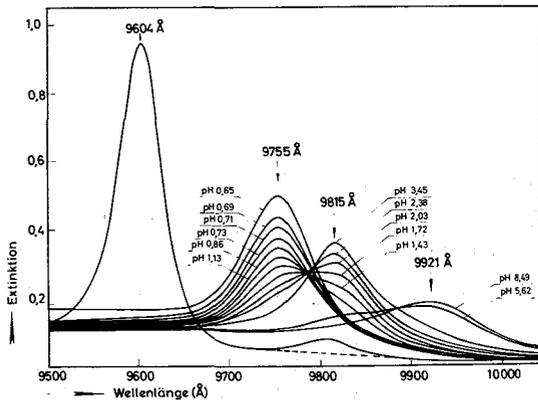


ABBILDUNG 11

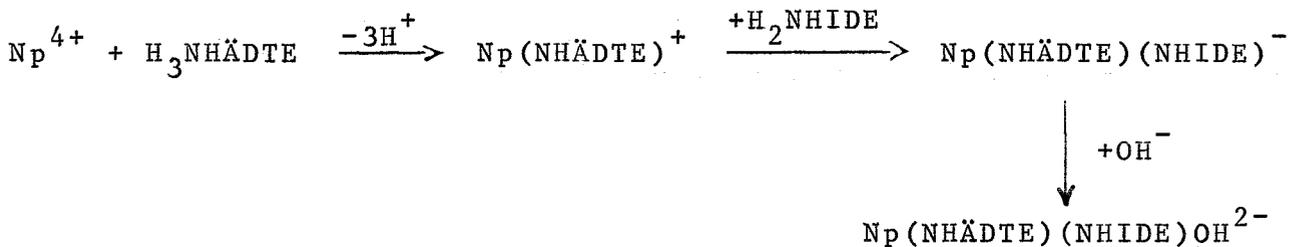
Absorptionsspektren einer Lösung von Np(IV), H<sub>3</sub>NHÄDTE und H<sub>2</sub>NHIDE

$\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4; T = 25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$

Konzentrationen:

| Np(IV) | =  $7,63 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$   
 | H<sub>3</sub>NHÄDTE | =  $3,60 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/L}$   
 | H<sub>2</sub>NHIDE | =  $5,40 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/L}$

Komplexreaktionskette ab:



## 2.5 Komplexe des Np(IV) mit 4-, 6- und 8-zähligen Amino-polykarbonsäuren

### 2.5.1 Komplexe der N-β-Hydroxyäthyliminodiessigsäure und Nitriлотriessigsäure

Die N-β-Hydroxyäthyliminodiessigsäure (H<sub>2</sub>NHIDE) besitzt als koordinationsfähige Gruppen zwei Karboxyle, einen Aminstickstoff und eine OH-Gruppe. Es sind also 1:1- und 1:2-Komplexverbindungen mit Np(IV) zu erwarten. Die Komplexreaktion läuft bereits in 0,8m HClO<sub>4</sub> (pH < 0,1) ab. Bei einem pH-Wert von 0,57 ist die 1:1-Komplexverbindung Np(NHIDE)<sup>2+</sup> vollständig gebildet. Das Absorptionsmaximum liegt bei 9722 Å. Wird der pH-Wert durch Zugabe gesättigter Natronlauge weiter bis pH = 1,31 erhöht, so entsteht die Absorptionsbande der 1:2-Kom-

plexverbindung  $\text{Np}(\text{NHIDE})_2$  mit einem Maximum bei  $9827 \text{ \AA}$  (Abbildung 12).

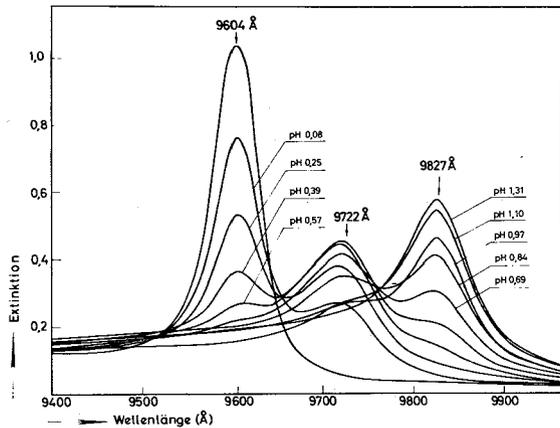


ABBILDUNG 12

Absorptionsspektren einer perchlorsauren Lösung von  $\text{Np}(\text{IV})$  und  $\text{H}_2\text{NHIDE}$

$\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$ ;  $T = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Konzentrationen:

$$|\text{Np}(\text{IV})| = 7,75 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$$

$$|\text{H}_2\text{NHIDE}| = 2,02 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/L}$$

Die berechneten Stabilitätskonstanten betragen

$$\lg \beta_1 = 12,97 \pm 0,04 \quad \lg \beta_2 = 23,72 \pm 0,10$$

$\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$ ; Temperatur =  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Wegen der geringen Löslichkeit der Nitrilotriessigsäure ( $\text{H}_3\text{NTE}$ ) wurde ihre Reaktion mit  $\text{Np}(\text{IV})$  in  $5,0 \text{ cm}$ -Küvetten untersucht.  $\text{H}_3\text{NTE}$  besitzt vier verfügbare Koordinationsstellen, sie bildet mit dem  $\text{Np}(\text{IV})$ -Kation 1:1- und 1:2-Komplexverbindungen des Typs  $\text{Np}(\text{NTE})^+$  und  $\text{Np}(\text{NTE})_2^{2-}$ , die bei  $9726 \text{ \AA}$  bzw.  $9803 \text{ \AA}$  ein Absorptionsmaximum haben. Die Komplexbildung beginnt bereits bei einem pH-Wert  $< 0,0$ . Die 1:1-Komplexbildung erfolgt in dem untersuchten pH-Bereich von  $0,0$  bis  $0,3$ , während die Bande für den 1:2-Komplex bei  $\text{pH} = 1,0$  am stärksten ausgeprägt ist (Abbildung 13).

Oberhalb  $\text{pH} = 1,0$  wurde die Lösung infolge Hydrolyse trübe und die Titration mußte abgebrochen werden. Die berechneten Werte der Stabilitätskonstanten sind:

$$\lg \beta_1 = 17,28 \pm 0,02 \quad \lg \beta_2 = 32,06 \pm 0,07$$

$\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$ ; Temperatur =  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ .

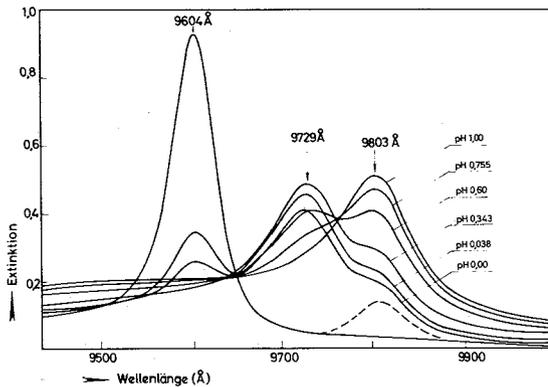
ABBILDUNG 13

Absorptionsspektren einer perchlorsauren Lösung von Np(IV) und H<sub>3</sub>NTE

Endkonzentrationen:

$$|Np(IV)| = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$$

$$|H_3NTE| = 3,69 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$$



2.5.2. Komplexe der Äthylendiamintetraessigsäure und Diäthylentriaminpentaessigsäure

Auch das System Np(IV)/H<sub>4</sub>ÄDTE mußte wegen der geringen Löslichkeit der Äthylendiamintetraessigsäure (H<sub>4</sub>ÄDTE) in 5 cm-Küvetten untersucht werden. Die Löslichkeit der H<sub>4</sub>ÄDTE beträgt in 0,91 m HClO<sub>4</sub> (pH ≈ 0,0) nur 1,7 · 10<sup>-2</sup> Mol/l (24). Um eine vollständige Komplexbildung zu erreichen, ist ein Ligandenüberschuß erforderlich.

Es entsteht nur die 1:1-Komplexverbindung des Np(IV) mit H<sub>4</sub>ÄDTE, deren Absorptionsmaximum bei 9769 Å liegt. Die Komplexbildung erfolgt in dem pH-Bereich < 0,0 bis 0,3 (Abbildung 14).

Die Stabilitätskonstante der 1:1-Komplexverbindung wurde mit dem Rechenprogramm PHOT04/3 auf der IBM 360/65 berechnet. Ihr Wert lg β<sub>1</sub> = 24,55 ± 0,03 (μ = 1,0; T = 25,0 ± 0,2 °C) stimmt gut mit einer in der Literatur vorhandenen Angabe überein (1).

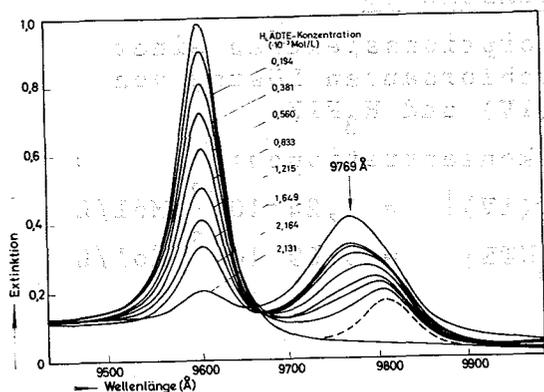


ABBILDUNG 14

Absorptionsspektren von Np(IV) und  $H_4\text{ÄDTE}$  in 1 molarer  $HClO_4$

Endkonzentrationen:

$$|Np(IV)| = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$|H_4\text{ÄDTE}| = 2,164 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$



Auch die Diäthylentriaminpentaessigsäure ( $H_5\text{DTPE}$ ) bildet mit Np(IV) nur die 1:1-Komplexverbindung  $Np(DTPE)^-$ , die ein breites Absorptionsmaximum bei  $9841 \text{ \AA}$  besitzt (Abbildung 15).

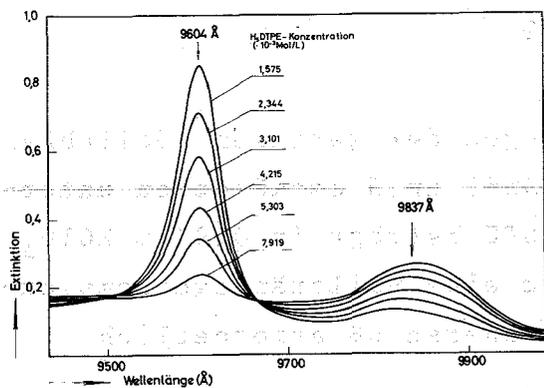


ABBILDUNG 15

Absorptionsspektren von Np(IV) und  $H_5\text{DTPE}$  in 1 molarer  $HClO_4$

Endkonzentrationen:

$$|Np(IV)| = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$|H_5\text{DTPE}| = 7,92 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

Die 1:1-Komplexverbindung ist bereits bei einem pH-Wert von 0,08 vollständig gebildet. Bei Zugabe von gesättigter Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 0,44 fällt  $H_5\text{DTPE}$  als weißer Niederschlag aus der Lösung aus. Die Stabilitätskonstante für die 1:1-Komplexverbindung beträgt  $\lg \beta_1 = 30,33 \pm 0,12$ .



charakteristik", d.h. der Stabilitätswachstums pro Koordinationsstelle beträgt  $\Delta \lg \beta = 4$ .

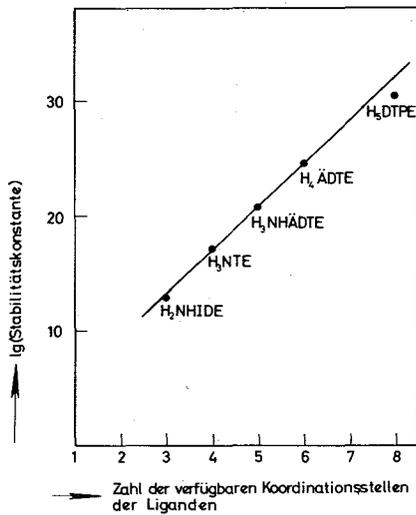


ABBILDUNG 17

Zusammenhang zwischen Stabilitätskonstanten und Zahl der verfügbaren Koordinationsstellen des Liganden für Np(IV)-Aminopolykarbonate

$$\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$$

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

Der Punkt für die H<sub>5</sub>DTPE liegt nicht genau auf der Geraden, das wird darauf zurückgeführt, daß die ersten Protonierungskonstanten der H<sub>5</sub>DTPE nicht bekannt sind, wodurch der berechnete Wert von  $\lg \beta$  zu niedrig sein kann. Eine ähnliche Abhängigkeit war bereits für Th(IV)-Aminopolykarbonate gefunden worden.

Normale und gemischte Komplexe, die bei Np(IV) mit H<sub>3</sub>NHÄDTE festgestellt wurden, sind auch für Th(IV) bekannt.

Die Absorptionsspektren für die Komplexbildung des Np(IV) mit Aminopolykarbonsäuren zeigen eine größer werdende Verschiebung " $\Delta X$ " (Å) zwischen dem Peak des nicht komplex gebundenen Np(IV)-Kations und der für die Komplexverbindung entstandenen Absorptionsbande. Die Verschiebung wächst mit der Zahl der verfügbaren Donatoratome des eingesetzten Komplexbildners. So ist  $\Delta X$  für den Np(NHIDE)<sup>2+</sup>-Komplex 118 Å, für die Np(DTPE)<sup>-</sup>-Komplexverbindung jedoch 237 Å, wie aus Tabelle 24 zu ersehen ist.

Trägt man die Verschiebung der Wellenlänge  $\Delta X$  gegen die Zahl der verfügbaren Donatoratome des Liganden auf, so liegen die Meßpunkte auf einer Geraden (Abbildung 18). Die Verschiebung  $\Delta X$  pro verfügbarem Donatoratom des Komplexbildners beträgt 16 Å. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde in der Literatur für Am(III)-Aminopolykarbonate beschrieben (33). Jedoch beträgt hier die Wellenlängenverschiebung " $\Delta X$ " pro verfügbarer Ligandenkoordinationsstelle nur 6 Å.

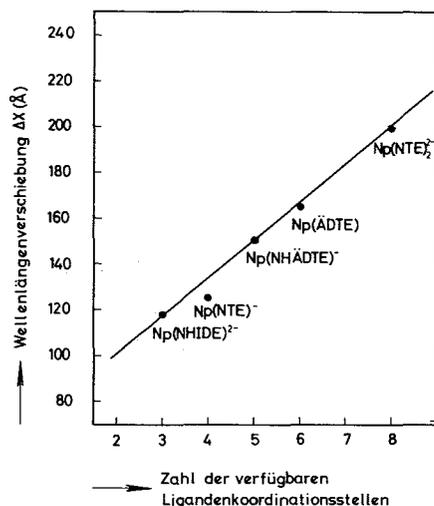


ABBILDUNG 18

Die Wellenlängenverschiebung bei Np(IV)-Aminopolykarbonaten aufgetragen gegen die Zahl der verfügbaren Koordinationsstellen des Liganden

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

TABELLE 24 Spektralphotometrische Daten für die Komplexbildung des Np(IV) mit Pyridin- und Aminopolykarbonsäuren  
 $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$  Temperatur = 25,0°C

Komplexverbindung	Extinktionsmodul $\epsilon_{ML}$	Verschiebung $\Delta X (\text{Å})$	Halbwertsbreite $(\text{Å})$
Np(APS) <sup>3+</sup>	96,62±1,34	66	-
Np(APSNO) <sup>3+</sup>	59,83±3,51	59	200
Np(NHIDE) <sup>2+</sup>	109,91±6,58	118	110
Np(NHIDE) <sub>2</sub>	89,53±3,39	223	88
Np(NTE) <sup>+</sup>	81,66±1,39	125	92,5
Np(NTE) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	68,52±1,93	199	103
Np(NHÄDTE) <sup>+</sup>	64,22±0,95	151	82
Np(NHÄDTE) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	57,61±1,14	209	94
Np(NHÄDTE)(NHIDE) <sup>-</sup>	54,36±1,31	211	83,5
Np(ÄDTE)	80,38±1,30	165	108
Np(DTPE) <sup>-</sup>	36,11±0,56	233	134

4.0 BERECHNUNGSMETHODEN

4.1 Berechnung der Stabilitätskonstanten aus potentiometrischen Messungen

Die Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplextypen  $ML_N$  lassen sich aus  $\bar{n}$ , das ist die Zahl der pro Metallion gebundenen Ligandenmoleküle, berechnen. Die Größe  $\bar{n}$  kann durch die Konzentration der einzelnen Komplexe in der Lösung ausgedrückt werden:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i \cdot ML_i}{|M| + \sum_{i=1}^N ML_i} = \frac{\beta_1 \cdot L + 2\beta_2 \cdot L^2 + 3\beta_3 \cdot L^3 + \dots}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \beta_3 \cdot L^3 + \dots}$$

mit  $\beta_1 = \frac{ML}{M \cdot L}$      $\beta_2 = \frac{ML_2}{M \cdot L^2}$     .....     $\beta_i = \frac{ML_i}{M \cdot L^i}$

Es bedeuten:  $ML_i$  die Konzentration der einkernigen Komplexverbindung, L die Konzentration des freien, dissoziierten, nicht komplex gebundenen Liganden, M die Konzentration des Metallkations und  $\beta_i$  die Bruttobildungskonstante (Stabilitätskonstante) der Komplexverbindung  $ML_i$ . Der höchste gebildete Komplex ist  $ML_N$ .

Die freie Ligandenkonzentration wird bei der potentiometrischen Titration aus der bei der Komplexbildung freiwerdenden  $H^+$ -Ionenkonzentration ermittelt. Zunächst kann die entstandene  $H^+$ -Ionenkonzentration mit In NaOH durch Aufnahme einer Neutralisationskurve bestimmt werden. Aus der zugegebenen Menge Natronlauge (Na), der Gesamt-Ligandenkonzentration  $HL_0$ , den Dissoziationskonstanten  $K_1, K_2$  der zur Komplexbildung verwendeten Säure (Bsp. HAPS), der gemessenen  $H^+$ -Ionenkonzentration und der Gesamtkonzentration an Metall  $M_0$  wird dann L und  $\bar{n}$  berechnet. Die im folgenden angegebenen Gleichungen wurden der Literatur entnommen (25).

$$L = \frac{(HL_0 - Na - H) \cdot K_1 \cdot K_2}{2H^2 + K_1 \cdot H}$$

$$\bar{n} = \frac{Na + H - (HL_0 - Na - H) K_1 \cdot K_2 \cdot H^2}{M_0 (2H^2 + K_1 \cdot H)}$$

Ein anderer Weg zur Bestimmung der durch Komplexbildung freigesetzten  $H^+$ -Ionenkonzentration wurde von S. AHLAND angegeben (22). Zu diesem Zweck wird die  $H^+$ -Ionenkonzentration von Komplexlösungen (Metall + Komplexbildner) mit und ohne Metall gemessen. Daraus ist die freie Ligandenkonzentration  $L$  und die Bildungsfunktion  $\bar{n}$  nach folgenden Formeln zu berechnen (26):

$$L = \frac{H^{*2} (HL_0 - H)}{H \cdot (HL_0 - H^*)} \quad \bar{n} = \frac{H - L}{M_0}$$

- $H^*$  :  $H^+$ -Ionenkonzentration der Lösung ohne Metall (Mol/L)
- $H$  :  $H^+$ -Ionenkonzentration der Lösung mit Metall (Mol/L)
- $HL_0$  : Gesamtkonzentration des Liganden
- $M_0$  : Gesamtkonzentration an Metall

Graphische Bestimmung der Stabilitätskonstanten.

Die Gleichung für die Bildungsfunktion  $\bar{n}$  wird durch  $L$  dividiert:

$$\frac{\bar{n}}{L} = \frac{\beta_1 + 2\beta_2 \cdot L + 3\beta_3 \cdot L^2 + \dots}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \beta_3 \cdot L^3 + \dots} = \frac{\sum_{i=1}^N i \cdot \beta_i \cdot L^{i-1}}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot L^i}$$

Man sieht, daß der Zähler dieser Gleichung (FZ =  $\beta_1 + 2\beta_2 \cdot L + \dots$ ) die 1. Ableitung des Nenners (FN =  $1 + \beta_1 \cdot L + \dots$ ) nach  $L$  darstellt.

$$\frac{\bar{n}}{L} = \frac{dFN/dL}{FN} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\bar{n}}{L} \cdot dL = \frac{dFN}{FN}$$

Integration ergibt :  $\int_{L=0}^L \frac{\bar{n}}{L} dL = \int_1^{FN} \frac{1}{FN} \cdot dFN$

bzw.  $\int_{L=0}^L \frac{\bar{n}}{L} \cdot dL = \ln FN$

Graphische Integration dieser Gleichung liefert den Wert für FN.

Aus FN kann dann durch Umformen  $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_n$  graphisch bestimmt werden.

$$FN = 1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \dots + \beta_n \cdot L^n$$

$$\frac{FN - 1}{L} = \zeta_1 = \beta_1 + \beta_2 \cdot L + \dots$$

Diese Gleichung hat die Form einer Geradengleichung für die Konstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$ . Trägt man also  $FN-1/L$  als Funktion von L auf, so stellt der Ordinatenabschnitt der Geraden  $\beta_1$  und die Steigung der Geraden  $\beta_2$  dar. Durch weiteres Umformen obiger Gleichung kann auch  $\beta_3, \beta_4$  etc. graphisch bestimmt werden.

Bsp. 
$$\frac{\zeta_1 - \beta_1}{L} = \zeta_2 = \beta_2 + \beta_3 \cdot L + \dots$$

$$\frac{\zeta_2 - \beta_2}{L} = \zeta_3 = \beta_3 + \beta_4 \cdot L + \dots$$

Diese Methode zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten wurde erstmals von S. FRONAEUS in der Literatur angegeben (27).

#### 4.2 Berechnung der Stabilitätskonstanten aus spektral-photometrischen Messungen

Zwischen den Stabilitätskonstanten ( $\beta_1, \dots \beta_n$ ) und der Extinktion E einer Lösung besteht folgender Zusammenhang (28):

$$E(\lambda) = M_0 \frac{\epsilon_M + \epsilon_1 \cdot \beta_1 \cdot L + \epsilon_2 \cdot \beta_2 \cdot L^2 + \dots + \epsilon_N \cdot \beta_N \cdot L^N}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \dots + \beta_N \cdot L^N}$$

$\epsilon_M, \epsilon_1, \epsilon_2 \dots \epsilon_N$  sind die molaren Extinktionsmoduln für M, ML,  $ML_2 \dots ML_N$ .

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten  $\beta_1, \dots \beta_n$  sind bekannt:

$M_0$  = Einwaagekonzentration des Metalls

$E_\lambda$  = Extinktion bei der Wellenlänge  $\lambda$

$\epsilon_M$  = Extinktionsmodul für das nicht komplex gebundene Metallkation

$L_0$  = Einwaagekonzentration des Liganden

Die Konzentration des Ligandenanions L wird aus der  $H^+$ -Ionenkonzentration der Lösung, den Dissoziationskonstanten des eingesetzten Komplexbildners, der Einwaagekonzentration des Liganden  $L_0$ , unter Berücksichtigung des Verbrauchs des Liganden durch die Komplexreaktion, berechnet.

Die angegebene Gleichung ist nur gültig, wenn nur das Metallion und die gebildeten Komplexe im untersuchten Spektralbereich zur Absorption beitragen; d.h., wenn  $E_\lambda = \epsilon_M \cdot M + \epsilon_1 \cdot ML + \epsilon_2 \cdot ML_2 + \dots + \epsilon_N \cdot ML_N$ .

Die spektralphotometrischen Titrationsen wurden mit dem Rechenprogramm PHOTO4 auf der IBM 7074 bzw. IBM 360/65 ausgewertet. Das Rechenprogramm ermittelt diejenigen Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln der einzelnen Komplexverbindungen, die eine passend definierte Fehlerquadratsumme U zu einem Minimum machen (Gaußsche Fehlerquadratmethode) (28).

#### 4.3 Berechnung der Hydrolysenkonstante

Für die monomere U(IV)- und Np(IV)-Hydrolyse nach dem Reaktionsschema



gilt folgende Definitionsgleichung für die Hydrolysenkonstante  $\beta_{Hydr.}$ .

$$\beta_{Hydr.} = \frac{|MOH^{3+}| |H^+|}{|M^{4+}|}$$

Mit den Gleichungen für die Gesamttextinktion E und die Gesamtmetallkonzentration  $M_0$

$$E = \epsilon_M \cdot M \quad (\text{da } \epsilon_{MOH} \approx 0)$$

$$M_0 = M + MOH \quad \text{bzw.} \quad MOH = M_0 - M$$

gelangt man zu

$$\frac{E_0 - E}{E} = \frac{\beta_{Hydr.}}{|H^+|}$$

bzw. nach Logarithmieren

$$\lg \left( \frac{E_0 - E}{E} \right) = \lg \beta_{Hydr.} + pH$$

$E_0$  = Extinktion des freien, nicht komplex gebundenen Metallkations

Trägt man  $\lg(E_0 - E)/E$  als Funktion des pH-Wertes der Lösung auf, so gilt für  $\lg(E_0 - E)/E = 0$ ,  $\lg \beta_{Hydr.}$  ist gleich  $-pH$ .

## 5. EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 Herstellung von U(IV)- und Np(IV)-Lösungen

U(IV)- und Np(IV)-Lösungen werden durch Luftsauerstoff langsam zu U(VI)- bzw. Np(V)- oxidiert.

Eine perchlorsaure U(IV)-Stammlösung wurde deshalb jeweils vor Beginn der photometrischen Titration durch Reduktion einer Uranylnitratlösung ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $1,6 \cdot 10^{-2}$  Mol/L in 1m  $\text{HClO}_4$ ) mittels  $\text{H}_2/\text{Pt}$  in einem Reduktionsgefäß (Abbildung 19) hergestellt. Das  $\text{H}_2$ -Gas wurde vor dem Einleiten in die Uranylnitratlösung mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf gesättigt.

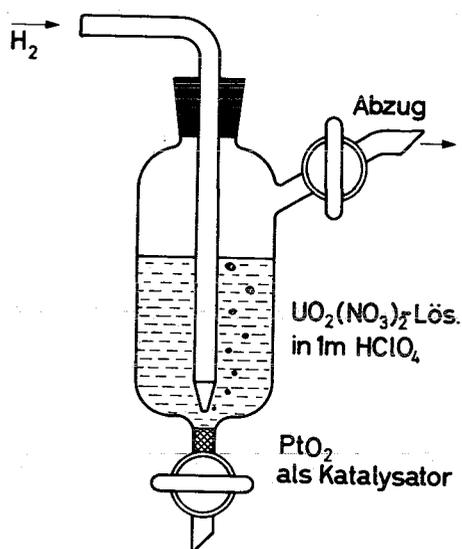


ABBILDUNG 19

Reduktionsgefäß zur U(IV)-Darstellung

Nach etwa einstündigem Einleiten war die Farbe der Lösung von hellgelb nach grün umgeschlagen. Nun wurde das Redoxpotential der U(IV)-Lösung gemessen, um festzustellen, ob die Reduktion von U(VI) zu U(IV) vollständig abgelaufen war. Bei einem Redoxpotential kleiner -100 mV, wurde solange Luft in die U(IV)-Lösung eingeleitet (Oxidation von U(III) zu U(IV) durch Luftsauerstoff), bis das Redoxpotential von -100 mV erreicht war.

Eine Np(IV)-Lösung wurde folgendermaßen hergestellt: Zunächst wurde  $\text{NpO}_2$  (Np-237) in 70%-iger  $\text{HClO}_4$  durch Erwärmen gelöst und die Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}$  Bidest. auf 1m  $\text{HClO}_4$  verdünnt. Die Lösung war rosa gefärbt, das Neptunium lag als  $\text{NpO}_2^{2+}$  vor. Die Reduktion der Np(VI)-Lösung erfolgte nun, analog zur U(IV)-Herstellung, im Reduktionsgefäß im  $\text{H}_2$ -Strom unter Zusatz von  $\text{PtO}_2$  als Katalysator. Die Reduktion verlief vom Np(VI) (rosa gefärbte Lösung) über Np(V) (dunkelgrüne Lösung) und Np(IV) (gelbgrüne Lösung) zum Np(III) (violett

gefärbte Lösung). Nun wurde die Lösung mit Luft oxidiert. Um eine reine Np(IV)-Lösung zu erhalten, wurde der Verlauf der Oxidation potentiometrisch mit einer Platin-Kalomel-Einstabkette und spektral-photometrisch verfolgt (Abbildung 20).

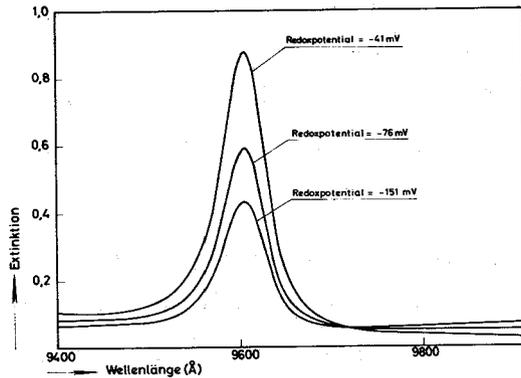


ABBILDUNG 20

Luftoxidation einer Np(III)/Np(IV)-haltigen perchlorsauren Lösung

$\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4; T = 25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$

Man erkennt aus Abbildung 20, daß der Peak des Np(IV) bei 9604 Å und damit die Np(IV)-Konzentration durch Einleiten von Luft ansteigen.

Bei einem Redoxpotential von -41 mV und einer Extinktion  $E_{\text{Np(IV)}, 9604} = 0,880$  ist im Spektrum noch keine Bande bei der Wellenlänge von 9800 Å, dem Absorptionsmaximum des Np(V) zu bemerken. Die Oxidation von Np(III) zu Np(IV) ist beendet; bei weiterem Lufteinleiten bildet sich fünfwertiges Neptunium. Die Konzentration der Np(VI)-Stammlösung betrug etwa  $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/L}$  in  $1 \text{ m HClO}_4$ . Für die spektralphotometrischen Titrationen in 1 cm-Küvetten wurde mit verdünnter Perchlorsäure eine  $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ molare}$  Np(IV)-Lösung hergestellt. Alle Arbeiten mit Np-237 wurden aus Sicherheitsgründen in Glove-Boxen ausgeführt. Die Np(IV)-Lösungen wurden unter Argon aufbewahrt und gehandhabt.

## 5.2 Komplexbildner und Reagenzien

P.A.-Substanzen von MERCK oder FLUKA wurden ohne weitere Reinigung verwendet.  $\alpha$ -Picolinsäure wurde im Vakuum bei  $140^\circ \text{C}$  sublimiert und anschließend aus Benzol umkristallisiert. Picolinsäure-N-Oxid und  $\beta$ -N-Hydroxyiminodiessigsäure wurden aus heißem Wasser umkristallisiert. Der Reinheitsgrad wurde durch potentiometrische Bestimmung des Äquivalentgewichtes geprüft. Als Thorium-Verbindung wurde  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p.a. von MERCK verwendet.

### 5.3 Analytische Methoden zur Metallbestimmung

Der Metallgehalt der untersuchten Lösung muß bei spektralphotometrischen komplexchemischen Messungen sehr genau bekannt sein, da man aus der Differenz von gemessener und aus dem Metallgehalt berechneter Extinktion auf den Grad der Komplexbildung schließt. Thorium wurde gravimetrisch als  $\text{ThO}_2$  und komplexometrisch mit 0,05m Titriplex-(III)-Lösung unter Verwendung von Brenzcatechinviolett als Indikator bestimmt. Beide Methoden lieferten übereinstimmende Ergebnisse (29,30).

Die Konzentration von Uran(IV)-Lösungen wurde durch potentiometrische Titration mit Hilfe einer 0,01m Cer(IV)-Sulfatlösung bestimmt, die mit Natriumoxalat als Ur-titersubstanz eingestellt worden war (31). Die Uranyl-salzlösung wurde im JONES-Reduktor reduziert und anschließend potentiometrisch unter Verwendung einer Platin-Kalomel-Einstabkette titriert (Abbildung 21).

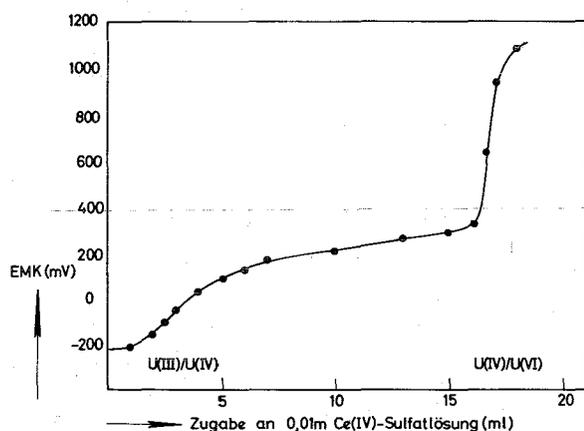


ABBILDUNG 21

Potentiometrische Titration einer U(III)/U(IV)-haltigen Lösung mit 0,01m Ce(IV)-Sulfatlösung

Temperatur = 28,7°C

Man erkennt in der Abbildung deutlich die Potentialsprünge von U(III)/U(IV) und U(IV)/U(VI) bei -100 mV bzw. +630 mV (für 1 molare  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Nach Bestimmung des Extinktionsmoduls  $\epsilon_{\text{U(IV)}}$ , 6480 wurde die U(IV)-Konzentration spektralphotometrisch mit dem CARY 14 Recording Spectrophotometer (Slit Control = 25) bestimmt.

Auch der Gehalt von Np(IV)-Lösungen wurde spektralphotometrisch bestimmt. Der Extinktionsmodul  $\epsilon_{\text{Np(IV)}}$ , 9604 wurde, wie bereits erwähnt, spektralphotometrisch nach Oxidation zu Np(V) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\epsilon_{\text{Np(V)}}$ , 9804 = 392) und aus Röntgenfluoreszenzmessungen ermittelt.

#### 5.4 Meßeinrichtungen und pH-Bestimmung

Die potentiometrischen Messungen wurden in thermostatisierten, mit Magnetrührern versehenen Titrationsgefäßen bei 25°C durchgeführt. Für die Titrationsen mit  $\text{In NaOH}$  wurde eine automatische Mikrobürette (METROHM) benutzt. Der pH-Wert der Lösungen wurde mit einem BECKMAN-Research-pH-Meter und einer SCHOTT-Einstabkette (Glas-Kalomel-Elektrode) bestimmt. Die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration von Lösungen mit  $\mu = 1,0$   $\text{Na, HClO}_4$  für den pH-Bereich von 1,00 - 7,00 wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$-\lg|\text{H}^+| = \text{pH}_{\text{Puffer}} + \frac{\text{mV}_{\text{Puffer}}}{S} - \frac{\text{mV}_{\text{Lösung}}}{S} + 0,16$$

Zur Eichung und zur Bestimmung der Elektrodensteigung "S" wurden Phosphatpuffer (pH = 6,865) und HCl/KCl-Puffer (pH = 2,098) verwendet. Der Faktor +0,16 war als Korrekturfaktor für Lösungen mit der Ionenstärke  $\mu = 1,0$   $\text{Na, HClO}_4$  experimentell bestimmt worden (32). Für den pH-Bereich 0,0 bis 1,0 bei der Ionenstärke  $\mu = 1,0$   $\text{Na, HClO}_4$  wurde eine Eichkurve aufgenommen, da obige Gleichung zur pH-Bestimmung mit der SCHOTT-Einstabkette nur im pH-Bereich 1,0 bis 7,0 gültig ist (Abbildung 22).

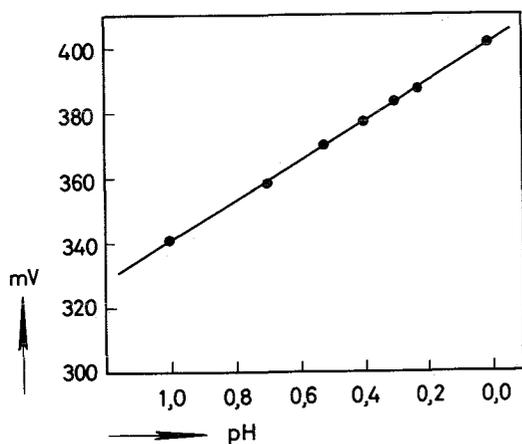


ABBILDUNG 22

Eichkurve für SCHOTT-Einstabkette im pH-Bereich 0,0 bis 1,0

$\mu = 1,0$   $\text{Na, HClO}_4$

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit einem CARY-Recording-Spectrophotometer (Modell 14, mit thermostatisierbarem Küvettenraum). Die spektralphotometrischen Titrationsen wurden in thermostatisierten mit Magnetrührern versehenen Gefäßen ausgeführt. Der pH-Wert der Lösungen wurde durch Zugabe gesättigter Natronlauge verändert. Im pH-Bereich kleiner 1,0 mußte die Volumenvergrößerung der Meßlö-

sung infolge der Zugabe gesättigter NaOH berücksichtigt werden. Abbildung 23 zeigt eine Eichkurve für die Volumenkorrektur bei Zugabe von gesättigter NaOH für den pH-Bereich von 0,0 bis 1,0 (entsprechend 400 bis 310 mV).

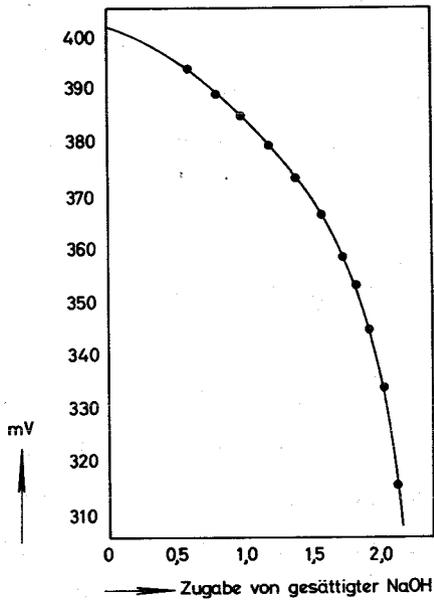


ABBILDUNG 23

Eichkurve zur Volumenkorrektur bei Zugabe von gesättigter NaOH zu 25 ml 1m HClO<sub>4</sub>

6. TABELLEN

TABELLE 4 Spektralphotometrische Titration einer U(IV)-Lösung mit gesättigter Natronlauge

U(IV)-Konzentration :  $3,35 \cdot 10^{-3}$  Mol/L  
 Ionenstärke  $\mu = 1,0$  Na,HC10<sub>4</sub> (0,2m HC10<sub>4</sub>)  
 Volumen : 25,0 ml Temperatur : 25,0±0,2°C  
 Vergleichslösung : 0,2m HC10<sub>4</sub>/0,8m NaClO<sub>4</sub> (5 cm-Küvette)

pH	Extinktion 6481 Å	$\lg \frac{E_0 - E}{E}$
0,730	0,801	-
0,896	0,705	-0,8658
0,987	0,652	-0,6411
1,163	0,548	-0,3356
1,294	0,482	-0,1793
1,462	0,409	-0,0184
1,765	0,278	+0,2745
2,642	Niederschlag von U(OH) <sub>4</sub>	

TABELLE 5 Potentiometrische Titration von Th(IV)/HAPS in Ansätzen

Ionenstärke  $\mu = 0,1$  NaClO<sub>4</sub> Temperatur = 25,0±0,2°C  
 Elektroden : SCHOTT-Einstabkette Volumen = 25,0 ml

Th(IV)-Konz. · 10 <sup>-5</sup> Mol/L	HAPS-Konz. · 10 <sup>-5</sup> Mol/L	mV	H-Konz. · 10 <sup>-5</sup> Mol/L	L · 10 <sup>-5</sup> Mol/L	$\bar{n}$	$\bar{n}/L$ · 10 <sup>5</sup> L/Mol
285,7	114,3	205,1	93,0	0,151	0,325	2,156
266,0	133,0	206,3	98,7	0,226	0,354	1,562
222,2	177,7	209,8	111,7	0,387	0,501	1,294
200,0	200,0	210,9	118,0	0,451	0,561	1,244
181,8	218,0	212,4	123,5	0,501	0,676	1,347
160,0	240,0	213,0	128,1	0,571	0,759	1,330
153,8	246,1	213,3	128,0	0,603	0,826	1,371
133,0	266,0	213,5	129,0	0,693	0,962	1,387

TABELLE 6 Spektralphotometrische Titration einer Np(IV)-Lösung mit gesättigter Natronlauge

Np(IV)-Konzentration :  $7,48 \cdot 10^{-3}$  Mol/L  
 Ionenstärke  $\mu = 1,0$  Na, HClO<sub>4</sub> (0,2m HClO<sub>4</sub>)  
 Volumen : 25,0 ml Temperatur = 25,0±0,2°C  
 Vergleichslösung : 0,2m HClO<sub>4</sub>/0,8m NaClO<sub>4</sub>  
 1,0 cm-Küvetten

pH	Extinktion 9604 Å	$1g \frac{E_0 - E}{E}$
0,591	0,938	-
0,956	0,866	-1,0802
1,252	0,767	-1,6518
1,461	0,686	-0,4349
1,646	0,664	-0,3844
1,836	0,497	-0,0519
1,933	0,346	0,2332
1,981	0,258	0,4209

Ionenstärke  $\mu = 1,0$  Na, HClO<sub>4</sub> (0,2m HClO<sub>4</sub>)  
 Volumen : 25,0 ml Temperatur = 25,0±0,2°C  
 0,5 cm-Küvetten

pH	Extinktion 9604 Å	$1g \frac{E_0 - E}{E}$
0,591	0,479	-
0,956	0,435	-1,0127
1,252	0,393	-0,6598
1,461	0,350	-0,4335
1,646	0,320	-0,3037
1,836	0,238	0,0056
1,933	0,164	0,2835
1,981	0,125	0,4521

TABELLE 7 Potentiometrische Titration von Th(IV)/HAPS mit  
in Natronlauge

Ionenstärke $\mu = 0,1 \text{ NaClO}_4$		Temperatur = $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$				
Volumen = 25,0 ml						
Elektrode : SCHOTT-Einstabkette (Glas-Kalomel)						
Th(IV) = $209,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$		HAPS = $500 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$				
Zugabe NaOH ( $\lambda$ )	mV	H-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	Na-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	L $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	$\bar{n}$	$\bar{n}/L \cdot 10^5 \text{ L/Mol}$
0	226,4	220,6	-	0,810	1,027	1,268
20	221,1	179,9	80,0	0,840	1,224	1,456
40	213,9	136,1	160,0	0,958	1,404	1,466
60	204,4	94,3	240,0	1,143	1,593	1,394
80	192,9	60,6	320,0	1,301	1,814	1,393
Th(IV) = $133,0 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$		HAPS = $666,7 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$				
Zugabe NaOH ( $\lambda$ )	mV	H-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	Na-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	L $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	$\bar{n}$	$\bar{n}/L \cdot 10^5 \text{ L/Mol}$
0	224,7	203,2	-	1,467	1,537	1,048
20	218,9	162,2	80,0	1,698	1,866	1,099
40	210,8	118,6	160,0	2,142	2,174	1,015
62	198,8	74,6	248,0	3,044	2,539	0,834
81	185,1	44,0	324,0	4,510	2,874	0,637
100	165,2	20,4	398,4	8,097	3,240	0,400
123	135,2	6,4	490,0	17,802	3,771	0,212
132	120,4	3,6	525,9	25,408	3,972	0,156
140	107,5	2,2	557,7	32,559	4,154	0,127

**TABELLE 8** Rechenwerte für die graphische Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Th(IV)/HAPS

Ionenstärke $\mu = 0,1 \text{ NaClO}_4$			Temperatur = $25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$		
$\bar{n}$	$\text{L} \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	$\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} \cdot \frac{1}{\text{L}} \cdot 10^5 \text{ L/Mol}$	$\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} \cdot \text{L} \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$		
0,325	0,151	3,1950	0,3745		
0,354	0,226	2,4173	0,5767		
0,501	0,387	2,5924	1,1634		
0,561	0,451	2,8331	1,4769		
0,676	0,501	4,1516	2,0465		
0,759	0,571	5,4936	2,9275		
0,826	0,603	7,8889	4,0698		
0,962	0,693	36,3168	18,8425		

$\text{L} \cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	$\ln \text{ FN}$	$\text{FN}$	$\zeta_1 = \frac{\text{FN}-1}{\text{L}} \cdot 10^5 \text{ L/Mol}$	$\zeta_2 = \frac{\zeta_1 - R_1}{\text{L}} \cdot 10^{10} \text{ L/Mol}$	$\zeta_3 = \frac{\zeta_2 - R_2}{\text{L}} \cdot 10^{14} \text{ L/Mol}$
0,50	0,760	2,089	2,178	1,556	1,120
1,00	1,397	4,043	3,043	1,643	1,430
1,50	1,950	7,029	4,019	1,746	1,640
2,00	2,451	11,600	5,300	1,950	2,250
2,50	2,900	18,172	6,869	2,188	2,750
3,00	3,326	27,830	8,943	2,514	3,380
3,50	3,711	40,900	11,400	2,857	3,880
4,00	4,066	58,320	14,330	3,232	4,330
4,50	4,394	80,970	17,770	3,638	4,750
5,00	4,699	109,830	21,770	4,074	5,150

TABELLE 9 Potentiometrische Titration von Th(IV)/HAPSNO in Ansätzen

Ionenstärke $\mu = 0,1 \text{ NaClO}_4$		Temperatur = $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$			
Volumen = 25,0 ml		Elektrode : SCHOTT-Einstabkette			
Th(IV)-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	HAPSNO-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	mV	H-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	L $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	$\bar{n}$
200,0	200,0	217,2	149,7	13,497	0,681
133,3	266,6	219,4	163,4	25,370	1,035
80,0	320,0	223,3	190,4	27,325	2,039
57,1	342,9	225,3	206,1	26,655	3,140

TABELLE 10 Potentiometrische Titration von Th(IV)/HAPS  
(Methode nach S. AHRLAND)

Ionenstärke $\mu = 1,0 \text{ NaClO}_4$		Temperatur = $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$			
Anfangsvolumen $V_0 = 25,0 \text{ ml}$		$ \text{Th(IV)} _0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$			
		$ \text{HAPS}  = 4,03 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/L}$			
Lsg. mit Th(IV) mV	Lsg. ohne Th(IV) mV*	H-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	H*-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	L $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	$\bar{n}$
238,8	163,9	197,97	10,38	0,190	0,213
243,8	169,2	240,64	12,78	0,310	0,269
247,9	172,6	282,56	14,61	0,382	0,327
251,0	175,0	319,22	16,07	0,435	0,382
253,4	177,0	351,12	17,38	0,484	0,434
255,2	178,6	377,20	18,51	0,531	0,482
256,8	179,9	402,02	19,51	0,569	0,529
258,0	181,0	420,79	20,34	0,607	0,571

TABELLE 11 Potentiometrische Titration von Th(IV)/HAPSNO  
(Methode nach S. AHRLAND)

Ionenstärke  $\mu = 1,0 \text{ NaClO}_4$  Temperatur =  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$   
 Anfangsvolumen  $V_0 = 25,0 \text{ ml}$   
 $|\text{Th(IV)}|_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$   $|\text{HAPSNO}| = 4,01 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$

Lsg. mit Th(IV) mV	Lsg. ohne Th(IV) mV*	H-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	H*-Konz. $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	L $\cdot 10^{-5} \text{ Mol/L}$	$\bar{n}$
232,5	207,4	149,35	55,73	1,045	0,154
240,9	217,7	207,13	83,33	14,117	0,208
251,0	223,0	307,78	102,79	12,809	0,330
259,8	226,8	434,63	120,12	9,100	0,493
266,2	229,5	558,83	132,47	6,434	0,662
271,1	231,4	676,97	142,83	4,733	0,833
275,0	233,4	788,18	154,36	3,737	1,003
277,9	234,8	883,12	163,07	3,328	1,160
280,2	236,1	967,98	171,46	3,206	1,311
282,0	237,2	1037,9	179,02	3,460	1,447

TABELLE 13 Spektralphotometrische Titration U(IV)/HAPS

Ionenstärke  $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$  ( $0,2 \text{ m HClO}_4$ )  
 Anfangsvolumen  $V_0 = 25,0 \text{ ml}$  Temperatur =  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$   
 Vergleichslösung =  $0,2 \text{ m HClO}_4 / 0,8 \text{ m NaClO}_4$   
 5,0 cm-Küvetten ; HAPS-Lösung :  $0,1 \text{ Mol/L}$

pH	HAPS-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	U(IV)-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	Extinktion 6481 Å
0,735	-	3,075	0,735
0,737	1,180	3,038	0,716
0,733	3,470	2,968	0,694
0,740	7,060	2,858	0,653
0,743	12,280	2,697	0,581
0,750	16,670	2,562	0,562
0,753	21,870	2,402	0,521
0,766	28,570	2,196	0,472

TABELLE 14 Spektralphotometrische Titration U(IV)/HAPSNO

Ionenstärke  $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$  (0,5m  $\text{HClO}_4$ )  
 Anfangsvolumen  $V_0 = 25,0 \text{ ml}$  Temperatur =  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$   
 Vergleichslösung = 0,5 m  $\text{HClO}_4$  / 0,5m  $\text{NaClO}_4$   
 5,0 cm-Küvetten ; HAPSNO-Lösung :  $1,20 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/L}$

pH	HAPSNO-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	U(IV)-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	Extinktion	
			6481 Å	6619 Å
0,325	-	3,260	0,868	0,362
0,324	1,420	3,220	0,843	0,431
0,323	3,710	3,160	0,822	0,506
0,321	6,780	3,070	0,799	0,552
0,318	10,890	2,960	0,754	0,570
0,312	18,280	2,760	0,702	0,570
0,310	24,730	2,580	0,654	0,560
0,310	33,000	2,360	0,598	0,534

TABELLE 15 Spektralphotometrische Titration Np(IV)/HAPS

Ionenstärke  $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$  (0,2m  $\text{HClO}_4$ )  
 Anfangsvolumen  $V_0 = 25,0 \text{ ml}$  Temperatur =  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$   
 Vergleichslösung = 0,2m  $\text{HClO}_4$  / 0,8m  $\text{NaClO}_4$   
 1,0 cm-Küvetten ; HAPS-Lösung : 0,1 Mol/L

pH	HAPS-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	Np(IV)-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	Extinktion	
			9604 Å	9670 Å
0,743	-	6,169	0,765	0,100
0,743	0,990	6,108	0,720	0,104
0,743	2,912	5,990	0,682	0,129
0,743	5,660	5,820	0,630	0,152
0,743	9,090	5,608	0,548	0,180
0,743	12,280	5,412	0,494	0,203
0,743	15,250	5,228	0,441	0,216
0,743	18,030	5,057	0,410	0,229
0,743	21,870	4,820	0,353	0,237
0,743	26,470	4,536	0,300	0,244

TABELLE 16 Spektralphotometrische Titration Np(IV)/HAPSNO

Ionenstärke  $\mu = 1,0$  Na, HClO<sub>4</sub> (0,5m HClO<sub>4</sub>)  
 Anfangsvolumen V<sub>0</sub> = 25,0 ml Temperatur = 25,0±0,2°C  
 Vergleichslösung = 0,5m HClO<sub>4</sub>/0,5m NaClO<sub>4</sub>  
 1,0 cm-Küvetten ; HAPSNO-Lösung : 1,20·10<sup>-1</sup> Mol/L

pH	HAPSNO-Konz. · 10 <sup>-3</sup> Mol/L	Np(IV)-Konz. · 10 <sup>-3</sup> Mol/L	Extinktion	
			9604 Å	9722 Å
0,325	-	8,224	1,034	0,072
0,324	2,350	8,063	0,680	0,142
0,323	4,600	7,908	0,436	0,212
0,322	6,792	7,758	0,340	0,281
0,321	8,890	7,615	0,288	0,338
0,319	10,910	7,476	0,266	0,373
0,318	12,860	7,343	0,239	0,400
0,312	16,550	7,089	0,222	0,431
0,310	20,00	6,853	0,203	0,445

TABELLE 17 Spektralphotometrische Titration Np(IV)/H<sub>3</sub>NHÄDTE

Ionenstärke  $\mu = 1,0$  Na, HClO<sub>4</sub> (0,6m HClO<sub>4</sub>)  
 Anfangsvolumen V<sub>0</sub> = 25,0 ml Temperatur = 25,0±0,2°C  
 Vergleichslösung = 0,6m HClO<sub>4</sub>/0,4m NaClO<sub>4</sub>  
 1,0 cm-Küvetten ; H<sub>3</sub>NHÄDTE-Lösung : 2·10<sup>-4</sup> Mol/L

pH	H <sub>3</sub> NHÄDTE-Konz. · 10 <sup>-3</sup> Mol/L	Np(IV)-Konz. · 10 <sup>-3</sup> Mol/L	Extinktion	
			9604 Å	9755 Å
0,235	-	8,030	1,060	0,050
0,235	1,587	7,966	0,826	0,172
0,235	3,149	7,904	0,604	0,287
0,235	3,921	7,873	0,510	0,332
0,235	4,687	7,842	0,444	0,364
0,235	6,201	7,781	0,351	0,412
0,235	7,692	7,721	0,300	0,436
0,235	10,606	7,604	0,250	0,458
0,235	16,176	7,381	0,210	0,469
0,260	25,780	6,995	0,189	0,458

TABELLE 18 Spektralphotometrische Titration von Np(IV)/H<sub>3</sub>NHÄDTE mit gesättigter Natronlauge

Ionenstärke  $\mu = 1,0$  Na,HC10<sub>4</sub> (0,6m HC10<sub>4</sub>)  
 Anfangsvolumen V<sub>0</sub> = 25,0 ml Temperatur = 25,0±0,2°C  
 Vergleichslösung = 0,6m HC10<sub>4</sub>/0,4m NaClO<sub>4</sub>  
 1,0 cm-Küvetten ; H<sub>3</sub>NHÄDTE-Konz. = 5,00·10<sup>-1</sup> Mol/L  
 |Np(IV)|<sub>0</sub> = 6,803·10<sup>-3</sup> Mol/L

pH	Np(IV)-Konz. · 10 <sup>-3</sup> Mol/L	Extinktion		
		9604 Å	9755 Å	9813 Å
0,899	6,803	0,147	0,373	0,198
0,976	6,789	0,145	0,370	0,202
1,063	6,776	0,145	0,360	0,213
1,148	6,768	0,145	0,358	0,220
1,252	6,759	0,142	0,350	0,230
1,327	6,752	0,146	0,346	0,241
1,501	6,741	0,144	0,332	0,262
1,692	6,722	0,142	0,314	0,291
1,896	6,706	0,140	0,294	0,312
2,154	6,688	0,137	0,272	0,348
2,424	6,667	0,130	0,251	0,381
2,683	6,649	0,126	0,231	0,408

**TABELLE 19** Spektralphotometrische Titration von Np(IV)/H<sub>3</sub>NHÄDTE mit H<sub>2</sub>NHIDE und gesättigter Natronlauge

Ionenstärke  $\mu = 1,0$  Na,HC1O<sub>4</sub> (0,2m HC1O<sub>4</sub>)  
 Anfangsvolumen V<sub>o</sub> = 25,0 ml Temperatur = 25,0±0,2°C  
 Vergleichslösung = 0,2m HC1O<sub>4</sub>/0,8m NaClO<sub>4</sub>  
 |Np(IV)|<sub>o</sub> = 7,629 · 10<sup>-3</sup> Mol/L |H<sub>3</sub>NHÄDTE|<sub>o</sub> = 3,600 · 10<sup>-2</sup> Mol/L  
 1,0 cm-Küvette

pH	H <sub>2</sub> NHIDE-Konz. · 10 <sup>-2</sup> Mol/L	Extinktion		
		9755 Å	9815 Å	9921 Å
0,655	-	0,492	0,138	0,043
0,656	0,315	0,484	0,133	0,042
0,667	0,959	0,468	0,135	0,042
0,691	2,307	0,429	0,125	0,040
0,715	3,476	0,399	0,124	0,039
0,735	4,501	0,364	0,117	0,038
0,755	5,406	0,338	0,116	0,036
0,862	5,390	0,334	0,129	0,040
0,984	5,374	0,324	0,142	0,042
1,127	5,365	0,310	0,161	0,044
1,429	5,349	0,284	0,199	0,051
1,724	5,345	0,256	0,230	0,058
2,026	5,345	0,234	0,260	0,070
2,378	5,345	0,210	0,289	0,080
2,734	5,345	0,194	0,310	0,091
3,447	5,345	0,172	0,320	0,105
5,617	5,345	0,104	0,104	0,170
8,486	5,345	0,095	0,079	0,183

**TABELLE 20** Spektralphotometrische Titration Np(IV)/H<sub>2</sub>NHIDE  
mit gesättigter Natronlauge

Ionenstärke  $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$  (0,8m HClO<sub>4</sub>)  
 Volumen  $V_0 = 25,0 \text{ ml}$  Temperatur =  $25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$   
 Vergleichslösung = 0,8m HClO<sub>4</sub>/0,2m NaClO<sub>4</sub>  
 $|\text{H}_2\text{NHIDE}|_0 = 2,021 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/L}$  ; 1,0 cm-Küvetten

pH	Np(IV)-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	Extinktion		
		9604 Å	9722 Å	9827 Å
0,080	7,752	1,062	0,061	0,040
0,082	7,752	0,764	0,270	0,065
0,247	7,594	0,531	0,377	0,100
0,395	7,494	0,365	0,446	0,150
0,570	7,402	0,270	0,453	0,212
0,690	7,360	0,220	0,415	0,308
0,840	7,319	0,202	0,350	0,413
0,975	7,294	0,158	0,270	0,464
1,099	7,272	0,192	0,270	0,544
1,312	7,253	0,194	0,230	0,578

**TABELLE 21** Spektralphotometrische Titration Np(IV)/H<sub>3</sub>NTE  
mit gesättigter Natronlauge

Ionenstärke  $\mu = 1,0 \text{ HClO}_4$   
 Volumen  $V_0 = 25,0 \text{ ml}$  Temperatur =  $25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$   
 Vergleichslösung = 1m HClO<sub>4</sub>  
 $|\text{H}_3\text{NTE}|_0 = 3,985 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$  ; 5,0 cm-Küvetten

pH	Np(IV)-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	Extinktion		
		9604 Å	9726 Å	9803 Å
0,000	1,338	0,930	0,050	0,040
0,010	1,338	0,346	0,410	0,102
0,038	1,317	0,258	0,456	0,132
0,172	1,302	0,203	0,474	0,150
0,343	1,280	0,185	0,487	0,194
0,462	1,268	0,186	0,453	0,245
0,600	1,257	0,196	0,403	0,307
0,755	1,249	0,205	0,338	0,370
1,000	1,241	0,210	0,282	0,410

TABELLE 22 Spektralphotometrische Titration Np(IV)/H<sub>4</sub>ÄDTE

Ionenstärke  $\mu = 1,0 \text{ HClO}_4$

Volumen  $V_0 = 25,0 \text{ ml}$

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

Vergleichslösung =  $1,0\text{m HClO}_4$

pH	Np(IV)-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	H <sub>4</sub> ÄDTE-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	Extinktion	
			9604 Å	9769 Å
0,008	1,411	-	0,981	0,050
0,008	1,384	0,194	0,900	0,110
0,008	1,357	0,381	0,804	0,151
0,008	1,332	0,560	0,720	0,176
0,008	1,293	0,833	0,614	0,220
0,008	1,238	1,215	0,501	0,260
0,008	1,176	1,649	0,410	0,280
0,008	1,103	2,164	0,329	0,290
0,114	1,086	2,131	0,200	0,370

TABELLE 23 Spektralphotometrische Titration Np(IV)/H<sub>5</sub>DTPE

Ionenstärke  $\mu = 1,0 \text{ HClO}_4$

Volumen  $V_0 = 25,0 \text{ ml}$

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

Vergleichslösung =  $1,0\text{m HClO}_4$

pH	Np(IV)-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	H <sub>5</sub> DTPE-Konz. $\cdot 10^{-3} \text{ Mol/L}$	Extinktion	
			9604 Å	9841 Å
-0,035	8,288	-	1,152	0,032
-0,048	8,157	1,575	0,851	0,116
-0,050	8,093	2,344	0,710	0,150
-0,050	8,031	3,101	0,581	0,179
-0,050	7,938	4,215	0,433	0,217
-0,050	7,848	5,303	0,340	0,239
-0,050	7,746	6,542	0,276	0,250
-0,050	7,631	7,919	0,238	0,257
-0,050	7,493	9,584	0,210	0,257
-0,050	7,334	11,504	0,190	0,256

TABELLE 25 Potentiometrische Titration einer U(III)/U(IV)-haltigen Lösung mit 0,01 molarer Ce(IV)-Sulfatlösung

Elektrode : Platin-Kalomel-Einstabkette

Temperatur = 28,7°C

ml 0,01m Ce(IV)-Sulfat	EMK (mV)
0	-226,0
1	-214
2	-158
3	- 51
4	+ 31
5	+ 86
6	+126
7	+164
10	+203
13	+257
15	+282
16,1	+319
17,1	+935
18,0	+1085

TABELLE 26 Eichkurve für SCHOTT-Einstabkette im pH-Bereich 0,00 bis 1,00 ( $\mu = 1,0 \text{ Na, HClO}_4$ ) Temperatur = 25,0±0,2°C

Lösung	mV	pH
0,1m HClO <sub>4</sub> /0,9m NaClO <sub>4</sub>	341,2	1,000
0,2m HClO <sub>4</sub> /0,8m NaClO <sub>4</sub>	359,6	0,699
0,3m HClO <sub>4</sub> /0,7m NaClO <sub>4</sub>	370,0	0,523
0,4m HClO <sub>4</sub> /0,6m NaClO <sub>4</sub>	377,6	0,398
0,5m HClO <sub>4</sub> /0,5m NaClO <sub>4</sub>	383,7	0,301
0,6m HClO <sub>4</sub> /0,4m NaClO <sub>4</sub>	388,2	0,222
1,0m HClO <sub>4</sub>	401,3	0,000

TABELLE 27 Eichkurve für die Volumenkorrektur bei der Titration  
mit gesättigter Natronlauge  
Temperatur = 25,0+0,2°C

Zugabe NaOH (ml)	mV
0	401,4
0,59	393,8
1,00	384,9
1,39	373,2
1,73	358,4
2,03	333,6

7. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) T. Ishimori, E. Nakamura Radiochim. Acta 1,6(1963)
- (2) A.E. Klygin, I.D. Smirnova Russ. J. Inorg. Chem. 4,1279(1959)
- (3) G.H. Carey, A.E. Martell J. Am. Chem. Soc. 90,32(1968)
- (4) E.N. Jenkins A.E.R.E. C/R 2721
- (5) R.C. Courtney, R.L. Gustafson J. Am. Chem. Soc. 80,2121(1958)
- (6) E. Bottari, G. Anderegg Helvet. Chim. Acta 50,2349(1967)
- (7) D.I. Ryabchikov, M.P. Volynets Russ. J. Inorg. Chem. 10,334(1965)
- (8) W.M. Latimer "Oxidation Potentials", 304  
New York, Prentice-Hall, Inc, (1952)
- (9) C.E. Crou Thamel "Progress in Nuclear Energy"  
IX, Analyt. Chem., Vol. 2  
Oxford, Pergamon Press, (1961)
- (10) G. Schwarzenbach "Die Komplexometrische Titration"  
F. Enke-Verlag, Stuttgart (1960)
- (11) E. Brandau Dissertation  
Universität Karlsruhe (1970)
- (12) K.S. Rajan, A.E. Martell J. Inorg. Nucl. Chem. 26,789(1964)
- (13) G. Anderegg Helvet. Chim. Acta 50,2333(1967)
- (14) T. Moeller, R. Ferrus J. Inorg. Nucl. Chem. 20,261(1961)
- (15) H.L. Schläfer "Komplexbildung in Lösung"  
Springer-Verlag, Berlin (1961)
- (16) A.C. McKay, J.L. Woodhead J. Chem. Soc. 717(1964)
- (17) R.H. Betts Canad. J. Chem. 33,1775(1955)
- (18) P.G. Hagan, J.M. Cleveland J. Inorg. Nucl. Chem. 28,2905(1966)
- (19) L. Gainar, K.W. Sykes J. Chem. Soc. 4452(1964)
- (20) K.A. Kraus, F. Nelson J. Am. Chem. Soc. 72,3901(1957)
- (21) J.C. Sullivan, J.C. Hindman J. Phys. Chem. 63,1332(1959)
- (22) S. Ahrland Acta Chem. Scand. 7,485(1953)
- (23) G.R. Choppin J. Inorg. Nucl. Chem. 22,100(1961)
- (24) M.T. Beck, S. Görög Act. Chim. Acad. Scient. Hung. 22,  
159(1960)
- (25) L. Moyne, G. Thomas Anal. Chim. Acta 31,583(1964)
- (26) S. Ahrland Acta Chem. Scand. 3,783(1949)
- (27) G.R. Choppin, J.A. Chopporian J. Inorg. Nucl. Chem. 22,100(1961)
- (28) S.H. Eberle, J.B. Schaefer Radiochim. Acta 10,92(1968)
- (29) H. Bode "Handbuch der Analyt. Chemie"  
Teil III, Bd. 4b, 348
- (30) Malat, Suk Chem. Listy 48,533(1954)
- (31) W. Petzold "Die Cerimetrie", 127  
Verlag Chemie, Weinheim (1955)
- (32) E. Brandau Diplom-Arbeit, Uni Karlsruhe(1967)
- (33) A. Delle Site, R.D. Baybarz J. Inorg. Nucl. Chem. 31,2201(1969)

