

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

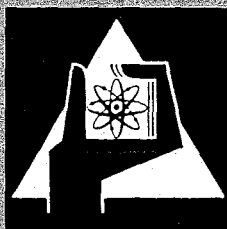
Dezember 1970

KFK 1339

Institut für Radiochemie

Die Komplexbildung des sechswertigen Urans und des fünfwertigen  
Neptuniums mit 1.3-Diketonen sowie Untersuchungen  
am siebenwertigen Neptunium

J. Gross



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Dezember 1970

K F K 1339

Institut für Radiochemie

DIE KOMPLEXBILDUNG DES SECHSWERTIGEN URANS  
UND DES FÜNFWERTIGEN NEPTUNIUMS MIT 1.3-DIKETONEN  
SOWIE UNTERSUCHUNGEN AM SIEBENWERTIGEN NEPTUNIUM

von

Jürgen Gross

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Inhaltsübersicht

Bei der Extraktion von sechswertigem Uran mit einer Reihe von 1.3-Diketonen in  $\text{CHCl}_3$  wurden stets 1:2-Chelate erhalten, deren  $\text{pH}_{1/2}$ -Werte, Verteilungskoeffizienten, Stabilitätskonstanten  $\beta_2$  und Extraktionskonstanten  $K_{\text{Ex}}$  bestimmt wurden. Die Stabilität der Chelate ist sehr unterschiedlich; die Stabilitätskonstanten überdecken einen Bereich von 18 Zehnerpotenzen ( $\log \beta_2 = 3,24$  für Hexafluoracetylaceton,  $\log \beta_2 = 21,74$  für Dibenzoylmethan, jeweils bei Ionenstärke  $\mu = 0,1$  und  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Bei der Extraktion der Systeme  $\text{UO}_2^{2+}$ /Thenoyltrifluoraceton (HTTA) und  $\text{UO}_2^{2+}$ /Benzoyltrifluoraceton (HBTA) wurden in Gegenwart der Adduktbildner Methylisobutylketon und Diisobutylketon synergistische Effekte beobachtet. In den HTTA-Systemen wurden 1:1- und 1:2-Adduktchelate erhalten, während in den HBTA-Systemen auch 1:4-Addukte extrahiert wurden. Die entsprechenden Adduktstabilitätskonstanten konnten grafisch bestimmt werden.

Bei der spektralphotometrischen Titration von fünfwertigem Neptunium mit 1.3-Diketonen ließ sich - mit Ausnahme von Trifluoracetylaceton und Hexafluoracetylaceton, die nur 1:1-Chelate bildeten - stets die Bildung von 1:2-Chelaten nachweisen, deren Stabilitätskonstanten mit Hilfe eines Rechenprogramms berechnet werden konnten. Erwartungsgemäß sind die  $\log \beta_2$ -Werte der Chelatbildung mit  $\text{NpO}_2^+$  etwa halb so groß wie die  $\log \beta_2$ -Werte der Chelatbildung desselben Komplexbildners mit  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Aus der Temperaturabhängigkeit der Bildung der Chelate im System  $\text{NpO}_2^+$ /Acetylaceton ließen sich die thermodynamischen Daten  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  der Reaktion berechnen.

Die molaren Extinktionskoeffizienten des Np(VII) in alkalischer Lösung wurden zu  $\epsilon_{(4120 \text{ \AA})} = 1303,9$  (1 N LiOH) bzw. 1235,8 (0,1 N LiOH)  $1/\text{Mol}\cdot\text{cm}$  und  $\epsilon_{(6180 \text{ \AA})} = 364,9$  (1 N LiOH) bzw. 356,8 (0,1 N LiOH)  $1/\text{Mol}\cdot\text{cm}$  bestimmt und die Kinetik der Selbstreduktion des Np(VII) zum Np(VI) in Abhängigkeit von der  $\text{OH}^-$ -Konzentration untersucht. Außerdem konnte die Existenz der Verbindungen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5\cdot\text{nH}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot\text{nH}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot\text{nH}_2\text{O}$  bestätigt sowie  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{NpO}_5\cdot\text{nH}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5\cdot\text{nH}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot\text{nH}_2\text{O}$  erstmals dargestellt werden.

## Abstract

The extraction of hexavalent uranium by various 1.3-diketones in  $\text{CHCl}_3$  always yields 1:2-chelates. Their  $\text{pH}_{1/2}$ -values, distribution coefficients, stability constants  $\beta_2$  and extraction constants  $K_{\text{Ex}}$  were determined. The stabilities of these chelates are very different, their stability constants ranging over 18 orders of magnitude ( $\log \beta_2 = 3,24$  for hexafluoroacetylacetone,  $\log \beta_2 = 21,74$  for dibenzoylmethane at ionic strength  $\mu = 0,1$  and  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Synergistic effects were observed when methylisobutylketone and diisobutylketone were added to the extraction systems  $\text{UO}_2^{2+}$ /thenoyl-trifluoroacetone (HTTA) and  $\text{UO}_2^{2+}$ /benzoyltrifluoroacetone (HBTA). In the HTTA-systems 1:1- and 1:2-adduct chelates were obtained, and in the HBTA-systems 1:4-adduct chelates formed additionally. The corresponding adduct stability constants could be determined by graphical methods.

A spectrophotometric titration of pentavalent neptunium with various 1.3-diketones shows always formation of 1:2-chelates except with trifluoroacetylacetone and hexafluoroacetylacetone, both forming only 1:1-chelates. As expected, the  $\log \beta_2$ -values of the  $\text{NpO}_2^+$ -chelates are about the half of the  $\text{UO}_2^{2+}$ -chelates, using the same chelating agent.

The formation of the chelates in the system  $\text{NpO}_2^+$ /acetylacetone was determined as function of the temperature. The thermodynamic datas  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  of the reaction were calculated.

The molar extinction coefficients of  $\text{Np(VII)}$  in alkaline solutions were determined ( $\epsilon_{4120 \text{ \AA}} = 1303,9$  (1 N LiOH) respectively 1235,8 (0,1 N LiOH) 1/Mol·cm,  $\epsilon_{6180 \text{ \AA}} = 364,9$  (1 N LiOH) respectively 356,8 (0,1 N LiOH) 1/Mol·cm at  $25^\circ\text{C}$ ). The kinetics of the selfreduction from  $\text{Np(VII)}$  to  $\text{Np(VI)}$  was investigated as function of the concentration of  $\text{OH}^-$ -ions.

$[\text{Co(en)}_3]\text{NpO}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  were prepared for the first time. The existence of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  and  $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  was proved additionally.

## INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                                 | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. EINLEITUNG                                                                                   | 1     |
| 1.1. Problemstellung                                                                            | 1     |
| 1.2. Eigenschaften der verwendeten Chelatbildner,<br>Adduktbildner und Lösungsmittel            | 3     |
| 1.2.1. Chelatbildner                                                                            | 3     |
| 1.2.2. Adduktbildner                                                                            | 5     |
| 1.2.3. Lösungsmittel                                                                            | 6     |
| 1.3. Elektronenstruktur und Komplexchemie der Actiniden                                         | 6     |
| 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER CHELATEXTRAKTION                                                 | 10    |
| 2.1. Konstanten und Definitionen                                                                | 10    |
| 2.2. Mathematische Beschreibung der Extraktionskurven                                           | 11    |
| 2.3. Ermittlung der Zusammensetzung der extrahierten<br>Komplexe                                | 13    |
| 2.4. Berechnung der Anionenkonzentration                                                        | 14    |
| 2.5. Berechnung der Stabilitätskonstanten                                                       | 15    |
| 3. SPEKTRALPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KOMPLEXBILDUNGS-<br>GLEICHGEWICHTEN                    | 18    |
| 3.1. Allgemeines                                                                                | 18    |
| 3.2. Berechnung der Stabilitätskonstanten aus spektral-<br>photometrischen Daten                | 18    |
| 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER EXTRAKTION VON SECHSWERTIGEM<br>URAN MIT 1.3-DIKETONEN         | 22    |
| 4.1. Beeinflussung von Extraktionsgleichgewichten                                               | 22    |
| 4.1.1. Das Zentralatom                                                                          | 22    |
| 4.1.2. Der Chelatbildner                                                                        | 22    |
| 4.1.3. Die Ionenstärke                                                                          | 25    |
| 4.1.4. Die Temperatur                                                                           | 26    |
| 4.1.5. Die Lösungsmittel                                                                        | 27    |
| 4.2. Vergleich und Auswertung der Extraktionskurven von<br>sechswertigem Uran mit 1.3-Diketonen | 27    |

|                                                                                                                                   | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 4.2.1. Zusammensetzung der extrahierten Komplexe                                                                                  | 27    |
| 4.2.2. Extraktion mit Acetylaceton, Furoylaceton, Thenoylaceton und Benzoylaceton                                                 | 27    |
| 4.2.3. Extraktion mit Trifluoracetylaceton, Furoyltrifluoraceton, Thenoyltrifluoraceton und Benzoyltrifluoraceton                 | 29    |
| 4.2.4. Extraktion mit Hexafluoracetylaceton, Difuroylmethan, Dithenoylmethan und Dibenzoylmethan                                  | 33    |
| 4.2.5. Zusammenfassende Diskussion der Extraktion mit 1.3-Diketonen                                                               | 35    |
| 4.3. Berechnung der Stabilitätskonstanten von Chelaten des Typs $ML_n$                                                            | 37    |
| 4.3.1. Allgemeines über die Bestimmung von Stabilitätskonstanten                                                                  | 37    |
| 4.3.2. Bestimmung der Summenstabilitätskonstanten $\beta_n$ und der Extraktionskonstanten $K_{Ex}$ nach einer numerischen Methode | 38    |
| 4.3.3. Bestimmung der sukzessiven- und der Summenstabilitätskonstanten nach einer grafischen Methode                              | 39    |
| 4.3.4. Vergleich und Auswertung der Stabilitätskonstanten                                                                         | 42    |
| 4.4. Synergistische Effekte bei der Extraktion von sechswertigem Uran mit HTPA und HBPA in Gegenwart von Ketonen                  | 42    |
| 4.4.1. Beschreibung des synergistischen Effekts                                                                                   | 42    |
| 4.4.2. Bestimmung der Stabilitätskonstanten $\beta_1^I$ und $\beta_2^I$ der Addukte                                               | 44    |
| 4.4.3. Vergleich und Auswertung der synergistischen Effekte                                                                       | 45    |
| 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER SPEKTRALPHOTOMETRISCHEN TITRATION DES FÜNFWERTIGEN NEPTUNIUMS MIT 1.3-DIKETONEN                  | 47    |
| 5.1. Komplexbildung mit Acetylaceton, Furoylaceton, Thenoylaceton und Benzoylaceton                                               | 47    |
| 5.2. Komplexbildung mit Trifluoracetylaceton, Furoyltrifluoraceton, Thenoyltrifluoraceton und Benzoyltrifluoraceton               | 51    |
| 5.3. Komplexbildung mit Hexafluoracetylaceton und Difuroylmethan                                                                  | 55    |
| 5.4. Einfluß der Ionenstärke auf die Stabilität der Komplexe                                                                      | 57    |



|                                                                                                               | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 5.5. Vergleich und Auswertung der Komplexbildung des fünfwertigen Neptuniums mit 1.3-Diketonen                | 58    |
| 5.6. Thermodynamische Untersuchungen der Komplexbildung von $\text{NpO}_2^+$ mit Acetylaceton                 | 59    |
| 5.6.1. Methoden zur Bestimmung thermodynamischer Daten                                                        | 59    |
| 5.6.2. Ergebnisse und Diskussion der thermodynamischen Untersuchungen                                         | 59    |
| 6. UNTERSUCHUNGEN AM SIEBENWERTIGEN NEPTUNIUM                                                                 | 63    |
| 6.1. Bisherige Untersuchungen am siebenwertigen Neptunium                                                     | 63    |
| 6.2. Spektralphotometrische Untersuchungen                                                                    | 64    |
| 6.2.1. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten des $\text{Np(VII)}$                                           | 64    |
| 6.2.2. Kinetik der Reduktion des $\text{Np(VII)}$                                                             | 66    |
| 6.3. Präparative Versuche                                                                                     | 67    |
| 7. BESTIMMUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN UND DER VERTEILUNG DER CHELATBILDNER ZWISCHEN CHLOROFORM UND WASSER | 72    |
| 7.1. Allgemeine Verfahren                                                                                     | 72    |
| 7.2. Potentiometrische Messungen                                                                              | 72    |
| 7.3. Spektralphotometrische Messungen                                                                         | 74    |
| 7.3.1. Bestimmung der Dissoziationskonstanten von HDTM und HDFM                                               | 74    |
| 7.3.2. Bestimmung der Verteilung von HHAA, HFA, HTA, HDTM und HDFM zwischen Chloroform und Wasser             | 75    |
| 8. EXPERIMENTELLER TEIL                                                                                       | 78    |
| 8.1. Verwendete Chelatbildner, Lösungsmittel und sonstige Chemikalien                                         | 78    |
| 8.2. Darstellung der 1.3-Diketone und der anorganischen Komplexverbindungen                                   | 79    |
| 8.3. Die Radionuklide                                                                                         | 79    |
| 8.3.1. Das Arbeiten mit Radionukliden                                                                         | 79    |
| 8.3.2. Reinigung des Urans und Herstellung der Vorratslösung von U-233                                        | 80    |
| 8.3.3. Herstellung der Neptunium(V)-Vorratslösung                                                             | 81    |

|                                                                                             | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 8.3.4. Konzentration der aktiven Lösungen und radiochemische Daten der eingesetzten Nuklide | 82    |
| 8.4. Meßeinrichtungen                                                                       | 82    |
| 8.4.1. pH-Messungen                                                                         | 82    |
| 8.4.2. Radioaktivitätsmessungen                                                             | 83    |
| 8.4.3. Spektralphotometrische Messungen                                                     | 83    |
| 8.5. Arbeitsweise bei der Extraktion                                                        | 84    |
| 8.6. Arbeitsweise bei der spektralphotometrischen Titration                                 | 84    |
| 9. ZUSAMMENFASSUNG                                                                          | 86    |
| 10. VERWENDETE KURZBEZEICHNUNGEN                                                            | 91    |
| 11. LITERATURANGABEN                                                                        | 93    |

## 1. EINLEITUNG

### 1.1. Problemstellung

Auf dem Gebiet der anorganischen Chemie nimmt seit Jahren der Anteil der Publikationen über Komplexverbindungen zu. Diese Tatsache ist durch zwei Gründe zu erklären: zum einen durch das technische Interesse an den häufig durch Elementspezifität und erwünschte physikalische Eigenschaften ausgezeichneten Komplexverbindungen, zum anderen durch den Versuch, zu einem umfassenden Verständnis der koordinativen Bindung zu gelangen.

Die Untersuchungen zur Chemie der Transurane sind von Anfang an durch die Arbeiten über Komplex- und Chelatverbindungen geprägt. Sie wurden und werden zum einen in der Absicht unternommen, Möglichkeiten zur Abtrennung der neuen Elemente zu entwickeln, zum andern sollen Regelmäßigkeiten und Charakteristika der Reaktionen der Transurane mit Komplexbildnern erforscht werden. Grundsätzlich unterscheidet sich die Forschung auf dem Gebiet der Transurane von der allgemeinen anorganischen Forschung nur dadurch, daß die Arbeiten wegen der Radioaktivität der zu untersuchenden Elemente in entsprechend eingerichteten Laboratorien durchgeführt werden müssen. Die außergewöhnlich hohen Kosten dieser Forschungsrichtung sind hauptsächlich durch die erforderlichen Strahlenschutzmaßnahmen, weniger durch den Preis der Transurane bedingt.

Seit langem ist in der analytischen Chemie die Extraktion mit Komplexbildnern als Trennverfahren bekannt. In den letzten Jahren wurde die Trennung von Metallionen durch Extraktionsverfahren besonders durch die sich stark ausweitende Kerntechnik vorgebracht, da sich die Lösungsmittelextraktion als derzeit beste Methode zur Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennelemente und zur Gewinnung aller im Kernreaktor aufgebauten Transurane erwiesen hat. Im Laufe dieser Untersuchungen zeigte sich auch, daß die Extraktion von Metallionen mit Komplexbildnern durch Anwendung spezieller Lösungsmittelgemische wesentlich verbessert werden kann. Solche speziellen Systeme extrahieren teilweise so gut, daß stark verdünnte Lösungen angewandt werden können oder müssen.

Die Aufarbeitung bestrahlter ("abgebrannter") Brennelemente mit Uran als Kernbrennstoff geschieht heute weitgehend durch den Purex-Prozeß

(Plutonium Uranium refining by extraction). Hierbei wird folgendes System verwandt: Eine verdünnte Lösung von Tri-n-butylphosphat (TBP) in Kerosin als organische und halbkonzentrierte Salpetersäure als wäßrige Phase, wobei die Nitration der Komplexbildner und TBP die "Extraktionshilfe" ist. Die extrahierten Komplexe sind hierbei  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$  und  $Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ .

Das 1950 von Reid und Calvin (1) eingeführte Thenoyltrifluoraceton (HTTA) erlangte insbesondere zur Gewinnung von Plutonium aus bestrahlten Kernbrennelementen Bedeutung (2). Auch für HTTA als Komplexbildner werden ähnliche Systeme wie beim Purex-Prozeß mit TBP und Tri-n-butylphosphin-oxid (TBPO) als Adduktbildner ("Extraktionshilfe") beschrieben (3).

Eine positive Einwirkung des Lösungsmittels auf die Extraktion wird "synergistischer Effekt" genannt (4). Der Ausdruck "Synergismus" stammt aus der Theologie. Es ist darunter "das Zusammenwirken von menschlichem Bemühen und göttlicher Gnade zur Läuterung der Seele" zu verstehen (3,5). Folgende Definition gilt sowohl für den theologischen als auch für den naturwissenschaftlichen Bereich: "Synergismus ist eine gemeinschaftliche Aktion mehrerer Handelnder, die größer ist als die Summe der Aktionen jedes Einzelnen" (6). Das oft als "Antisynergismus" bezeichnete Gegenteil sollte besser als "Antagonismus" oder "antagonistischer Effekt" bezeichnet werden (3). Derartige synergistische und antagonistische Effekte sind bei vielen polaren Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen bekannt (7,8,9,10,11,12).

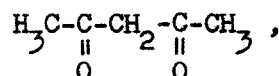
In der vorliegenden Arbeit wird die Komplexbildung von  $UO_2^{2+}$  und  $NpO_2^+$  mit einer Reihe von 1.3-Diketonen beschrieben. Für die Untersuchung der Komplexbildung des sechswertigen Urans wird die Extraktion mit Chloroform als organischer Phase und Lösungsmittel gewählt. Am Beispiel von vier Systemen wird die synergistische Extraktion mit Methylisobutylketon (MIBK, Hexon) und Diisobutylketon (DIBK) gezeigt. Die Untersuchung der Komplexbildung des fünfwertigen Neptuniums erfolgt durch spektralphotometrische Titration in wäßriger Lösung. Ziel ist die Bestimmung der Komplex- und Adduktstabilitätskonstanten der gebildeten Chelate und Chelataddukte sowie im Falle der Extraktion die Bestimmung der Extraktionskonstanten und die Untersuchung der synergistischen Effekte. Außerdem sollen die thermodynamischen Daten der Komplexbildung des fünfwertigen Neptuniums mit dem Grundkörper der Reihe der 1.3-Diketone, dem Acetylaceton (HAA), bestimmt werden. Daneben erfolgen Untersuchungen über

die erst 1967 aufgefundene Oxidationsstufe + 7 des Neptuniums (13), wobei die Kinetik der Reduktion untersucht, die Extinktionskoeffizienten bestimmt sowie einige neue Verbindungen des Np(VII) dargestellt werden.

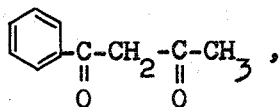
## 1.2. Eigenschaften der verwendeten Chelatbildner, Adduktbildner und Lösungsmittel

### 1.2.1. Chelatbildner

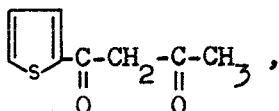
In der vorliegenden Arbeit werden als Chelatbildner Acetylaceton (2,4-Pentandion, HAA)



die Derivate Trifluoracetylaceton (1,1,1-Trifluor-2,4-Pentandion, HTAA) und Hexafluoracetylaceton (1,1,1,5,5,5-Hexafluor-2,4-Pentandion, HHAA), Benzoylaceton (1-Phenyl-1,3-Butandion, HBA)

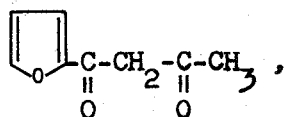


dessen Derivate Benzoyltrifluoraceton (1-Phenyl-4,4,4-Trifluor-1,3-Butandion, HBTA) und Dibenzoylmethan (1,3-Di-Phenyl-1,3-Propan-dion, HDEM), Thenoylaceton (1-(2)-Thienyl-1,3-Butandion, HTA)



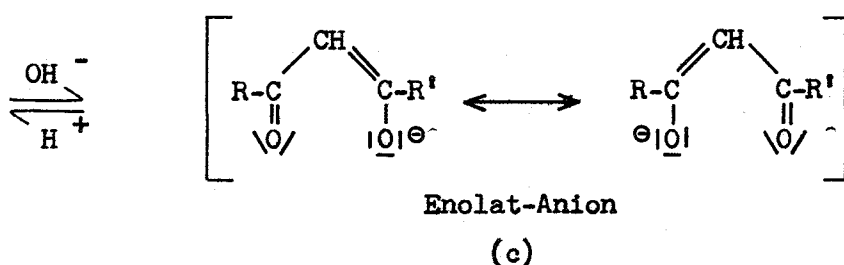
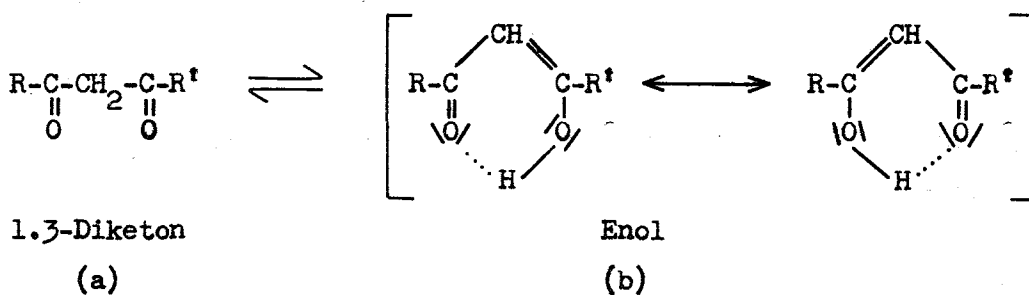
dessen Derivate Thenoyltrifluoraceton (1-(2)-Thienyl-4,4,4-Trifluor-1,3-Butandion, HTTA) und Dithenoylmethan (1,3-Di-(2)-Thienyl-1,3-Propan-dion, HDTM),

Furoylaceton (1-(2)-Furyl-1,3-Butandion, HFA)



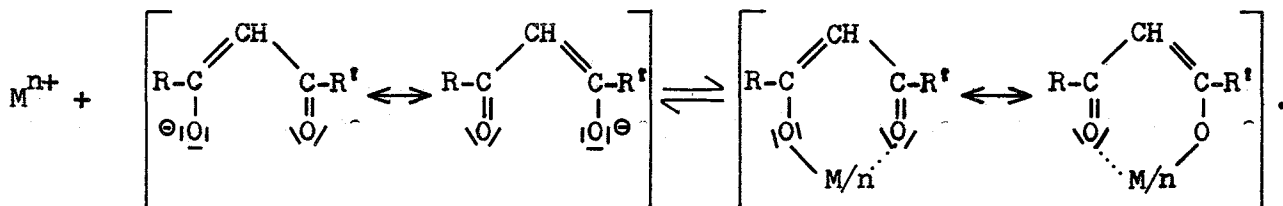
und dessen Derivate Furoyltrifluoraceton (1-(2)-Furyl-4,4,4-Trifluor-1,3-Butandion, HFTA) und Difuroylmethan (1,3-Di-(2)-Furyl-1,3-Propan-dion, HDFM) eingesetzt.

Alle gehören zur Stoffklasse der 1,3-Diketone und zeigen als solche Keto-Enol-Tautomerie:

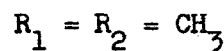
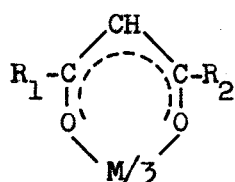


Die Enolform (b) ist durch Konjugation und Wasserstoffbrückenbildung energetisch begünstigt, wodurch das Gleichgewicht (a)  $\rightleftharpoons$  (b) zugunsten (b) verschoben ist. Eine weitere Begünstigung der Enolform (b) kann durch geeignete Substitution (z.B. mit aromatischen Resten oder der  $\text{CF}_3$ -Gruppe) erreicht werden.

Das Gleichgewicht (b)  $\rightleftharpoons$  (c) ist pH-abhängig. Das Enolatanion vermag Metallionen zu binden, wobei es zwei Koordinationsstellen besetzt und dadurch ein Chelatsechsring entsteht, der sich durch besondere Stabilität auszeichnet:



Die hohe Stabilität der Chelatsechsringe ist durch Mesomerie zu erklären, wie sich bei NMR-Studien an Lanthanacetylacetonat  $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  (gelöst in  $\text{CCl}_4$ ) gezeigt hat. Da nur zwei Signale mit den relativen Intensitäten 1:6 auftreten, werden die SE(III)-Acetylacetonate am besten durch die Ringstruktur



beschrieben. Ein aromatischer Charakter kommt den Sechsring-Acetylacetonaten allerdings nicht zu.

Tabelle 1: Physikalische Daten der verwendeten Chelatbildner

| Chelat-<br>bildner | Molekular-<br>gewicht | Fp [°C]               | Kp [°C]                                  | pK-Wert<br>$\mu=0,1; T=25^\circ\text{C}$ | $\log \lambda$<br>$\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$<br>$\mu=0,1; T=25^\circ\text{C}$ |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| HAA                | 100,12                | -23,2                 | 139                                      | 8,82 (14)                                | 1,37 (14)                                                                             |
| HTAA               | 154,09                |                       | 105-107                                  | 6,30 (15)                                | 0,289 (15)                                                                            |
| HHAA               | 208,06                |                       | 70-71                                    | 4,35 (16)                                | -1,90 <sup>+) </sup>                                                                  |
| HBA                | 162,19                | 56- 58                |                                          | 8,96 (18)                                | 3,44 (18)                                                                             |
| HBTA               | 216,16                | 39- 40                | 224                                      | 6,30 (19)                                | 2,71 (19)                                                                             |
| HDEM               | 224,26                | 76- 78                |                                          | 9,35 (20)                                | 5,20 (21)                                                                             |
| HTA                | 168,21                | 24- 27                |                                          | 8,36 <sup>+) </sup>                      | 2,34 <sup>+) </sup>                                                                   |
| HTTA               | 222,16                | 42- 43                | Zers.                                    | 6,23 (22)                                | 1,84 (23)                                                                             |
| HDTM               | 236,30                | 98-102 <sup>+) </sup> |                                          | 8,64 <sup>+) </sup>                      | 3,26 <sup>+) </sup>                                                                   |
| HFA                | 152,15                |                       | 78-80/1 mm <sup>+) </sup>                | 8,64 <sup>+) </sup>                      | 2,12 <sup>+) </sup>                                                                   |
| HFTA               | 206,12                | 19- 21                | 203-205                                  | 5,87 (19)                                | 1,25 (19)                                                                             |
| HDFM               | 204,18                | 75- 79 <sup>+) </sup> | 84-90/10 <sup>-1</sup> mm <sup>+) </sup> | 8,15 <sup>+) </sup>                      | 3,30 <sup>+) </sup>                                                                   |

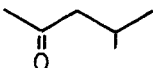
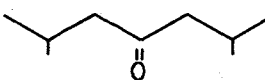
<sup>+)</sup>  eigene Messungen

### 1.2.2. Adduktbildner

Metallchelate besitzen zwar im allgemeinen keinen Ionencharakter mehr, jedoch ist meist ein Dipolmoment vorhanden. Zur Extraktion in unpolare Lösungsmittel können nun fremde Dipole so angelagert werden, daß die Summe aller Dipolmomente möglichst klein wird. Damit ergibt sich eine bessere Löslichkeit des Metallchelats in der unpolaren organischen und eine geringere Löslichkeit in der polaren wäßrigen Phase (synergistischer Effekt).

Als solche Adduktbildner werden in dieser Arbeit die in Tabelle 2 aufgeführten Ketone verwendet.

Tabelle 2: Physikalische Daten der verwendeten Adduktbildner

| Adduktbildner                                            | Molekulargewicht | Kp [°C] | Struktur                                                                            |
|----------------------------------------------------------|------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 4-Methylpentanon-2<br>(Hexon, Methylisobutylketon, MIBK) | 100,16           | 114-117 |  |
| 2,6-Dimethylheptanon-4<br>(Diisobutylketon, DIBK)        | 142,24           | 165-168 |  |

### 1.2.3. Lösungsmittel

Als organische Phase und Lösungsmittel für die Chelatbildner wurde Chloroform eingesetzt, das die Extraktion der Chelate nicht beeinflusst. Zur Untersuchung der synergistischen Effekte wurden verschiedene Konzentrationen des Adduktbildners in Chloroform verwendet.

### 1.3. Elektronenstruktur und Komplexchemie der Actiniden

Mit dem Element der Ordnungszahl 90 - Thorium - beginnt der Aufbau der inneren 5f-Elektronenschale und damit die Reihe der Actiniden. Es werden 14 Elektronen in die 5f-Schale eingebaut; damit endet die Actinidenreihe beim Element 103, dem Lawrencium. Das Element 104, um dessen Entdeckung ein heftiger Prioritätsstreit zwischen der sowjetischen Forschergruppe um Flerov in Dubna und der amerikanischen Gruppe um Ghiorso in Berkeley entbrannt ist, gehört der IV. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente an und zeigt große chemische Ähnlichkeit mit Hafnium, was durch eindrucksvolle Versuche sowohl für Lösungen (Ionenaustausch) als auch für feste Verbindungen (Flüchtigkeit des Chlorids) bestätigt werden konnte (24,24a).

Das chemische Verhalten der Actinidenelemente Ac...Lr ist durch die



Elektronenkonfiguration  $7s^2 6d^1 5f^{n-1}$  bzw.  $7s^2 5f^n$  ( $0 \leq n \leq 14$ ) bestimmt. Die Polyvalenz der ersten Glieder dieser Reihe und damit verbunden eine gewisse Ähnlichkeit mit den Übergangsmetallen, besonders in höheren Oxidationsstufen, deutet auf Abweichungen vom regelmäßigen Aufbau der 5f-Schale hin.

Tabelle 3: Wertigkeiten der Actiniden

| Ac | Th       | Pa       | U        | Np       | Pu       | Am       | Cm       | Bk       | Cf       | Es       | Fm       | Md       | No       | Lr |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----|
|    | (2)      |          |          |          |          | 2        |          |          | (2)      | 2        | 2        | 2        | <u>2</u> |    |
| 3  | 3        | (3)      | 3        | 3        | 3        | <u>3</u> | <u>3</u> | <u>3</u> | <u>3</u> | <u>3</u> | <u>3</u> | <u>3</u> | 3        | 3  |
|    | <u>4</u> | 4        | 4        | 4        | <u>4</u> | 4        | 4        | 4        |          |          |          |          |          |    |
|    |          | <u>5</u> | 5        | <u>5</u> | 5        | 5        |          |          |          |          |          |          |          |    |
|    |          |          | <u>6</u> | 6        | 6        | 6        |          |          |          |          |          |          |          |    |
|    |          |          |          | 7        | 7        | (7)      |          |          |          |          |          |          |          |    |

Werte in Klammern: nicht eindeutig nachgewiesen  
 unterstrichene Werte: stabilste Wertigkeitsstufe

Die Abweichungen vom regelmäßigen Aufbau der 5f-Schale sind den energetisch sehr ähnlichen Niveaus der 5f- und 6d-Orbitale zuzuschreiben, wodurch bei den ersten Gliedern der Actinidenreihe sehr leicht Elektronenübergänge und damit Wertigkeitsänderungen möglich sind. So liegen die Redoxpotentiale des Plutoniums sehr eng zusammen, daß - als ein in der Chemie einzig dastehender Fall - sämtliche Wertigkeitsstufen vom Pu(III) bis Pu(VI) in Lösung nebeneinander in vergleichbaren Konzentrationen thermodynamisch stabil vorliegen können. Mit Zunahme der Ordnungszahl steigt die Bindungsenergie des 5f- gegenüber dem 6d-Niveau an, so daß Elektronenübergänge erschwert werden und Americium, Curium und die Transcuriumelemente - mit Ausnahme des Nobeliums - im wesentlichen nur noch dreiwertig auftreten.

In dieser für die Transplutoniumelemente - außer Nobelium - stabilsten Wertigkeitsstufe zeigen die Actiniden große Ähnlichkeit mit den Lanthaniden, nur ist die Abschirmung der 5f-Orbitale durch äußere Elektronen geringer als bei den 4f-Orbitalen.

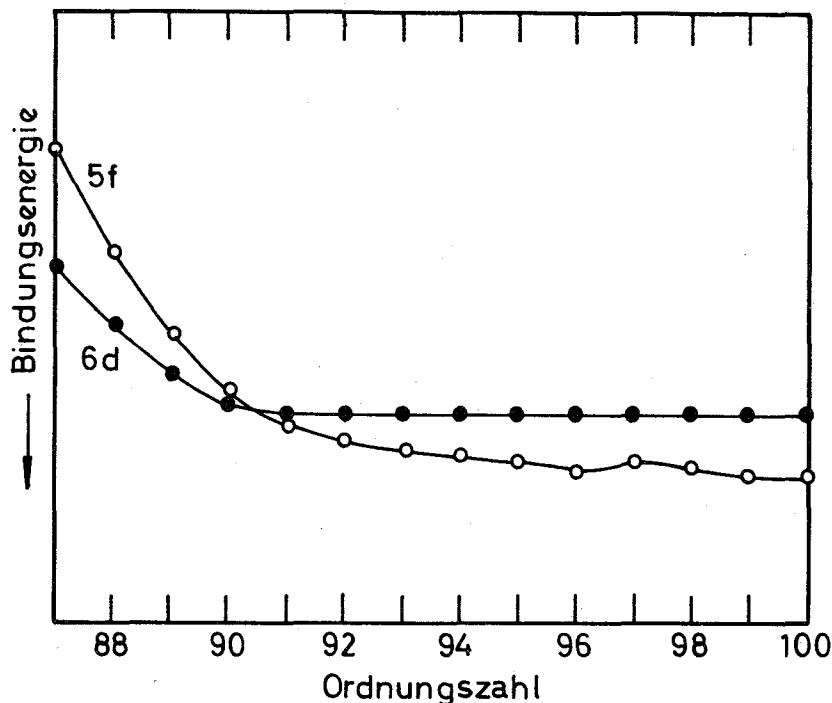


Abbildung 1: Bindungsenergie der 5f- und 6d-Elektronen der Actiniden (25)

In chemischer Hinsicht äußert sich dies z.B. darin, daß sich die 5f-Elektronen an der Komplexbildung beteiligen können. Damit ist die Neigung zur Komplexbildung und die Komplexstabilität bei den Actiniden größer als bei den Lanthaniden. Während die Lanthaniden überwiegend ionische Bindungen eingehen, konnten recht stabile Actinidenkomplexe mit Thioäthern, Alkylphosphinen und der Cyclopentadiengruppe, also  $\pi$ -bindenden Liganden, dargestellt werden. Dieser Unterschied im chemischen Verhalten ermöglicht auch die Trennung der beiden Gruppen voneinander.

Häufig werden bei den Actiniden sehr hohe - zum Teil auch exotische (7,9, 11) - Koordinationszahlen erreicht, was auf das Vorhandensein einer großen Zahl freier Elektronenplätze hinweist. Für die einzelnen Wertigkeitsstufen werden überwiegend folgende Koordinationszahlen beobachtet:

Dreiwertige Actiniden besitzen die Koordinationszahl 6 für Komplexe bzw. 6 und 8 für Chelate.

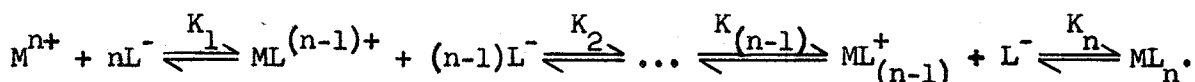
Vierwertige Actiniden bilden die stabilsten Komplexe und Chelate mit den Koordinationszahlen 6 und 8 für Komplexe bzw. 8 und 10 für Chelate.

Fünf- und sechswertige Actiniden treten mit Ausnahme von Protactinium als ein- bzw. zweifach positiv geladene  $\text{yl}$ -Ionen auf. Diese  $\text{MO}_2^+$ - und  $\text{MO}_2^{2+}$ -Ionen bilden Komplexe mit den Koordinationszahlen 6 und 8, wobei die Liganden aus geometrischen Gründen nur äquatorial zur linearen  $\text{O}=\text{M}=\text{O}$ -Gruppe angelagert werden können (Oktaeder, pentagonale oder hexagonale Bipyramide als Koordinationspolyeder). Die Chelate der sechswertigen Transurane mit den Koordinationszahlen 6 bis 8 sind stabiler als analoge Verbindungen der normalen zweiwertigen Metalle wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  oder  $\text{Co}^{2+}$ , jedoch weniger stabil als die Verbindungen der dreiwertigen Actiniden. Entsprechend bildet das  $\text{MO}_2^+$ -Ion stabilere Komplexe als typisch einwertige Elemente (z.B. Ag, Cu).

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER CHELATEXTRAKTION

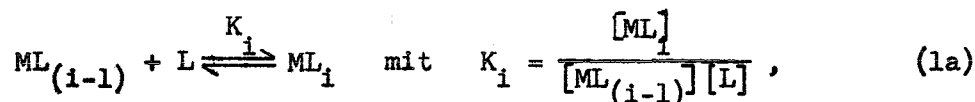
### 2.1. Konstanten und Definitionen

Die Reaktion eines Metallions  $M^{n+}$  mit  $n$  Ligandenanionen  $L^-$  zur neutralen Komplexverbindung  $ML_n$  ist eine Stufenreaktion mit folgenden Gleichgewichtszuständen:

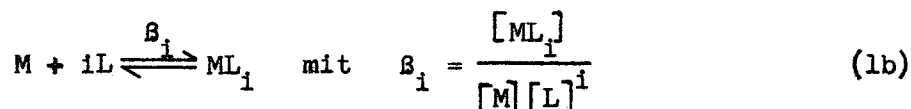


In wässriger Lösung liegen alle diese Komplexe nebeneinander vor, wobei ihre jeweiligen Konzentrationen durch die Stabilitätskonstanten und die Konzentration der freien Ionen eindeutig bestimmt sind. Bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln lösen sich im wesentlichen die ungeladenen, nichtionischen Komplexe in der wenig polaren organischen, die geladenen, ionischen Komplexe in der wässrigen Phase.

Diese Verhältnisse gestatten die Ableitung mathematischer Funktionen für verschiedene Spezialfälle (17) und bei Übereinstimmung der theoretisch berechneten Kurven mit den experimentellen Daten die Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe und die Berechnung ihrer Stabilitätskonstanten. Die Gleichgewichtsparameter werden nach den in (26) angegebenen Bezeichnungen benannt. Die Ladungszeichen der Ionen werden weggelassen; o bedeutet die organische, w die wässrige Phase. Die Einzelreaktion lautet



während die Summenreaktion als



zu formulieren ist. In beiden Fällen ist  $1 \leq i \leq n$ .

Für  $\beta_i$  gilt:  $\beta_i = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_i [\text{Mol/l}]^{-i}$ .

Hierbei bedeuten: M = Metallion  
 L = Ligandenanion  
 n = maximale Ligandenanzahl

$K_i$  = sukzessive Stabilitätskonstante  
 $\beta_i$  = Summenstabilitätskonstante.

Der Verteilungsquotient  $q$  ist definiert als:

$$q = \frac{\text{Summe d. Konzentrationen aller metallhaltigen Spezies in d. org. Phase}}{\text{Summe d. Konzentrationen aller metallhaltigen Spezies in d. wäßr. Phase.}} \quad (2)$$

Der Verteilungskoeffizient des Neutralkomplexes  $ML_n$  wird mit  $\lambda_n$  bezeichnet:

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

Die Konzentration an Ligandenanionen  $[L^-]$  ist durch das Dissoziationsgleichgewicht eindeutig bestimmt:



## 2.2. Mathematische Beschreibung der Extraktionskurven

Falls die Liganden am Metallion ausschließlich Anionen des Komplexbildners sind, die Komplexbildung stufenweise ohne Hydrolyse bis zum Endprodukt  $ML_n$  fortschreitet und nur der ungeladene Komplex  $ML_n$  in die organische Phase extrahiert wird, gelten für die Metallkonzentrationen in den beiden Phasen folgende Beziehungen:

$$[M]_w = \sum_{i=0}^n [ML_i]_w$$

$$[M]_o = [ML_n]_o$$

Mit der Definition des Verteilungsquotienten (Gleichung (2)) ergibt sich daraus:

$$q = \frac{[ML_n]_o}{\sum_{i=0}^n [ML_i]_w}$$

Mit den Gleichungen (1), (3) und (4) gelangt man zu folgendem Ausdruck:

$$q = \frac{\lambda_n \beta_n [L]^n}{\sum_{i=0}^n \beta_i [L]^i} \quad (5)$$

Logarithmiert ergibt sich:

$$\log q = \log(\lambda_n \beta_n) + n \cdot \log[L] - \log(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n).$$

Werden die experimentellen Daten in der Form

$$\log q = f(-\log[L])$$

aufgetragen, so gelten für die beiden auftretenden Hilfsgeraden folgende Grenzbedingungen:

I. Ist die Anionenkonzentration  $[L]$  sehr klein, kann das Subtraktionsglied vernachlässigt werden, und man erhält die lineare Beziehung

$$\log q = \log(\lambda_n \beta_n) + n \log [L].$$

Bei geringer Anionenkonzentration, d.h. bei kleinen pH-Werten, gibt also die Steigung  $n$  der Hilfsgeraden die Zahl der Liganden je Metallion im extrahierten Komplex an.

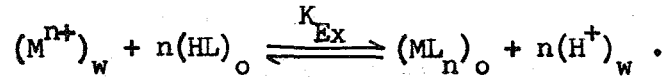
II. Ist die Anionenkonzentration groß, d.h. der Neutralkomplex  $ML_n$  vorherrschend, so gilt:

$$q = \frac{\lambda_n \beta_n [L]^n}{\beta_n [L]^n} = \lambda_n.$$

Bei hoher Anionenkonzentration, d.h. bei hohen pH-Werten, gibt also der Ordinatenwert den Verteilungskoeffizienten  $\lambda_n$  des neutralen Metallchelats an.

Im mittleren Bereich treten nacheinander die intermediären Komplexe auf. Die Steigung der Kurve ist jeweils der mittleren Ligandenzahl je Metallion proportional.

In einem Zweiphasensystem (o = organische, w = wässrige Phase) lässt sich die Bildung eines Chelats  $ML_n$  durch folgende Reaktion beschreiben:



Mit

$$q = \frac{[ML_n]_o}{[M^{n+}]_w}$$

erhält man die Definition der Extraktionskonstanten

$$K_{Ex} = q \cdot \frac{[H^+]_w^n}{[HL]_o^n} .$$

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

Neben der Darstellung der Extraktionsergebnisse in der Form  $\log q = f(-\log[L^-])$  erhält man eine sehr anschauliche Darstellung, wenn der prozentuale Anteil des extrahierten Metalls  $E\%$  an der gesamten Metallkonzentration gegen den pH-Wert aufgetragen wird (Abb. 18,19,20). Für den Fall der Volumengleichheit beider Phasen gilt dabei:

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

### 2.3. Ermittlung der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe

Ein aus der wässrigen Phase in eine beliebige organische Phase extrahierter Komplex wird im wesentlichen elektroneutral sein. Dies kann durch Anlagerung von Anionen des Chelatbildners und/oder Anionen einer zugesetzten Puffer- oder Inertsalzlösung erfolgen, oft auch durch Anlagerung von  $OH^-$ -Ionen aus dem Wasser (Hydrolyse).

Werden die experimentellen Ergebnisse in der Form  $\log q = f(-\log[L^-])$  aufgetragen, so gibt die Steigung n der Hilfsgeraden I das Verhältnis

Liganden: Metallion im extrahierten Komplex und damit dessen Zusammensetzung an (siehe Abschnitt 2.2.).

Zeigt eine Kurve über einen größeren Bereich die konstante Steigung  $n$ , so bedeutet dies, daß das Metall in der wäßrigen Phase fast ausschließlich als hydratisiertes Ion  $M^{n+}$  und in der organischen als neutrales Chelat  $ML_n$  vorliegt. Wird die Steigung geringer, so zeigt dies an, daß die Konzentration an freiem  $M^{n+}$  abnimmt. Dies tritt dann ein, wenn die Ligandenanionen im Wasser in größerem Maße mit dem Metall Komplexe des Typs  $ML^{(n-1)+}$ ,  $ML_2^{(n-2)+}$ , ... bilden oder sich die Säureanionen  $A^-$  ebenfalls an der Komplexbildung beteiligen, wobei Komplexe der Form  $MA^{(n-1)+}$ ,  $MA^{(n-2)+}$ , ... bzw. gemischte Komplexe der Form  $ML_i A_j^{(n-i-j)+}$  entstehen.

#### 2.4. Berechnung der Anionenkonzentration

Bei der Extraktion wird der pH-Wert der wäßrigen Phase gemessen. Die Anionenkonzentration  $[L^-]$  des Chelatbildners läßt sich daraus auf folgendem Wege bestimmen:

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

$$\lambda = \frac{[HL]_o}{[HL]_w} \quad (6)$$

Unter der Bedingung der Volumengleichheit der beiden Phasen gelangt man mit der Definition der Dissoziationskonstanten (Gleichung (4))

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]_w}$$

zu folgender Beziehung:

$$\begin{aligned} [HL]_{\text{gesamt}} &= [HL]_o + [HL]_w + [L^-] \\ &= \frac{[L^-][H^+]}{K_a} \cdot \lambda + \frac{[L^-][H^+]}{K_a} + [L^-] \end{aligned}$$



$$= [L^-] \frac{[H^+]}{K_a} \cdot \left[ \lambda + 1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right] \quad (7)$$

$$[L^-] = \frac{[HL]_{\text{gesamt}}}{1 + \frac{[H^+] \cdot (\lambda + 1)}{K_a}} \quad (8)$$

Die Berechnung der Anionenkonzentration des Chelatbildners nach Gleichung (8) erfolgte mit dem Rechenprogramm EXTRA 1 in FORTRAN 2 (19) auf der IBM 7074 des Kernforschungszentrums. Einen Ausschnitt der ausgedruckten Liste zeigt Abbildung 2 (Seite 17).

Durch Logarithmieren der Gleichung (7) gelangt man zu folgender Beziehung zwischen  $[L^-]$  und  $[H^+]$ :

$$-\log [L^-] = -\log K_a + \log [H^+] - \log [HL]_{\text{gesamt}} + \log \left( \lambda + 1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)$$

$$pA = pK - pH - \log [HL]_{\text{gesamt}} + \log \left( \lambda + 1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)$$

Bei den hier verwendeten Chelatbildnern ist  $K_a < 10^{-6}$ ;  $[H^+]$  erreicht maximal  $10^{-6}$ , so daß in Anbetracht der großen  $\lambda$ -Werte das letzte Glied als konstant angesehen werden kann und damit folgende Vereinfachung möglich ist:

$$pA = -\log [L^-] = \text{const.} - pH$$

Diese lineare Beziehung erlaubt die Bestimmung der Steigung und damit die Ermittlung der Zusammensetzung direkt aus den gegen den pH-Wert aufgetragenen Kurven.

## 2.5. Berechnung der Stabilitätskonstanten

Wie in Abschnitt 2.2. in Gleichung (5) abgeleitet wurde, lautet die allgemeine Extraktionsgleichung:

$$q = \frac{\lambda_n \beta_n [L]^n}{\sum_{i=0}^n \beta_i [L]^i} = \frac{\lambda_n \beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} .$$

In dem Bereich, in dem die Kurve die konstante Steigung  $n$  hat, sind, wie in Abschnitt 2.3. gezeigt wird, die Produkte  $\beta_1 [L]$ ,  $\beta_2 [L]^2$ , usw. sehr klein gegen  $\beta_n [L]^n$  und können daher vernachlässigt werden. Damit ergibt sich:

$$q = \frac{\lambda_n \beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n} .$$

Nach  $\beta_n$  aufgelöst erhält man den Ausdruck:

$$\beta_n = \frac{q}{[L]^n (\lambda_n - q)} . \quad (9)$$

Diese Beziehung gilt nur im Bereich einer konstanten Steigung  $n$  der Extraktionskurve.

EXTRA1 NO 21001 VERSION 28041967 VON EGBERT BRANDAU  
14. 8. 1970

SYSTEM HTA/CHCL3 DK UND LAMBDA EIGENER WERT JUERGEN GROSS

| DK        | FLMBDA    | CHLG      | FH        | ITAB   |        |  |
|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|--------|--|
| 4.35CE-09 | 218.30    | 0.100     | 0.830     | 2      |        |  |
| PH        | CH        | QL        | CL        | CLOG   | CHLOGO |  |
| 3.000     | 1.205E-03 | 1.646E-08 | 1.646E-09 | -8.783 | -1.002 |  |
| 3.010     | 1.177E-03 | 1.685E-08 | 1.685E-09 | -8.773 | -1.002 |  |
| 3.020     | 1.151E-03 | 1.724E-08 | 1.724E-09 | -8.763 | -1.002 |  |
| 3.030     | 1.124E-03 | 1.764E-08 | 1.764E-09 | -8.753 | -1.002 |  |
| 3.040     | 1.099E-03 | 1.805E-08 | 1.805E-09 | -8.743 | -1.002 |  |
| 3.050     | 1.074E-03 | 1.847E-08 | 1.847E-09 | -8.733 | -1.002 |  |
| 3.060     | 1.049E-03 | 1.890E-08 | 1.890E-09 | -8.723 | -1.002 |  |
| 3.070     | 1.025E-03 | 1.934E-08 | 1.934E-09 | -8.713 | -1.002 |  |
| 3.080     | 1.002E-03 | 1.979E-08 | 1.979E-09 | -8.703 | -1.002 |  |
| 3.090     | 9.793E-04 | 2.025E-08 | 2.025E-09 | -8.693 | -1.002 |  |
| 3.100     | 9.570E-04 | 2.073E-08 | 2.073E-09 | -8.683 | -1.002 |  |
| 3.110     | 9.352E-04 | 2.121E-08 | 2.121E-09 | -8.673 | -1.002 |  |
| 3.120     | 9.139E-04 | 2.170E-08 | 2.170E-09 | -8.663 | -1.002 |  |
| 3.130     | 8.931E-04 | 2.221E-08 | 2.221E-09 | -8.653 | -1.002 |  |
| 3.140     | 8.728E-04 | 2.273E-08 | 2.273E-09 | -8.643 | -1.002 |  |
| 3.150     | 8.529E-04 | 2.326E-08 | 2.326E-09 | -8.633 | -1.002 |  |
| 3.160     | 8.335E-04 | 2.380E-08 | 2.380E-09 | -8.623 | -1.002 |  |
| 3.170     | 8.146E-04 | 2.435E-08 | 2.435E-09 | -8.613 | -1.002 |  |
| 3.180     | 7.960E-04 | 2.492E-08 | 2.492E-09 | -8.603 | -1.002 |  |
| 3.190     | 7.779E-04 | 2.550E-08 | 2.550E-09 | -8.593 | -1.002 |  |
| 3.200     | 7.602E-04 | 2.609E-08 | 2.609E-09 | -8.583 | -1.002 |  |
| 3.210     | 7.429E-04 | 2.670E-08 | 2.670E-09 | -8.573 | -1.002 |  |
| 3.220     | 7.260E-04 | 2.732E-08 | 2.732E-09 | -8.563 | -1.002 |  |
| 3.230     | 7.095E-04 | 2.796E-08 | 2.796E-09 | -8.553 | -1.002 |  |
| 3.240     | 6.933E-04 | 2.861E-08 | 2.861E-09 | -8.543 | -1.002 |  |
| 3.250     | 6.775E-04 | 2.928E-08 | 2.928E-09 | -8.533 | -1.002 |  |
| 3.260     | 6.621E-04 | 2.996E-08 | 2.996E-09 | -8.523 | -1.002 |  |
| 3.270     | 6.470E-04 | 3.066E-08 | 3.066E-09 | -8.513 | -1.002 |  |
| 3.280     | 6.323E-04 | 3.137E-08 | 3.137E-09 | -8.503 | -1.002 |  |
| 3.290     | 6.179E-04 | 3.210E-08 | 3.210E-09 | -8.493 | -1.002 |  |
| 3.300     | 6.038E-04 | 3.285E-08 | 3.285E-09 | -8.483 | -1.002 |  |
| 3.310     | 5.901E-04 | 3.361E-08 | 3.361E-09 | -8.473 | -1.002 |  |
| 3.320     | 5.767E-04 | 3.440E-08 | 3.440E-09 | -8.463 | -1.002 |  |
| 3.330     | 5.635E-04 | 3.520E-08 | 3.520E-09 | -8.453 | -1.002 |  |
| 3.340     | 5.507E-04 | 3.602E-08 | 3.602E-09 | -8.443 | -1.002 |  |
| 3.350     | 5.382E-04 | 3.686E-08 | 3.686E-09 | -8.433 | -1.002 |  |
| 3.360     | 5.259E-04 | 3.772E-08 | 3.772E-09 | -8.423 | -1.002 |  |
| 3.370     | 5.140E-04 | 3.859E-08 | 3.859E-09 | -8.413 | -1.002 |  |
| 3.380     | 5.023E-04 | 3.949E-08 | 3.949E-09 | -8.403 | -1.002 |  |
| 3.390     | 4.908E-04 | 4.041E-08 | 4.041E-09 | -8.393 | -1.002 |  |
| 3.400     | 4.796E-04 | 4.136E-08 | 4.136E-09 | -8.383 | -1.002 |  |
| 3.410     | 4.687E-04 | 4.232E-08 | 4.232E-09 | -8.373 | -1.002 |  |
| 3.420     | 4.581E-04 | 4.330E-08 | 4.330E-09 | -8.363 | -1.002 |  |
| 3.430     | 4.476E-04 | 4.431E-08 | 4.431E-09 | -8.353 | -1.002 |  |
| 3.440     | 4.374E-04 | 4.534E-08 | 4.534E-09 | -8.343 | -1.002 |  |
| 3.450     | 4.275E-04 | 4.640E-08 | 4.640E-09 | -8.333 | -1.002 |  |
| 3.460     | 4.178E-04 | 4.748E-08 | 4.748E-09 | -8.323 | -1.002 |  |
| 3.470     | 4.082E-04 | 4.859E-08 | 4.859E-09 | -8.313 | -1.002 |  |
| 3.480     | 3.990E-04 | 4.972E-08 | 4.972E-09 | -8.303 | -1.002 |  |
| 3.490     | 3.899E-04 | 5.088E-08 | 5.088E-09 | -8.293 | -1.002 |  |

Abbildung 2: Auszug aus der Liste des FORTRAN-Programmes EXTRA 1 zur  
Berechnung der Anionenkonzentration des Chelatbildners

### 3. SPEKTRALPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KOMPLEXBILDUNGSGLEICHGEWICHTEN

#### 3.1. Allgemeines

Schon mehrfach wurden im Absorptionsspektrum von wäßrigen Lösungen des fünfwertigen Neptuniums und des isoelektronischen sechswertigen Plutoniums durch komplexbildende anorganische und organische Anionen starke Veränderungen festgestellt (27,28,29,30). Diese Erscheinung ist nicht auf die genannten Kationen beschränkt, sondern tritt z.B. auch beim dreiwertigen Americium und vierwertigen Plutonium auf und kann auch dort zur Bestimmung von Komplexgleichgewichten ausgenutzt werden. Diese Veränderungen lassen sich dadurch interpretieren, daß beim Austausch eines Wassermoleküls aus der inneren Hydratationssphäre gegen einen Komplexliganden die intensive, scharfe Bande des hydratisierten Kations verschwindet und gleichzeitig bei höherer Wellenlänge eine für den gebildeten Komplex charakteristische Bande erscheint. Aus einer Reihe von Extinktionsmessungen bei veränderter Ligandenkonzentration bzw. verändertem pH-Wert lassen sich die Zusammensetzung und die Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe bestimmen.

#### 3.2. Berechnung der Stabilitätskonstanten aus spektralphotometrischen Daten

Für jeden Meßpunkt der spektralphotometrischen Titration sind folgende Daten vorhanden (30): die Extinktion  $E$ , die Einwaagekonzentration des Metalls  $M_0$  und des Liganden  $L_0$  sowie der pH-Wert bzw. die  $H^+$ -Ionenkonzentration der Lösung. Eine Titration besteht aus 10-20 Meßpunkten im Abstand von 0,2-0,5 pH-Einheiten. Der Zusammenhang der Versuchsdaten mit den gesuchten Stabilitätskonstanten  $\beta_1$  lautet in der Schreibweise nach (31):

$$E(\lambda) = M_0 \cdot \frac{\epsilon_M + \epsilon_1 \beta_1 L + \epsilon_2 \beta_2 L^2 + \dots + \epsilon_n \beta_n L^n}{1 + \beta_1 L + \beta_2 L^2 + \dots + \beta_n L^n} \quad (10)$$

Darin bedeutet  $\epsilon$  den molaren Extinktionskoeffizienten (freies Metallion:  $\epsilon_M$ ; i-ter Komplex:  $\epsilon_i$ ) und  $L$  die Konzentration der Ligandenanionen.  $M L_n$

ist der Komplex mit der maximalen Ligandenanzahl. Die Ligandenanionenkonzentration  $L$  ist aus der  $H^+$ -Ionenkonzentration  $H$  und den Dissoziationskonstanten  $K_1$  bis  $K_m$  des Liganden wie folgt zu berechnen:

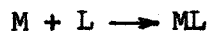
$$L = L_F \cdot \prod_{i=1}^m K_i / \left[ H^m + \sum_{i=1}^m (H^{m-i} \cdot \prod_{j=1}^i K_j) \right] . \quad (11)$$

Mit  $L_F$  wird die Konzentration des nicht im Komplex gebundenen Liganden bezeichnet; sie ist gleich der Einwaagekonzentration  $L_0$  vermindert um die bei der Komplexbildung verbrauchte Menge. Ihre Berechnung erfolgt mit:

$$L_F = L_0 - M_0 \sum_{i=1}^n i \cdot \beta_i L^i / \left( 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i L^i \right) . \quad (12)$$

Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gleichungen (10-12) sind:

1. Alle metallhaltigen Komponenten und nur diese tragen zur Lichtabsorption bei.
2. Die Stabilitätskonstanten werden im Sinne der Bildungsreaktion



definiert.

3. Als Reaktionspartner tritt nur der völlig dissoziierte Ligand auf.
4. Alle lichtabsorbierenden Komponenten erfüllen das Lambert-Beer'sche Gesetz.

Zwei Eigenschaften dieses Gleichungssystems sind für die Spektralphotometrie charakteristisch und verhindern eine direkte rechnerische Auswertung: erstens ist der Zusammenhang zwischen der Extinktion und den Stabilitätskonstanten nicht linear, da die  $\beta_i$  sowohl im Zähler als auch im Nenner der Gleichung (10) vorkommen, und zweitens gibt es neben den  $\beta_i$  noch die ebenfalls nur zum Teil bekannten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_i$ . Im hier vorliegenden Fall ist nur der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_M$  des freien Metallions bekannt. Da es für jede der  $n$  Komplexverbindungen ein  $\beta_i$  und je Wellenlänge ein  $\epsilon_i$  gibt, sind mindestens  $2n$  Parameter zu berechnen.

Für solche nichtlinearen Probleme sind grafische oder iterative Lösungen vorgeschlagen worden (32,33). Eberle (29,30) hat für die Auswertung solcher spektralphotometrischer Messungen das Rechenprogramm PHOTO 4 in FORTRAN 4 für die IBM 360 des Kernforschungszentrums entwickelt (30a). Das Prinzip des Programms besteht darin, diejenigen Stabilitätskonstanten und Extinktionskoeffizienten zu suchen, die eine passend definierte Fehlerquadratsumme  $U$  zu einem Minimum machen (Gauß'sche Fehlerquadratmethode). Für die Spektralphotometrie ist  $U$  gleich der Summe aller Quadrate der Differenz zwischen der gemessenen und der nach Gleichung (10) berechneten Extinktion. Von allen unbekanntem Parametern muß zu Beginn eine Schätzung eingegeben werden. Einen Ausschnitt der ausgedruckten Liste zeigt Abbildung 3.

PROGRAMM PHOTO4 PNO5940 AF281069-PHOTO4/3  
BERECHNUNG EINER PHOTOMETRISCHEN TITRATION NACH DER FEHLERQUADRATMETHODE

VERSUCH NP(V)/2.0E-03 M HBA T=25.0 MUE=0.1 09 06 70 JUERGEN GROSS RECHNUNGSDATUM 29. 7. 1970

VERWENDETE UNTERPROGRAMME  
 ANIONS 05914 AF281069-PHOTO4/2 FUER PHOTO4/JONAS4  
 FEQANS 05955 AF281069-PHOTO4/3 VERW.MIT MIKQOS  
 MIKQOS 05956 AF281069-PHOTO4/2 FUER FEQANS 05950  
 ANFUNS 05941-S1 AF281069-PHOTO4/3 FUER PHOTO4/FEQANS  
 EMALER 05942 AF281069-PHOTO4/2 FUER PHOTO4/ANFUNS  
 BERECHNUNG DES QUOTIENTEN QLI=L/HNL FINER SAEURE HNL  
 ANGLEICH MITTELS DER FEHLERQUADRATMETHODE - POS.PARAMETER  
 MINIMALISIERUNG EINER KONVEX-QUADRAT.FUNKTION  
 REAKTION M-ML--ML6(KTR=1),M-MHL-MHLL-MHLL5(KTR=-1),ND=1-6  
 ZEICHNET DAS ERGEBNISDIAGRAMM

PHASE 4 ENDERGEBNIS MINIMUM VON GFQS GEFUNDEN

KONTROLLZAHLEN NM NB NW ND IDIAG KDO KTR NAUS ITR NSB FH GFQS RFQS  
 20 2 3 1 1 3 1 1 6 360 8.200E-01 1.111E-03 4.622E-03  
 DISS.-KONS. DES LIGANDEN DK(1) DK(2) DK(3) DK(4) DK(5) DK(6)  
 1.096E-09

GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN KOMPONENTE 1 2 3  
 ANFANGSWERTE 9.634E 04 5.428E 08  
 ENDWERTE 9.733E 04 7.233E 08  
 M. QU.FEHLER 1.978E 03 4.091E 07  
 MIN.-KENNZIFFER 1 1

EXT.-MODUL  
 1. WELLENLAENGE 9805 A ANFANGSWERTE 1960.000 181.983 85.421  
 GEW.-FAKTOR 1.000E 00 ENDWERTE 1960.000 205.859 86.496  
 M. QU.FEHLER 0.0 13.802 6.595  
 MIN.-KENNZIFFER 0 1 1  
 2. WELLENLAENGE 9920 A ANFANGSWERTE 85.408 1369.573 521.497  
 GEW.-FAKTOR 1.000E 00 ENDWERTE 85.408 1379.162 561.244  
 M. QU.FEHLER 0.0 13.238 9.232  
 MIN.-KENNZIFFER 0 1 1  
 3. WELLENLAENGE 9995 A ANFANGSWERTE 30.659 307.791 1084.397  
 GEW.-FAKTOR 1.000E 00 ENDWERTE 30.659 267.117 1050.118  
 M. QU.FEHLER 0.0 11.764 8.829  
 MIN.-KENNZIFFER 0 1 1

MESS- UND RECHENWERTE

| IM | PH    | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) | CLIG      | CME       | QL        | CL        | F         | ED(1)   | ED(2)   | ED(3)   |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|---------|
| 1  | 1.731 | 0.896 | 0.039 | 0.014 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 4.833E-08 | 9.665E-11 | 1.147E-06 | 0.0011  | -0.0001 | 0.0000  |
| 2  | 2.647 | 0.894 | 0.039 | 0.014 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 3.981E-07 | 7.961E-10 | 7.659E-07 | -0.0009 | -0.0001 | -0.0000 |
| 3  | 3.614 | 0.893 | 0.047 | 0.021 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 3.687E-06 | 7.373E-09 | 1.072E-04 | -0.0014 | 0.0076  | 0.0069  |
| 4  | 4.547 | 0.894 | 0.052 | 0.024 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 3.158E-05 | 6.308E-08 | 1.912E-04 | 0.0041  | 0.0094  | 0.0093  |
| 5  | 5.143 | 0.873 | 0.066 | 0.024 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 1.245E-04 | 2.477E-07 | 2.359E-04 | -0.0030 | 0.0131  | 0.0074  |
| 6  | 5.532 | 0.851 | 0.078 | 0.023 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 3.048E-04 | 6.019E-07 | 4.806E-05 | 0.0006  | 0.0063  | 0.0029  |
| 7  | 6.033 | 0.758 | 0.133 | 0.032 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 9.653E-04 | 1.861E-06 | 1.673E-04 | -0.0125 | 0.0031  | 0.0005  |
| 8  | 6.430 | 0.644 | 0.217 | 0.050 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 2.404E-03 | 4.457E-06 | 8.473E-06 | -0.0025 | -0.0011 | -0.0017 |
| 9  | 6.715 | 0.531 | 0.296 | 0.071 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 4.623E-03 | 8.220E-06 | 5.078E-03 | 0.0053  | -0.0044 | -0.0020 |
| 10 | 7.052 | 0.377 | 0.393 | 0.107 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 9.988E-03 | 1.670E-05 | 1.978E-05 | 0.0036  | -0.0012 | -0.0023 |
| 11 | 7.380 | 0.245 | 0.451 | 0.154 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 2.101E-02 | 3.286E-05 | 9.556E-06 | -0.0013 | -0.0015 | -0.0024 |
| 12 | 7.691 | 0.159 | 0.462 | 0.210 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 4.207E-02 | 6.151E-05 | 9.809E-06 | -0.0020 | -0.0019 | -0.0015 |
| 13 | 8.002 | 0.109 | 0.446 | 0.281 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 8.245E-02 | 1.127E-04 | 1.202E-04 | 0.0008  | 0.0064  | 0.0089  |
| 14 | 8.253 | 0.082 | 0.406 | 0.317 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 1.380E-01 | 1.794E-04 | 5.434E-06 | -0.0008 | -0.0013 | -0.0018 |
| 15 | 8.521 | 0.068 | 0.379 | 0.362 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 2.289E-01 | 2.843E-04 | 4.782E-05 | 0.0014  | 0.0066  | 0.0114  |
| 16 | 8.780 | 0.058 | 0.344 | 0.395 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 3.501E-01 | 4.209E-04 | 1.998E-05 | 0.0004  | -0.0009 | 0.0044  |
| 17 | 9.022 | 0.051 | 0.324 | 0.408 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 4.847E-01 | 5.703E-04 | 1.332E-05 | -0.0018 | -0.0026 | -0.0019 |
| 18 | 9.229 | 0.051 | 0.316 | 0.423 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 6.023E-01 | 7.001E-04 | 5.064E-06 | 0.0007  | 0.0002  | 0.0021  |
| 19 | 9.488 | 0.048 | 0.305 | 0.429 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 7.333E-01 | 8.440E-04 | 5.277E-06 | -0.0004 | -0.0022 | -0.0006 |
| 20 | 9.730 | 0.048 | 0.301 | 0.428 | 0.0   | 2.000E-03 | 4.566E-04 | 8.276E-01 | 9.473E-04 | 4.370E-05 | 0.0006  | -0.0014 | -0.0016 |

PHASE SAUFRUF EMALER FUER ERGEBNISDIAGRAMM

EINGABE FUER DIAGRAMM PHMIN PHMAX PHMST EMIN EMAX EMST CMD CLGD  
 0.0 10.000 1.000 0.0 1.000 0.103 0.457E-03 0.200E-02

ZEICHNEN DER MESSWERTE  
 IW = 1 KRZ = 1 IDPLOT = 1

**Abbildung 3:** Auszug aus der Liste des FORTRAN-Programmes PHOTO 4 zur Berechnung der Stabilitätskonstanten und molaren Extinktionskoeffizienten aus Werten der "spektralphoto-metrischen Titration"

#### 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER EXTRAKTION VON SECHSWERTIGEM URAN MIT 1.3-DIKETONEN

##### 4.1. Beeinflussung von Extraktionsgleichgewichten

###### 4.1.1. Das Zentralatom

Wie bereits ausführlich untersucht wurde, steht die Stabilität einer Komplexverbindung in engem Zusammenhang mit den Eigenschaften des Zentralatoms (34,35,36,37). Dyrssen (22) zeigte, daß die freie Energie einer Komplexverbindung proportional dem Ionenpotential des Zentralatoms ist:

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

$z$  = Ladung des Metallions

$r$  = Ionenradius in Å .

Durch Auftragen der bei der Extraktion einer homologen Reihe von Elementen mit demselben Komplexbildner gefundenen  $\text{pH}_{1/2}$ -Werte über  $1/r$  läßt sich diese Beziehung leicht überprüfen. Sie gilt jedoch nur in erster Näherung, wie Genow und Kassabow (38) bei der Extraktion der Seltenen Erden mit HTTA nachweisen konnten, da auch die Struktur der Elektronenhülle einen erheblichen Einfluß ausübt. Entsprechend dem mit steigender Massenzahl abnehmenden Einfluß der zusätzlichen 4f-Elektronen folgt daraus die Abnahme des Trennfaktors zwischen zwei benachbarten Seltenen Erden mit steigender Ordnungszahl. Zur Abschätzung von Ergebnissen werden in Tabelle 4 die Ionenradien der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden angegeben (39).

###### 4.1.2. Der Chelatbildner

In der homologen Reihe der 1.3-Diketone erniedrigt der Ersatz einer  $\text{CH}_3$ - durch eine elektronenanziehende Gruppe den  $\text{pK}$ -Wert und erhöht die Wasserlöslichkeit. Bei Einführung einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist dieser Effekt deutlich zu erkennen (vergl. Tab. 5).

$\lambda$  ist dabei der in Abschnitt 2.4. Gleichung (6) definierte Verteilungskoeffizient des undissoziierten Komplexbildners zwischen der organischen und der wäßrigen Phase.



Tabelle 4: Ionenradien der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden

| Zahl der 4f-<br>oder 5f-<br>Elektronen | Lanthaniden-<br>element | Ionenradius<br>[Å] | Actiniden-<br>element | Ionenradius<br>[Å] |
|----------------------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| 0                                      | La                      | 1,061              | Ac                    | 1,11               |
| 1                                      | Ce                      | 1,034              | Th                    | 1,07               |
| 2                                      | Pr                      | 1,013              | (Pa)                  | (1,05)             |
| 3                                      | Nd                      | 0,995              | U                     | 1,03               |
| 4                                      | Pm                      | (0,979)            | Np                    | 1,01               |
| 5                                      | Sm                      | 0,964              | Pu                    | 1,00               |
| 6                                      | Eu                      | 0,950              | Am                    | 0,99               |
| 7                                      | Gd                      | 0,938              | Cm                    | 0,98               |
| 8                                      | Tb                      | 0,923              | Bk                    | 0,97               |
| 9                                      | Dy                      | 0,908              | Cf                    | 0,96               |
| 10                                     | Ho                      | 0,894              |                       |                    |
| 11                                     | Er                      | 0,881              |                       |                    |
| 12                                     | Tm                      | 0,869              |                       |                    |
| 13                                     | Yb                      | 0,858              |                       |                    |
| 14                                     | Lu                      | 0,848              |                       |                    |

Die Werte in Klammern sind experimentell noch nicht gesichert

Tabelle 5: Beeinflussung von pK- und  $\lambda$ -Wert durch Ersatz einer CH<sub>3</sub>-  
durch eine CF<sub>3</sub>-Gruppe

| Substanz | pK-Wert | log $\lambda$ (CHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O) |
|----------|---------|-----------------------------------------------------|
| HAA      | 8,82    | 1,37                                                |
| HTAA     | 6,30    | 0,289                                               |
| HFA      | 8,64    | 2,12                                                |
| HFTA     | 5,87    | 1,25                                                |
| HTA      | 8,36    | 2,34                                                |
| HTTA     | 6,23    | 1,84                                                |
| HBA      | 8,96    | 3,44                                                |
| HBTA     | 6,30    | 2,71                                                |

Der Ersatz einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch einen aromatischen Substituenten verändert den pK-Wert nur wenig, jedoch steigt  $\lambda$  durch den hydrophoben Charakter des aromatischen Rests stark an (Tab. 6):

Tabelle 6: Beeinflussung von pK- und  $\lambda$ -Wert durch Einführung aromatischer Substituenten

| Substanz | pK-Wert | $\log \lambda$ ( $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ )<br>$\mu = 0,1$ |
|----------|---------|----------------------------------------------------------------------|
| HTAA     | 6,30    | 0,289                                                                |
| HFTA     | 5,87    | 1,25                                                                 |
| HTTA     | 6,23    | 1,84                                                                 |
| HBTA     | 6,30    | 2,71                                                                 |
| HAA      | 8,82    | 1,37                                                                 |
| HFA      | 8,64    | 2,12                                                                 |
| HTA      | 8,36    | 2,34                                                                 |
| HBA      | 8,96    | 3,44                                                                 |
| HDBM     | 9,35    | 5,40                                                                 |

Durch die Kombination der Einflüsse beider Arten von Substituenten entstehen Komplexbildner, deren Chelate bereits bei niedrigen pH-Werten gebildet werden und die weitgehend in die organische Phase übergehen, wie in Tabelle 1 Abschnitt 1.2.1. zu sehen ist.

Zweckmäßig wird die Extraktion in zwei Abschnitte aufgeteilt (zur Vereinfachung wird nur die Bildung des Chelates vom Typ  $\text{ML}_n$  betrachtet):

a) Die Bildung des Chelates in der wässrigen Phase:

Diese wird durch seine Stabilitätskonstante  $\beta_n$  und bei konstanter Metallionenkonzentration durch die Konzentration der Ligandenanionen  $[\text{L}^-]$  bestimmt:

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}^{n+}][\text{L}^-]^n} .$$

b) Die Extraktion des Komplexes in die organische Phase:

Diese hängt von der Löslichkeit des Komplexes in beiden Phasen ab

und steht in engem Zusammenhang mit dem Verteilungskoeffizienten des Komplexbildners. Schwach polare Verbindungen werden besser in die organische Phase übergehen als stärker polare.

HTTA erweist sich deswegen als ein den meisten andern 1,3-Diketonen überlegener Komplexbildner, weil es einerseits einen nicht zu hohen Verteilungskoeffizienten  $\lambda$  besitzt und damit in der wäßrigen Phase genügend Ligandenanionen zur Komplexbildung zur Verfügung stehen und andererseits die gebildeten Chelate durch den hydrophoben aromatischen Rest noch nahezu vollständig in die organische Phase übergehen.

#### 4.1.3. Die Ionenstärke

Während einer Extraktion ändert sich die Ionenstärke einer Lösung und damit auch der Aktivitätskoeffizient der in der Lösung vorhandenen Ionen. Um nun konstante, wenn auch unbekannte Aktivitätskoeffizienten zu erhalten, wird die wäßrige Phase mit einem Überschuß eines Inertsalzes versetzt. Im allgemeinen verwendet man hierzu  $\text{NaClO}_4$  oder  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , da das Perchloration (neben dem  $\text{BF}_4^-$ -Ion) von allen Anionen die geringste Komplexbildungstendenz aufweist und daher gemischte Komplexe (siehe Abschnitt 2.3.) ausgeschlossen werden können. In dieser Arbeit wird bei der Extraktion eine Ionenstärke an  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  von  $\mu = 0,1$  verwendet.

Wie in den Arbeiten (19,40,41) gezeigt wird, nimmt bei Erhöhung der Ionenstärke der  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert ab, während  $\lambda_n$  beträchtlich steigt. Die Zunahme von  $\lambda_n$  bei höherer Ionenstärke wird durch die Verminderung des "freien Wassers" verursacht und wird oft zum "Aussalzen" organischer Substanzen benutzt. Zebroski (42) fand einen Anstieg des Verteilungskoeffizienten  $\lambda$  von HTTA zwischen Benzol und Wasser von 49 auf 447, wenn die Ionenstärke von 0,6 auf 6,1 erhöht wurde. Die Erniedrigung des  $\text{pH}_{1/2}$ -Werts wird im wesentlichen durch die bei höherer Ionenstärke größere Dissoziation des Chelatbildners verursacht.

Die Definition der Dissoziationskonstanten einer schwachen Säure lautet:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} \cdot \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{L}^-}}{f_{\text{HL}}}$$

$$pK = -\log K_a = pH + \log \frac{[HL]}{[L^-]} + \log \frac{f_{HL}}{f_{L^-}} .$$

Setzt man für die einzelnen Aktivitätskoeffizienten die Debye-Hückel'sche Gleichung ein

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

- $z_i$  - Wertigkeit des Ions  $i$
- $a_i$  - Abstand in der Ionenwolke vom Nachbarion
- $\alpha, \beta$  - Konstanten für Temperatur und Lösungsmittel
- $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  [Mol/l]  
(Ionenstärke),

so erhält man:

$$pK = pH + \log \frac{[HL]}{[L^-]} - 2\alpha(z-1)\sqrt{\mu} .$$

Der pK-Wert muß also mit wachsender Ionenstärke abnehmen.

Obige Aussagen werden bestätigt durch die Werte, die für den Verteilungskoeffizienten  $\lambda$  zwischen Chloroform und Wasser und den pK-Wert von HBTA bei den Ionenstärken  $\mu = 0,1$  und  $\mu = 1,0$  gefunden wurden (19):

Tabelle 7: Abhängigkeit von  $\lambda$ - und pK-Wert von der Ionenstärke für HBTA/CHCl<sub>3</sub> (T = 25°C)

| Ionenstärke | pK   | $\lambda$ |
|-------------|------|-----------|
| 0,1         | 6,30 | 519       |
| 1,0         | 6,22 | 698       |

#### 4.1.4. Die Temperatur

Schreck zeigte bei der Extraktion von Am<sup>3+</sup> mit 0,1 M HBTA in CHCl<sub>3</sub> bei  $\mu = 0,1$  und konstantem pH-Wert, daß der Verteilungsquotient mit der Temperatur leicht ansteigt (19). Er erklärte diesen Effekt durch steigende

Dissoziation des Komplexbildners mit wachsender Temperatur oder durch thermodynamische Einflüsse. Um solche Änderungen zu vermeiden, wurden alle Messungen bei konstanter Temperatur ( $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

#### 4.1.5. Die Lösungsmittel

Im allgemeinen sinkt mit Abnahme der Polarität des organischen Lösungsmittels die Löslichkeit des Komplexbildners und der Verteilungskoeffizient. Hexon (MIBK) als Lösungsmittel verhält sich jedoch anders. Die gegenüber  $\text{CHCl}_3$  kleineren  $\lambda_n$ -Werte (Abb. 10,11,12,13, Tab. 10) scheinen aufgrund der guten Löslichkeit von Hexon in Wasser verständlich, während der stark erniedrigte  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert auf einen unmittelbaren Einfluß des Lösungsmittels auf die Extraktion hinweist. Dieses Problem (synergistischer Effekt) wird in Abschnitt 4.4. näher untersucht.

### 4.2. Vergleich und Auswertung der Extraktionskurven von sechswertigem Uran mit 1,3-Diketonen

#### 4.2.1. Zusammensetzung der extrahierten Komplexe

Wie in Abschnitt 2.3. ausgeführt wurde, läßt sich durch Auftragen der experimentellen Werte in der Form  $\log q = f(-\log[\text{L}^-])$ , wobei in guter Näherung  $-\log[\text{L}^-] = \text{const.} - \text{pH}$  gilt, die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe anhand der Steigung  $n$  der Kurve bestimmen. Um genaue Werte für  $n$  zu erhalten, müssen diese möglichst weit vom Bereich konstanter Extraktion entfernt, jedoch bei noch gut meßbaren Verteilungsquotienten abgelesen werden.

#### 4.2.2. Extraktion mit Acetylaceton, Furoylaceton, Thenoylaceton und Benzoylaceton

Die Extraktionskurven (Abb. 4,5,6,7) zeigen in allen Fällen die Steigung  $n = 2$ . Damit wird angezeigt, daß die Chelate  $\text{UO}_2(\text{AA})_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{FA})_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{TA})_2$  bzw.  $\text{UO}_2(\text{BA})_2$  extrahiert werden.

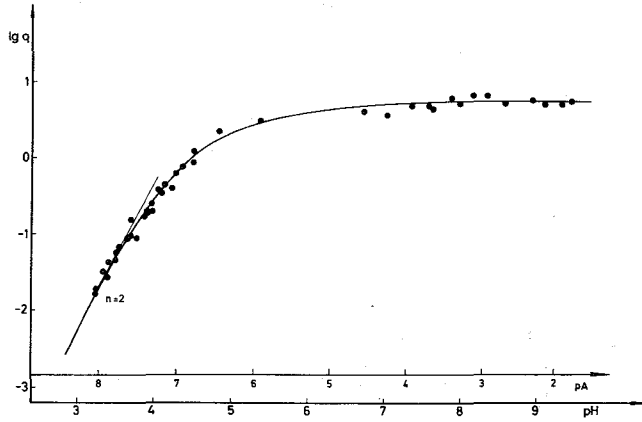


Abbildung 4:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit  
 0,1 M HAA/ $CHCl_3$   
 ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

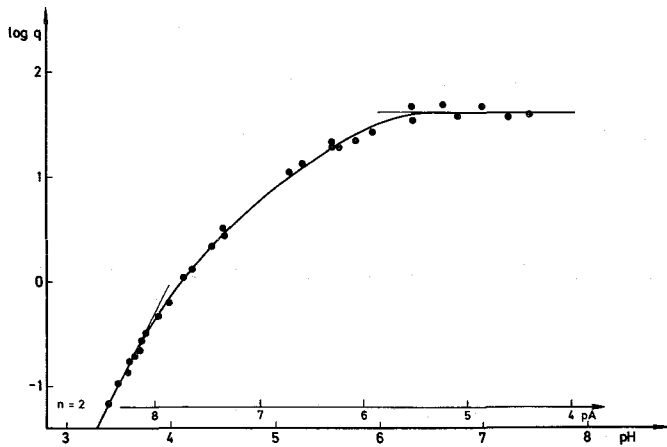


Abbildung 5:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit  
 0,1 M HFA/ $CHCl_3$   
 ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

In Tabelle 8 werden die erhaltenen  $pH_{1/2}$ - und  $\log \lambda_n$ -Werte zusammengestellt.

Tabelle 8: Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M Lösungen verschiedener homologer 1.3-Diketone in  $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

| Komplexbildner | $pH_{1/2}$ | $\log \lambda_n$ |
|----------------|------------|------------------|
| HAA            | 4,52       | 0,75             |
| HFA            | 4,10       | 1,61             |
| HTA            | 3,79       | 1,87             |
| HBA            | 3,96       | 1,63             |

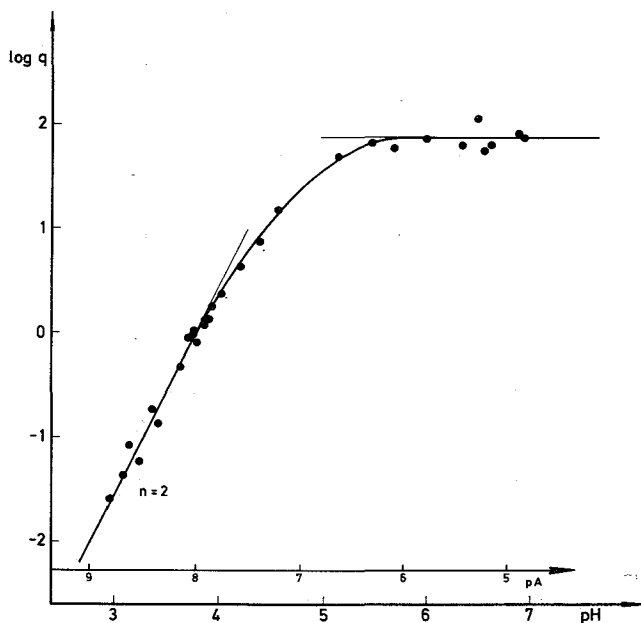


Abbildung 6:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$   
mit 0,1 M HTA/ $CHCl_3$   
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

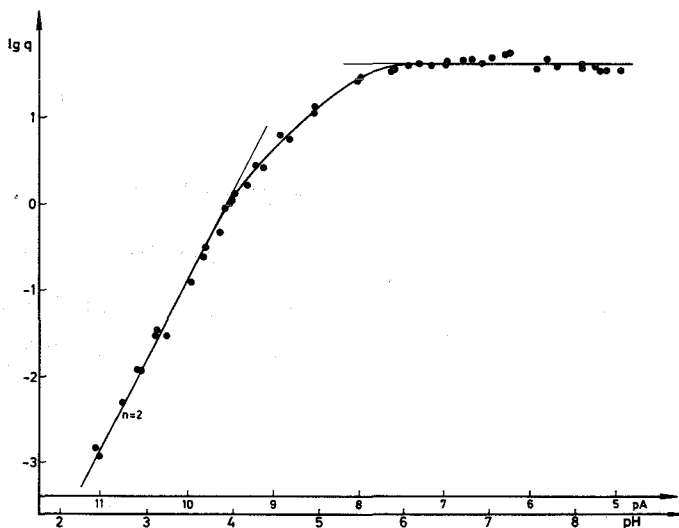


Abbildung 7:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$   
mit 0,1 M HBA/ $CHCl_3$   
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

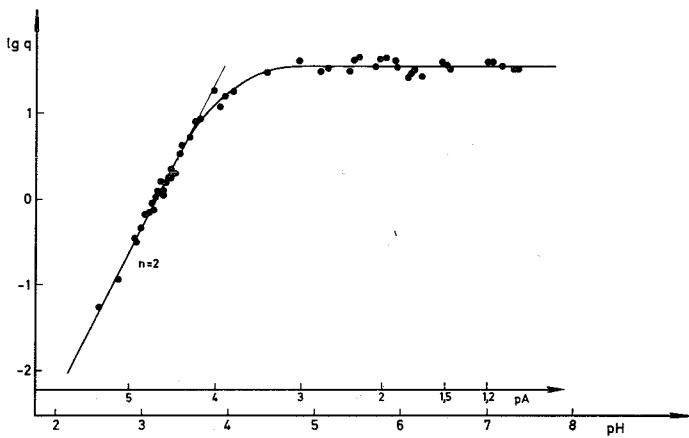
4.2.3. Extraktion mit Trifluoracetylaceton, Furoyltrifluoraceton,  
Thenoyltrifluoraceton und Benzoyltrifluoraceton

Wie bei den unsubstituierten Komplexbildnern zeigen die Extraktionskurven (Abb. 8,9,10,11) in allen Fällen die Steigung  $n = 2$ . Es werden also die Komplexe  $UO_2(TAA)_2$ ,  $UO_2(FTA)_2$ ,  $UO_2(TTA)_2$  bzw.  $UO_2(BTA)_2$  extrahiert.

Tabelle 9 zeigt eine Zusammenstellung der erhaltenen  $pH_{1/2}$ - und  $\log \lambda_n$ -Werte.

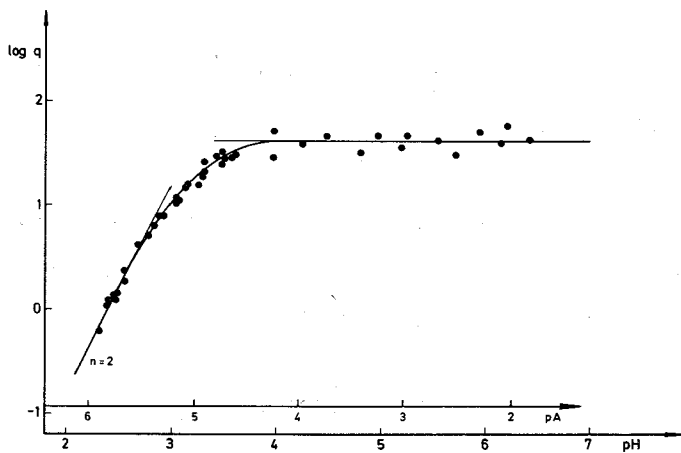
**Tabelle 9:** Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M Lösungen verschiedener homologer 1.3-Diketone in  $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

| Komplexbildner | $pH_{1/2}$ | $\log \lambda_n$ |
|----------------|------------|------------------|
| HTAA           | 3,18       | 1,55             |
| HFTA           | 2,40       | 1,62             |
| HTTA           | 2,32       | 2,81             |
| HBTA           | 2,66       | 2,44             |



**Abbildung 8:**

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M HTAA/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )



**Abbildung 9:**

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M HFTA/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )



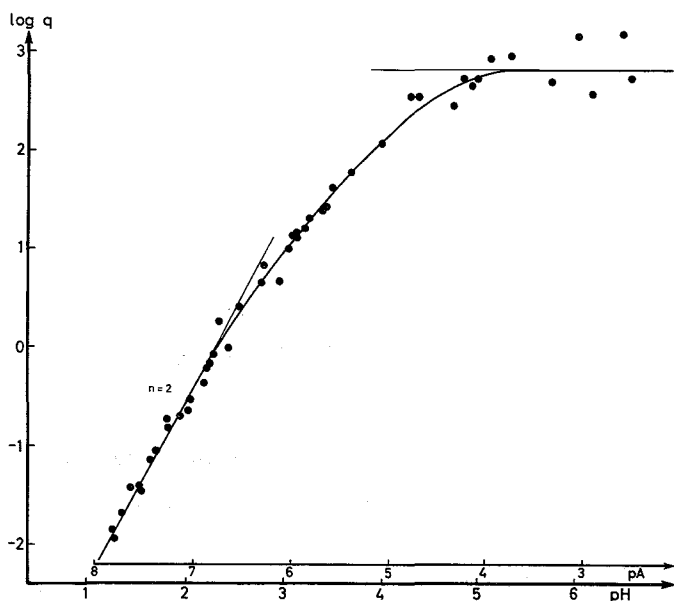


Abbildung 10:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$   
mit 0,1 M HTTA/ $CHCl_3$   
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

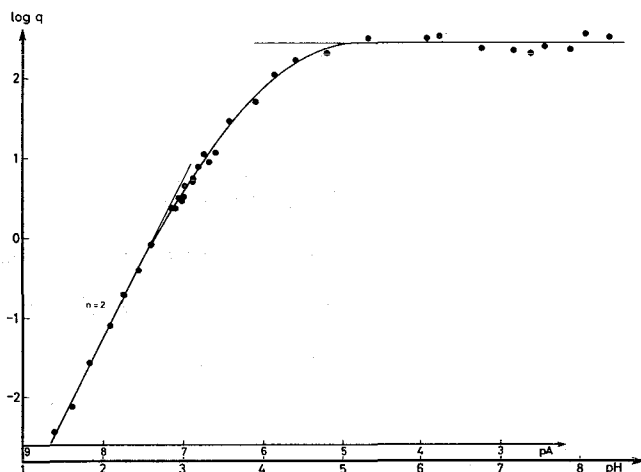


Abbildung 11:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$   
mit 0,1 M HBTA/ $CHCl_3$   
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

Mit HTTA und HBTA wurde auch mit Hexon anstelle von Chloroform als Lösungsmittel extrahiert (Abb. 12,13) (Seite 32). Auch hierbei wurde die Steigung  $n = 2$  erhalten, d.h. auch hier wurden die Chelate  $UO_2(TTA)_2$  bzw.  $UO_2(BTA)_2$  extrahiert.

Wie erwartet liegen die  $pH_{1/2}$ - und  $\lambda_n$ -Werte bei der Extraktion mit Chloroform als Lösungsmittel wesentlich höher als bei der Extraktion mit Hexon, womit das in Abschnitt 4.1.5. Gesagte bestätigt wird.

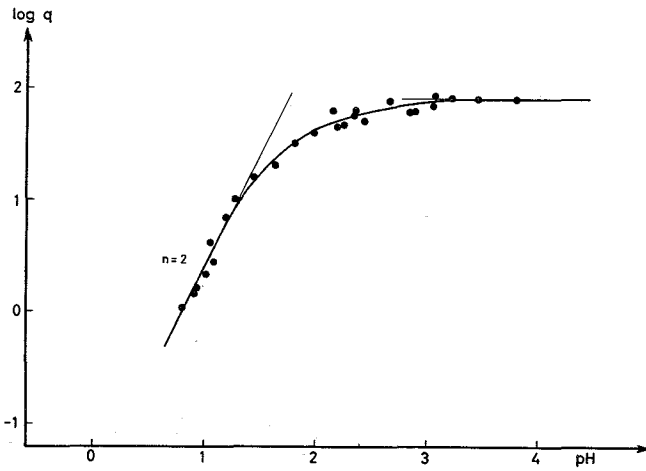


Abbildung 12:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$   
mit 0,1 M HTTA/Hexon  
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

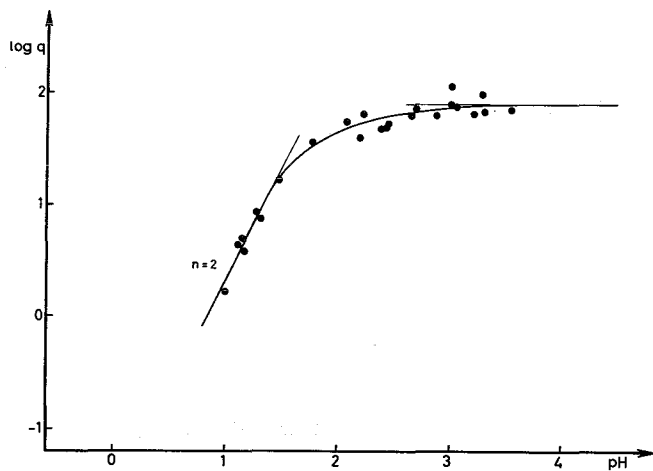


Abbildung 13:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$   
mit 0,1 M HBTA/Hexon  
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

Tabelle 10 zeigt einen Vergleich der bei der Extraktion mit Chloroform und mit Hexon erhaltenen Werte.

Tabelle 10: Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M HTTA/ $CHCl_3$ , 0,1 M HTTA/MIBK, 0,1 M HBTA/ $CHCl_3$  und 0,1 M HBTA/MIBK ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

| Komplexbildner | $pH_{1/2}$ |      | $\log \lambda_n$ |      |
|----------------|------------|------|------------------|------|
|                | $CHCl_3$   | MIBK | $CHCl_3$         | MIBK |
| HTTA           | 2,32       | 0,80 | 2,81             | 1,91 |
| HBTA           | 2,66       | 0,85 | 2,44             | 1,89 |

4.2.4. Extraktion mit Hexafluoracetylaceton, Difuroylmethan, Dithenoyl-  
methan und Dibenzoylmethan

Auch hier zeigen die Extraktionskurven (Abb. 14,15,16,17) alle die Steigung  $n = 2$ , was bedeutet, daß auch hier die 1:2-Chelate  $UO_2(HAA)_2$ ,  $UO_2(DFM)_2$ ,  $UO_2(DIM)_2$  und  $UO_2(DBM)_2$  extrahiert werden.

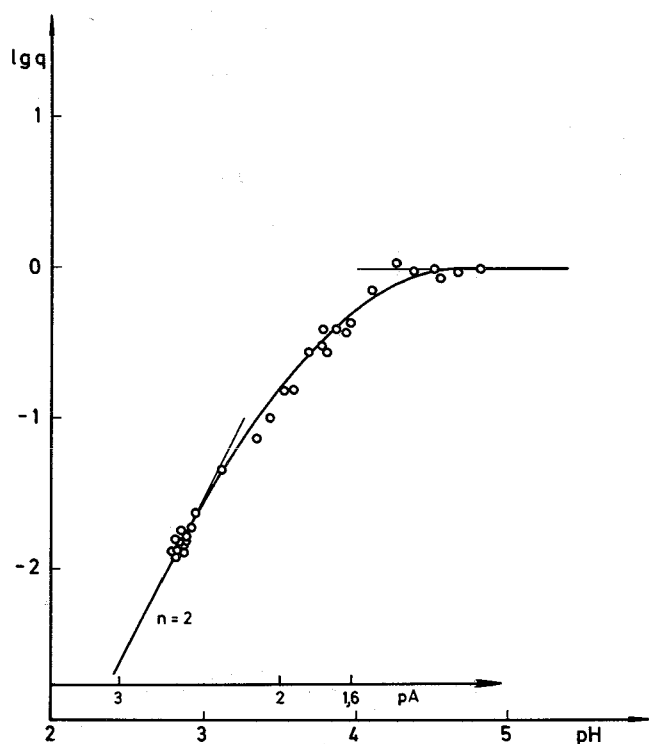


Abbildung 14:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$   
mit 0,1 M HHAA/ $CHCl_3$   
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

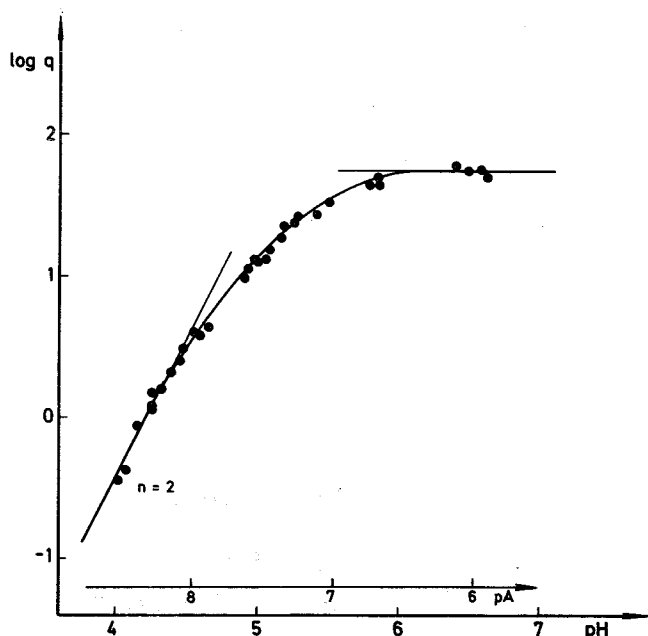


Abbildung 15:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$   
mit 0,1 M HDFM/ $CHCl_3$   
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

Tabelle 11 zeigt die bei den Extraktionen erhaltenen Daten.

Tabelle 11: Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M Lösungen verschiedener homologer 1,3-Diketone in  $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

| Komplexbildner | $pH_{1/2}$ | $\log \lambda_n$ |
|----------------|------------|------------------|
| HHAA           | ----       | -0,019           |
| HDFM           | 4,22       | 1,75             |
| HDIM           | 3,15       | 2,25             |
| HDEM           | 3,88       | 1,80             |

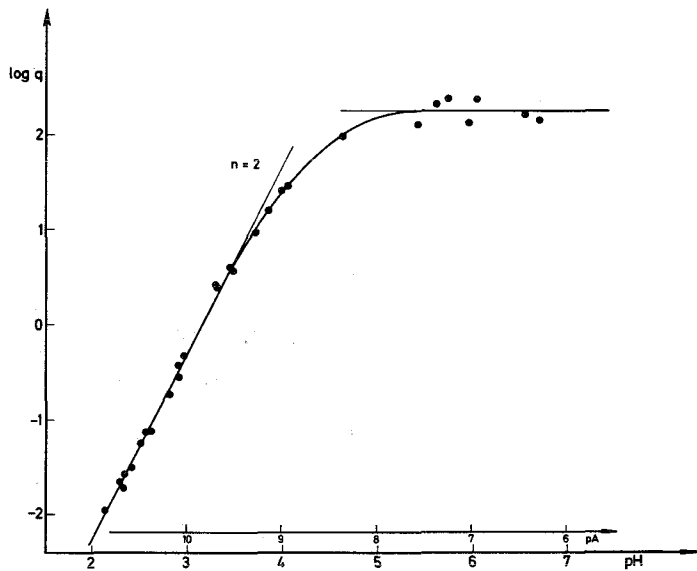


Abbildung 16:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M HDIM/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

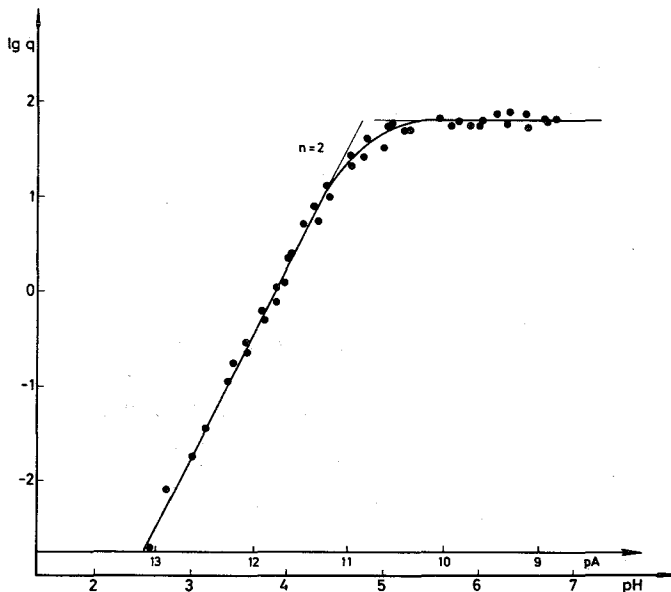


Abbildung 17:

Die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M HDEM/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

#### 4.2.5. Zusammenfassende Diskussion der Extraktion mit 1.3-Diketonen

Unabhängig vom Chelatbildner und dem Lösungsmittel wurden wie erwartet in allen Fällen 1:2-Chelate extrahiert. In den Abbildungen 18, 19, 20 werden die homologen Reihen von Chelatbildnern untereinander verglichen. Durch Auftragen der extrahierten Menge des Metalls in Prozent (E%) gegen den pH-Wert erhält man sehr anschauliche Kurven.

Es zeigt sich, daß in jeder der drei homologen Reihen von 1.3-Diketonen das thienylsubstituierte 1.3-Diketon der beste Chelatbildner ist, der stets den niedrigsten  $\text{pH}_{1/2}$ - und den höchsten  $\lambda_n$ -Wert besitzt. Nimmt man den  $\lambda_n$ -Wert als Kriterium, so folgt nach dem thienyl- das phenylsubstituierte 1.3-Diketon, darauf folgt das furylsubstituierte Derivat, und den kleinsten  $\lambda_n$ -Wert besitzt stets das methylsubstituierte 1.3-Diketon, der Grundkörper der jeweiligen homologen Reihe.

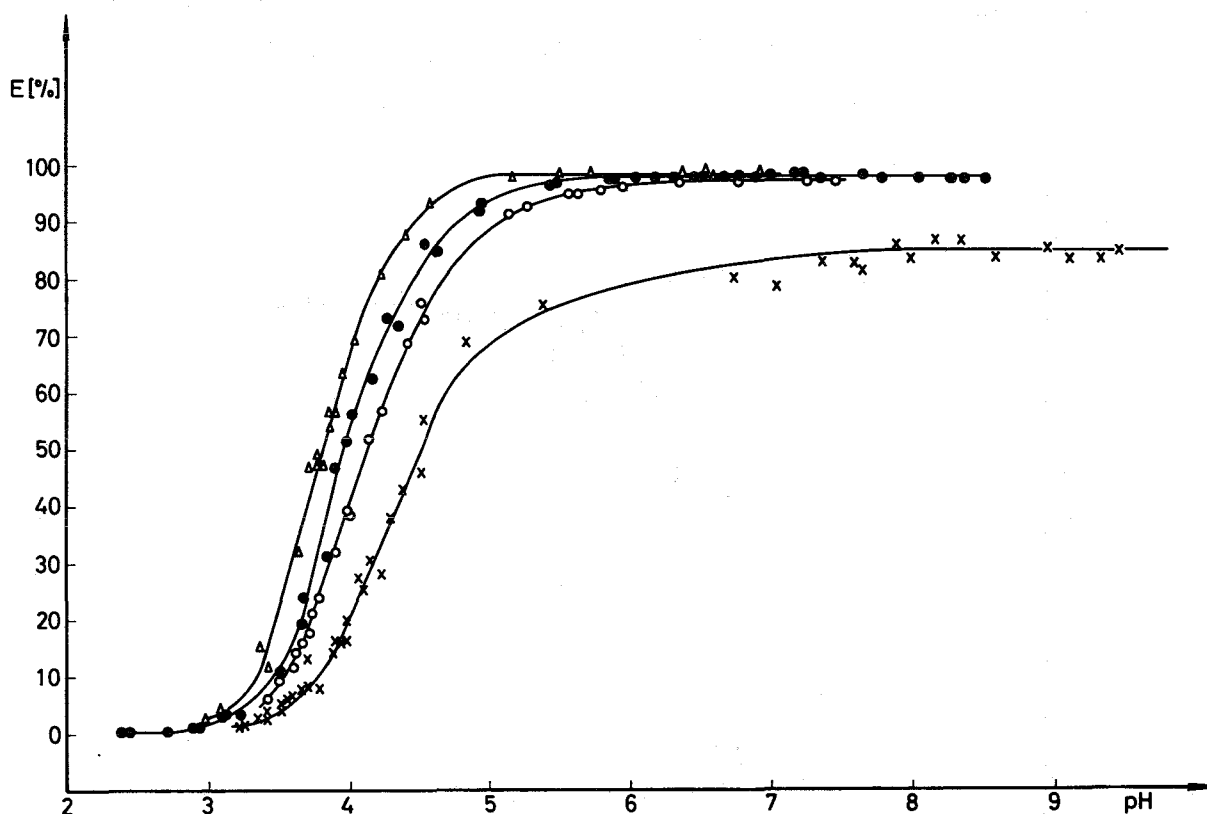
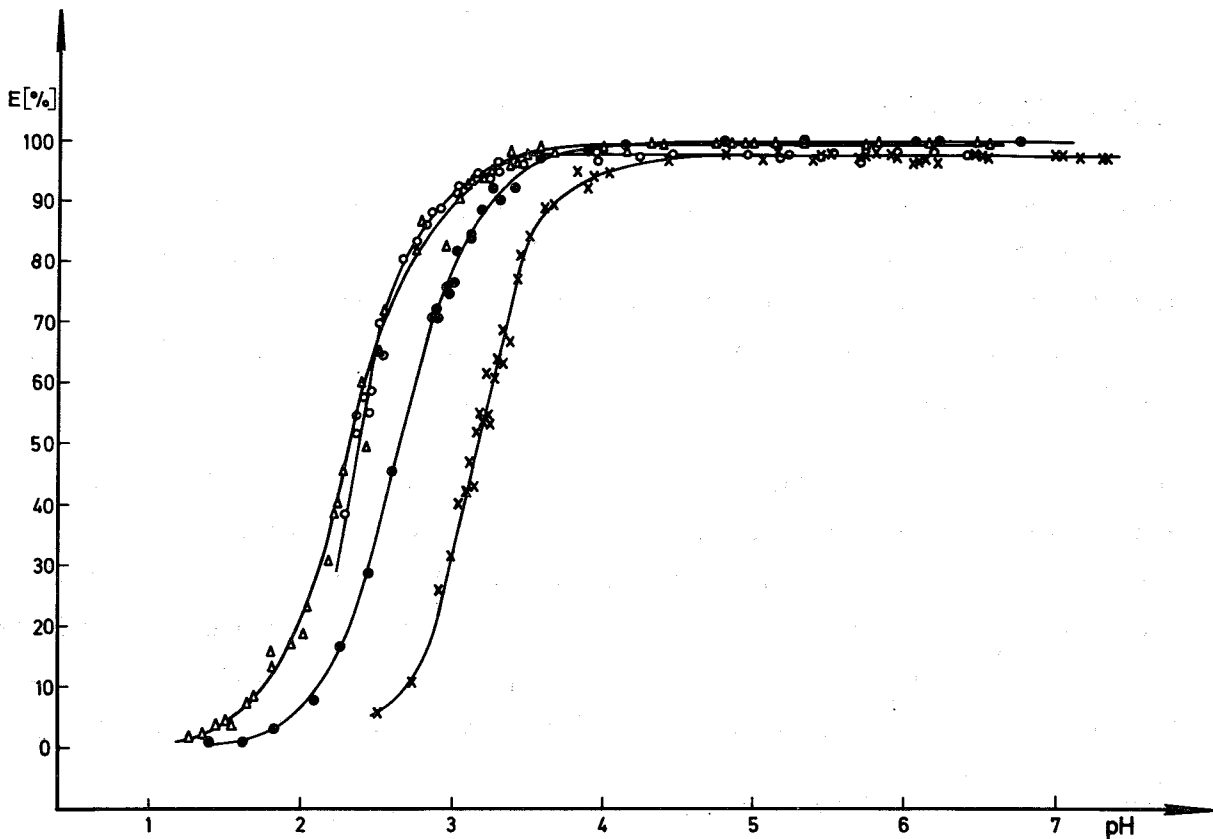
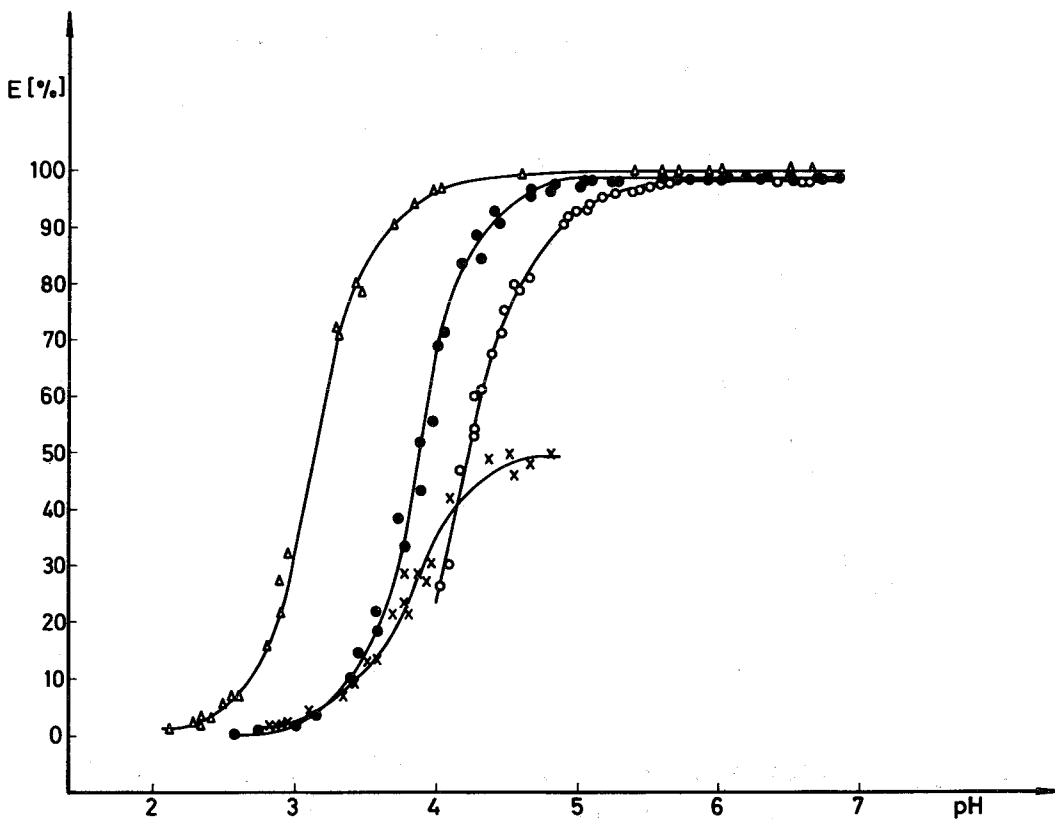


Abbildung 18: Vergleich der Extraktion von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit 0,1 M HAA, HFA, HTA und HBA in  $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )  
x = HAA, o = HFA,  $\Delta$  = HTA, ● = HBA



**Abbildung 19:** Vergleich der Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M HTAA, HF'TA, HTTA und HBTA in  $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )  
x = HTAA, o = HF'TA,  $\Delta$  = HTTA, ● = HBTA



**Abbildung 20:** Vergleich der Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M HHAA, HDEM, HDTM und HDFM in  $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )  
 $\Delta$  = HDTM, ● = HDEM, o = HDFM, x = HHAA

Auch wenn man den  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert als entscheidenden Punkt betrachtet, erhält man dieselbe Abstufung: In der Reihe thienyl-, phenyl-, furyl-substituiertes Derivat, Grundkörper der homologen Reihe nimmt der  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert zu. Eine Ausnahme von dieser Abstufung zeigt sich in der homologen Reihe der  $\text{CF}_3$ -substituierten 1.3-Diketone. Hier ist der  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert von HFTA kleiner als von HBTA. Dieselbe Reihenfolge wurde von Schreck (19) bei der Extraktion von  $\text{Ac}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Cf}^{3+}$  mit HFTA und HBTA gefunden, wobei auch hier die  $\lambda_n$ -Werte der Extraktion mit HBTA höher lagen als mit HFTA. Ganz außergewöhnliche Verhältnisse liegen bei der Extraktion mit HHAA vor. Es fällt auf, daß der Bereich der konstanten Steigung sehr klein ist und nicht einmal 50 % Extraktion erreicht wird. Der Grund dafür liegt in der extrem großen Löslichkeit des Hexafluoracetylacetons und des gebildeten Chelats in der wässrigen Phase, wie an dem sehr kleinen Verteilungskoeffizienten zu sehen ist.

Überblickt man alle erhaltenen Daten, so zeigt sich, daß HTTA sowohl den kleinsten  $\text{pH}_{1/2}$  als auch den höchsten  $\lambda_n$ -Wert besitzt. Es ist also zu folgern, daß HTTA der für die Chelatextraktion am besten geeignete Komplexbildner ist. Dies zeigt sich auch daran, daß HTTA in der Kerntechnik zur Gewinnung von Plutonium aus bestrahlten Kernbrennelementen Bedeutung erlangt hat (2).

#### 4.3. Berechnung der Stabilitätskonstanten von Chelaten des Typs $\text{ML}_n$

##### 4.3.1. Allgemeines über die Bestimmung von Stabilitätskonstanten

Die potentiometrische Titration einer wässrigen Lösung des Chelatbildners und des Metalls ist die am häufigsten angewandte und genaueste Methode zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten und wurde bereits von Bjerrum (43) ausführlich erörtert. Sie wurde auch auf solche wasserhaltigen Lösungsmittel erweitert, in denen mit entsprechenden Korrekturen pH-Messungen durchgeführt werden können (16). Außerdem können noch folgende Methoden zur Bestimmung herangezogen werden:

Ionenaustausch (44), optische Messungen (45), polarografische Messungen (46), Messungen der Redoxpotentiale (47) und Löslichkeitsuntersuchungen (48).

Die Verwendung von Extraktionsdaten wurde erstmals von Rydberg (49,50) im System Thorium/Acetylaceton angewandt. Später folgten die Systeme U(IV) und Pu(IV) mit Acetylaceton (51,52). Die Stabilitätskonstanten sämtlicher dabei auftretender Komplexe konnten grafisch bestimmt werden.

4.3.2. Bestimmung der Summenstabilitätskonstanten  $\beta_n$  und der Extraktionskonstanten  $K_{Ex}$  nach einer numerischen Methode

Wie schon in Abschnitt 2.5. gezeigt wurde, gelangt man durch die im Bereich der konstanten Steigung n erlaubte Vereinfachung  $\beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots \ll \beta_n [L]^n$  der allgemeinen Extraktionsgleichung und Auflösen der erhaltenen Gleichung nach  $\beta_n$  zu Gleichung (9):

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

Für die in dieser Arbeit untersuchten Chelate des  $UO_2^{2+}$  gilt also:

$$\beta_2 = \frac{q}{[L]^2 \cdot (\lambda_2 - q)}$$

Die Extraktionskonstanten  $K_{Ex}$  wurden aus ihrer Definitionsgleichung (Abschnitt 2.2.) berechnet:

$$K_{Ex} = q \cdot \frac{[H^+]_w^n}{[HL]_o^n}$$

mit

$$\log [H^+] = \frac{-pH}{f_{H^+}}$$

$$[HL]_o = [HL]_{gesamt} - [HL]_w - [L^-]_w$$

und

$$[HL]_{gesamt} = 0,1 \text{ M}$$



Mit diesen Ausdrücken wurden die Summenstabilitätskonstanten  $\beta_2$  und die Extraktionskonstanten  $K_{Ex}$  aus den Meßergebnissen auf einer elektronischen Tischrechenmaschine (Diehl Combitron S 10) berechnet.

Tabelle 12: Berechnete Summenstabilitätskonstanten  $\beta_2$  und Extraktionskonstanten  $K_{Ex}$  der untersuchten  $UO_2^{2+}$ -Chelate ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

| Chelatbildner | $\log \beta_2$   | $\log K_{Ex}$    |
|---------------|------------------|------------------|
| HAA           | $13,56 \pm 0,03$ | $-6,08 \pm 0,03$ |
| HFA           | $14,09 \pm 0,01$ | $-5,83 \pm 0,01$ |
| HTA           | $14,18 \pm 0,03$ | $-5,36 \pm 0,03$ |
| HBA           | $17,54 \pm 0,03$ | $-5,63 \pm 0,03$ |
| HTAA          | $7,82 \pm 0,01$  | $-3,83 \pm 0,01$ |
| HFTA          | $10,07 \pm 0,02$ | $-2,59 \pm 0,02$ |
| HTTA          | $10,83 \pm 0,03$ | $-3,49 \pm 0,04$ |
| HBTA          | $12,45 \pm 0,02$ | $-3,11 \pm 0,02$ |
| HHAA          | $3,24 \pm 0,01$  | $-1,68 \pm 0,01$ |
| HDFM          | $14,88 \pm 0,02$ | $-6,28 \pm 0,02$ |
| HDIM          | $17,44 \pm 0,02$ | $-4,12 \pm 0,02$ |
| HDEM          | $21,74 \pm 0,02$ | $-5,58 \pm 0,02$ |

#### 4.3.3. Bestimmung der sukzessiven- und der Summenstabilitätskonstanten nach einer grafischen Methode

Sowohl die Summen- als auch die sukzessiven Stabilitätskonstanten können mit der "limiting value"-Methode (17) grafisch bestimmt werden. Hierzu wird die allgemeine Extraktionsgleichung (Gleichung (5) Abschnitt 2.2.) umgeformt:

$$F_0 = q^{-1} \cdot [L^-]^n = f^{-1} + f^{-1}\beta_1 [L^-] + f^{-1}\beta_2 [L^-]^2 + \dots + f^{-1}\beta_n [L^-]^n,$$

$$F_1 = \frac{F_0 - f^{-1}}{[L^-]} = f^{-1}\beta_1 + f^{-1}\beta_2 [L^-] + \dots + f^{-1}\beta_n [L^-]^{(n-1)},$$

$$F_2 = \frac{F_1 - f^{-1}\beta_1}{[L^-]} = f^{-1}\beta_2 + f^{-1}\beta_3[L^-] + \dots + f^{-1}\beta_n[L^-]^{(n-2)}$$

usw.

$$f = \beta_n \lambda_n$$

Die Werte von  $F_0, F_1, \dots$  werden gegen  $[L^-]$  aufgetragen und mit dem aus den Extraktionskurven bekannten  $\lambda_n$  die  $\beta_1$  aus den Ordinatenabschnitten und den Steigungen der Kurven für  $\lim_{[L^-] \rightarrow 0} F_1$  ermittelt.

Am Beispiel der Extraktion mit HTTA und HBTA wird in den Abbildungen 21, 22, 23, 24 die grafische Bestimmung der Stabilitätskonstanten nach dieser Methode gezeigt. Die Streuung der Punkte ist jedoch recht groß, so daß die erhaltenen Werte nur die Größenordnung der so erhaltenen Stabilitätskonstanten richtig wiedergeben können.

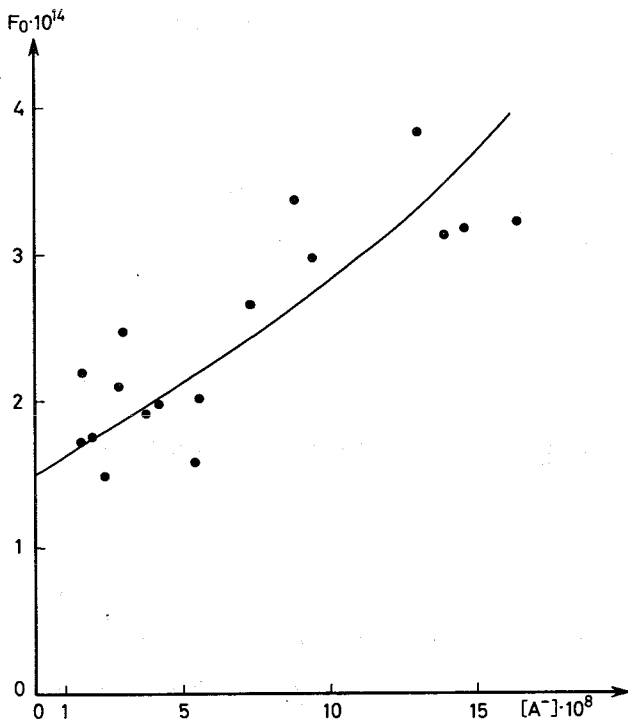


Abbildung 21:

Grafische Ermittlung der Stabilitätskonstanten mit der "limiting value"-Methode: Bestimmung von  $\beta_2(UO_2^{2+} + 0,1 M HTTA/CHCl_3; \mu = 0,1; T = 25^\circ C)$

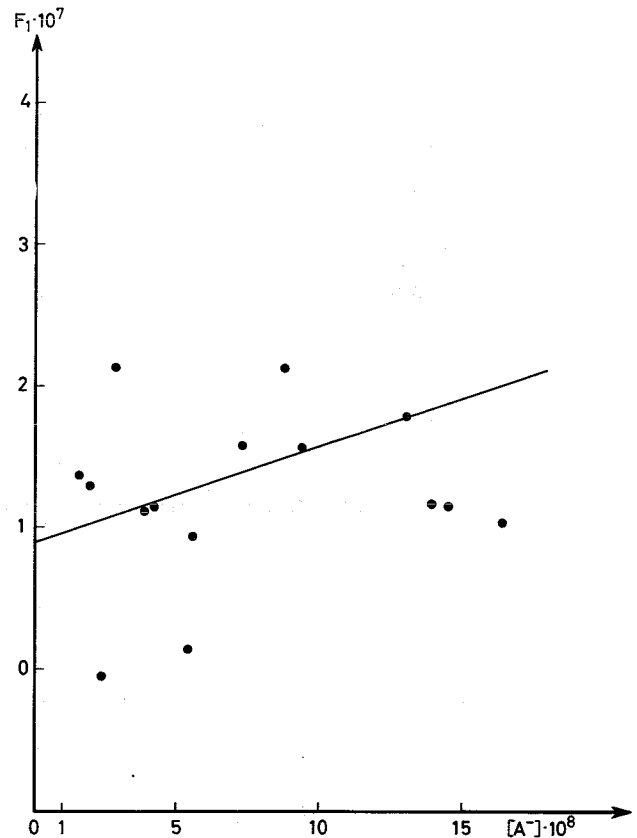


Abbildung 22:

Grafische Ermittlung von  $\beta_1(UO_2^{2+} + 0,1 M HTTA/CHCl_3; \mu = 0,1; T = 25^\circ C)$

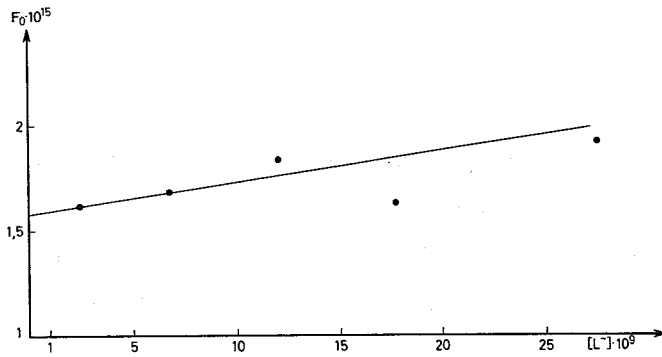


Abbildung 23:

Grafische Ermittlung von  $\beta_2$  ( $\text{UO}_2^{2+} + 0,1 \text{ M HBTA/CHCl}_3$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )

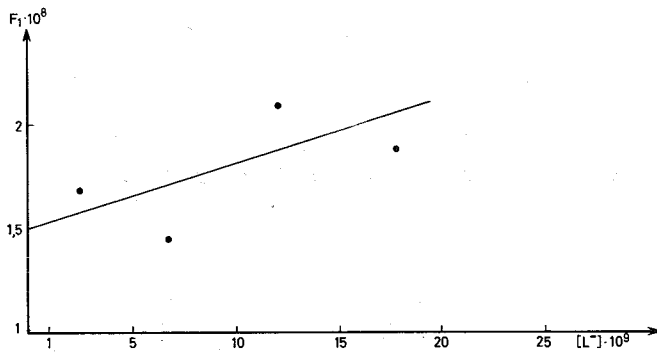


Abbildung 24:

Grafische Ermittlung von  $\beta_1$  ( $\text{UO}_2^{2+} + 0,1 \text{ M HBTA/CHCl}_3$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Tabelle 13: Nach der "limiting value"-Methode bestimmte Stabilitätskonstanten von  $\text{UO}_2^{2+}$ -Chelaten ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )

| Chelatbildner | sukzessive Stabilitätskonstante | Summenstabilitätskonstante |
|---------------|---------------------------------|----------------------------|
| HTTA          | $\log K_1 = 6,8$                | $\log \beta_1 = 6,8$       |
|               | $\log K_2 = 4,1$                | $\log \beta_2 = 10,9$      |
| HBTA          | $\log K_1 = 7,0$                | $\log \beta_1 = 7,0$       |
|               | $\log K_2 = 5,4$                | $\log \beta_2 = 12,4$      |

Trotzdem ist die Übereinstimmung mit den nach der numerischen Methode erhaltenen Werten für  $\beta_2$  (Tab. 12) überraschend gut, was wohl für die Richtigkeit der berechneten Werte spricht.

Wegen der erwähnten großen Streuung der Punkte wurde auf die grafische Bestimmung der Stabilitätskonstanten der andern Systeme verzichtet.

#### 4.3.4. Vergleich und Auswertung der Stabilitätskonstanten

Bei Betrachtung der erhaltenen Stabilitätskonstanten (Tab. 12, Abschnitt 4.3.2.) erkennt man, daß die untersuchten 1.3-Diketone einen weiten Bereich an Stabilität der Komplexe überstreichen. Den instabilsten Komplex bildet das Hexafluoracetylaceton mit  $\log \beta_2 = 3,24$ , den stabilsten Komplex Dibenzoylmethan mit  $\log \beta_2 = 21,74$ . Dies bedeutet einen Unterschied von über 18 Zehnerpotenzen in der Stabilität der Komplexe !

In jeder der drei homologen Reihen von 1.3-Diketonen bildet der Grundkörper der Reihe die schwächsten Komplexe, darauf folgen die furyl-, danach die thienylsubstituierten Derivate und die mit Abstand stabilsten Komplexe werden von den phenylsubstituierten 1.3-Diketonen gebildet. Die furyl- und thienylsubstituierten 1.3-Diketone haben ähnliche Stabilitätskonstanten, was aufgrund ihrer großen chemischen Ähnlichkeit auch zu erwarten ist.

Aus den erhaltenen Stabilitätskonstanten ist zu folgern, daß die Stabilität der Chelate mit zunehmend positivem induktivem Effekt des Substituenten am 1.3-Diketon ansteigt. Dies erscheint verständlich, da mit zunehmend positivem induktivem Effekt des Substituenten mehr Elektronen zur Chelatbildung zur Verfügung stehen.

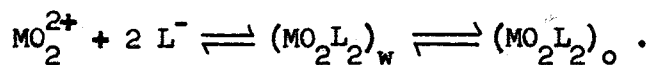
#### 4.4. Synergistische Effekte bei der Extraktion von sechswertigem Uran mit HTTA und HBTA in Gegenwart von Ketonen

##### 4.4.1. Beschreibung des synergistischen Effekts

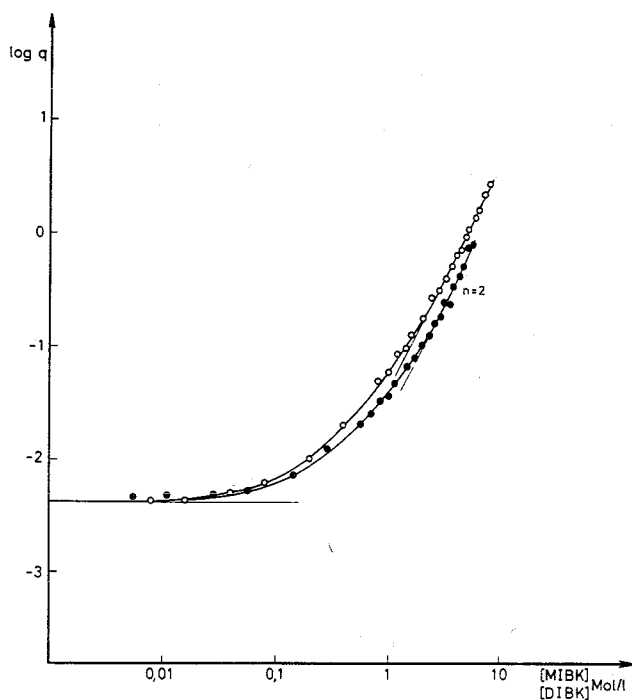
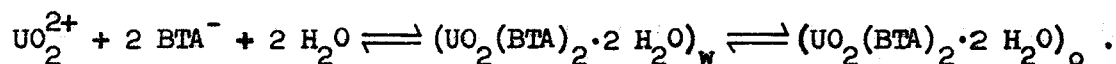
Bei der Zugabe der Adduktbildner MIBK und DIBK zu Chloroform in verschiedener Konzentration ergab sich bei konstantem pH-Wert für die beiden Chelatbildner HTTA und HBTA eine Extraktionskurve mit der Steigung  $n = 2$ , wenn die  $\log q$ -Werte über dem Logarithmus der Adduktbildnerkonzentration aufgetragen wurden. Schon bei geringen Adduktbildnerkonzentrationen wurde eine wesentliche Verbesserung der Extraktion beobachtet (Abb. 25,26).

In nicht adduktbildenden Lösungsmitteln kann die Extraktion einesyl-Ions

$MO_2^{2+}$  mit zweizähligen Liganden wie folgt beschrieben werden:

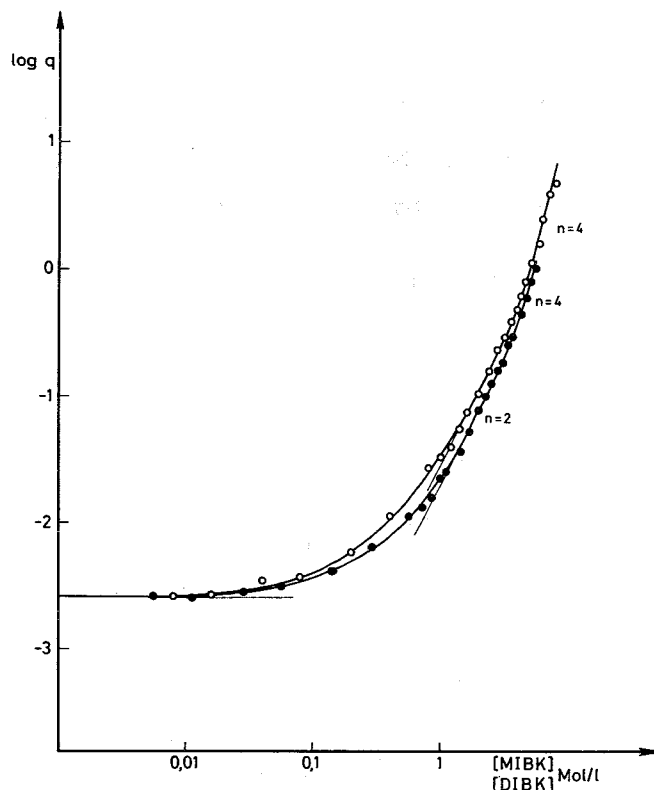


In einem Chelat dieses Typs besitzt das sechswertige Metallion die Koordinationszahl  $KZ = 6$ , während Actiniden und Lanthaniden in Chelatkomplexen  $KZ = 8$  bevorzugen. Deshalb muß angenommen werden, daß die beiden restlichen Koordinationsstellen mit Wassermolekülen besetzt sind, so daß die Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit  $HBTA/CHCl_3$  wie folgt zu formulieren wäre:



**Abbildung 25:**

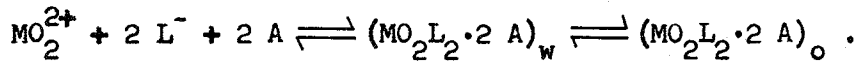
Synergistischer Effekt bei der Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M HTTA/ $CHCl_3$  und den Adduktbildnern ( $pH = 1,00$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )  
 o = MIBK, ● = DIBK



**Abbildung 26:**

Synergistischer Effekt bei der Extraktion von  $UO_2^{2+}$  mit 0,1 M HBTA/ $CHCl_3$  und den Adduktbildnern ( $pH = 1,20$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )  
 o = MIBK, ● = DIBK

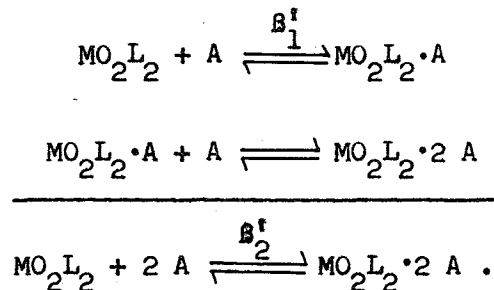
Durch die koordinativ gebundenen Wassermoleküle wird die Löslichkeit solcher Chelate in der organischen Phase herabgesetzt. Wird ein Adduktbildner zugesetzt, so kann dieser statt des Wassers in das Chelat eingebaut werden, was folgendermaßen zu formulieren wäre:



Solche nur organische Liganden enthaltende Chelate sind in der organischen Phase besser löslich als die oben beschriebenen hydratisierten Komplexe und werden somit auch besser extrahiert. Die Steigung  $n = 2$  bzw.  $n = 4$  der Extraktionskurve zeigt den Einbau von maximal 2 bzw. 4 Molekülen des Adduktbildners in den extrahierten Komplex an (Abb. 25, 26).

#### 4.4.2. Bestimmung der Stabilitätskonstanten $\beta_1^f$ und $\beta_2^f$ der Addukte

Die Adduktbildung muß als stufenweiser Prozeß aufgefaßt werden. Bei niedriger Adduktbildnerkonzentration liegt ein 1:1-Addukt vor, an das bei höherer Konzentration an Adduktbildner ein weiteres Molekül zum 1:2-Addukt angelagert wird. Dies wäre wie folgt zu beschreiben:



Die Adduktstabilitätskonstanten sind also definiert als:

$$\beta_1^f = \frac{[\text{MO}_2\text{L}_2 \cdot \text{A}]}{[\text{MO}_2\text{L}_2][\text{A}]} \quad \beta_2^f = \frac{[\text{MO}_2\text{L}_2 \cdot 2 \text{A}]}{[\text{MO}_2\text{L}_2][\text{A}]^2} .$$

Nach der von Sillén (53) angegebenen "curve fitting"-Methode, einem grafischen Verfahren, können diese Adduktstabilitätskonstanten bestimmt werden. Die experimentell gefundene Kurve wird hierzu in die Form  $\log (q/q_0) = f(\log c_{\text{Adduktbildner}})$  gebracht ( $q_0$  ist der Verteilungskoeffizient ohne Zugabe von Adduktbildner) und mit einer "normalisierten"

Kurvenschar verglichen, die unter Verwendung der Hilfsparameter  $p$  und  $v$  mit  $y = \log(1 + pv + v^2)$  gegen  $x = \log v$  konstruiert wird (Abb. 27). Aus dieser Schar sucht man diejenige Kurve heraus, die mit der experimentell gefundenen am besten übereinstimmt und kann nun, da deren Parameter bekannt sind, die Stabilitätskonstanten bestimmen. Sillén erhielt nach dem Eliminieren von  $p$  und  $v$  folgende Beziehung zwischen den Konstanten  $\beta_1^{\ddagger}$  und  $\beta_2^{\ddagger}$  und den Parameter  $p_1$  und  $p_2$ :

$$p_1 = 1/2 \log \beta_2^{\ddagger}$$
$$p_2 = \beta_1^{\ddagger} \cdot \beta_2^{\ddagger - 1/2}$$

---

$$\log p_2 + p_1 = \log \beta_1^{\ddagger}$$

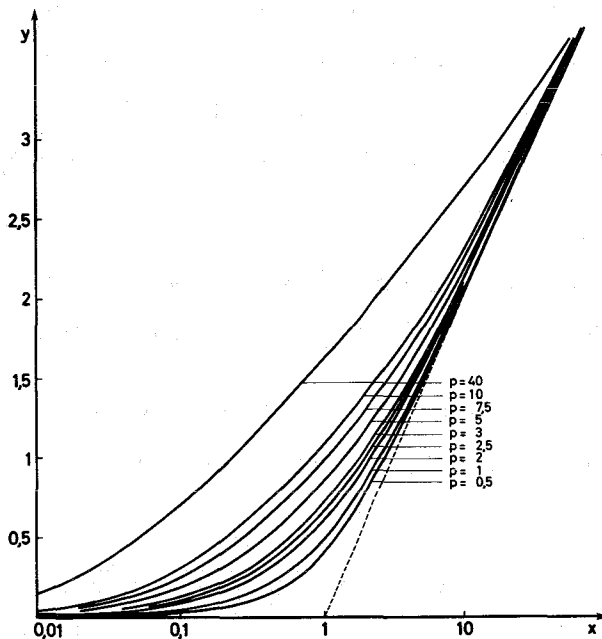


Abbildung 27:

Errechnete Kurvenschar zur Bestimmung von  $\beta_1^{\ddagger}$  und  $\beta_2^{\ddagger}$  nach der "curve fitting"-Methode

#### 4.4.3. Vergleich und Auswertung der synergistischen Effekte

Wie aus den Werten von  $\log \beta_1^{\ddagger}$  und  $\log \beta_2^{\ddagger}$  (Tab. 14) deutlich zu ersehen ist, sind die gebildeten Keton-Addukte nicht sehr stabil. Die BTA-Adduktchelate sind geringfügig stabiler als die Addukte mit TTA-Komplexen.

Tabelle 14: Vergleich der Stabilitätskonstanten von Addukten verschiedener Ketone mit  $UO_2(TTA)_2$  und  $UO_2(BTA)_2$  in Chloroform ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ C$ )

| Chelatbildner | Adduktbildner | $p_1$ | $p_2$ | $\log \beta_1^I$ | $\log \beta_2^I$ |
|---------------|---------------|-------|-------|------------------|------------------|
| HTTA          | MIBK          | 0,48  | 1,8   | 0,74             | 0,96             |
|               | DIBK          | 0,37  | 1,6   | 0,57             | 0,74             |
| HBTA          | MIBK          | 0,51  | 1,4   | 0,66             | 1,02             |
|               | DIBK          | 0,44  | 1,2   | 0,52             | 0,88             |

Beim Vergleich der MIBK- und DIBK-Addukte werden zwei gegenläufige Effekte eine Rolle spielen:

- Durch den Ersatz der Methyl- durch eine Isobutylgruppe und deren positivem induktivem Effekt wird die Elektronendichte am Sauerstoff erhöht, wodurch mehr Elektronen zur koordinativen Bindung zur Verfügung stehen. Dies bewirkt eine Erhöhung der Stabilitätskonstanten.
- Die gegenüber der Methyl- relativ voluminösen und sperrigen Isobutylgruppen können zu sterischer Hinderung führen. Dieser Effekt müßte sich in einer Abnahme der Stabilitätskonstanten auswirken.

Die erhaltenen Werte zeigen, daß beim Übergang von MIBK zu DIBK als Adduktbildner die sterischen Effekte überwiegen, was die geringere Stabilität von DIBK-Addukten erklärt.

Bei hohen Adduktbildnerkonzentrationen tritt in den Systemen  $UO_2^{2+}/HBTA/CHCl_3$ -MIBK und  $UO_2^{2+}/HBTA/CHCl_3$ -DIBK überraschend die Steigung  $n = 4$  auf, während für mittlere Adduktbildnerkonzentrationen die Steigung  $n = 2$  erhalten wurde (Abb. 26). In den HTTA-Systemen wurde dieser Effekt nicht beobachtet. Die Steigung  $n = 4$  bedeutet, daß in diesen Fällen ein 1:4-Addukt extrahiert wurde. Damit hat das Uran in diesen Komplexen die Koordinationszahl  $KZ = 10$ .



## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER SPEKTRALPHOTOMETRISCHEN TITRATION DES FÜNFWERTIGEN NEPTUNIUMS MIT 1,3-DIKETONEN

### 5.1. Komplexbildung mit Acetylaceton, Furoylaceton, Thenoylaceton und Benzoylaceton

Bei allen Komplexbildnern verschwindet die scharfe Bande des  $\text{NpO}_2^+$  bei 9805-9810 Å mit steigendem pH-Wert und es erscheinen nach und nach bei höheren Wellenlängen neue Absorptionsbanden (Abb. 28,30,32,34).

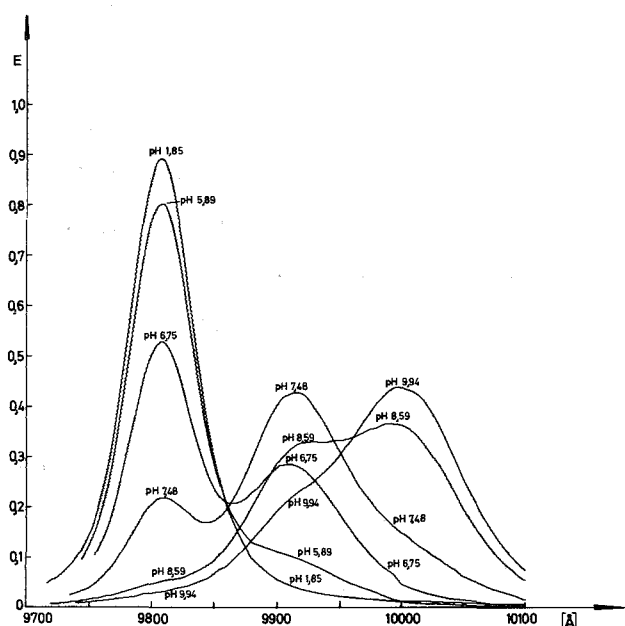


Abbildung 28:

Absorptionsspektrum von  $\text{NpO}_2^+$  in Gegenwart von HAA. ( $[\text{HAA}] = 10^{-2} \text{ Mol/l}$ ;  $[\text{Np(V)}] = 2,269 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ; Schichtdicke = 10,0 mm)

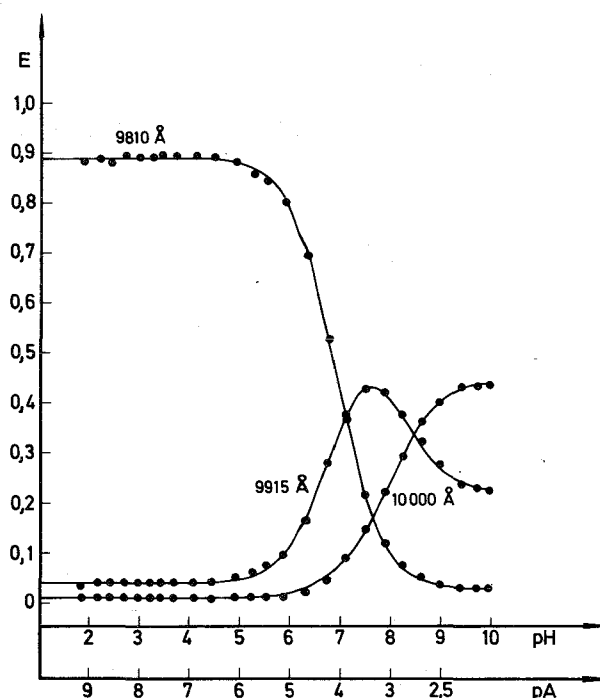
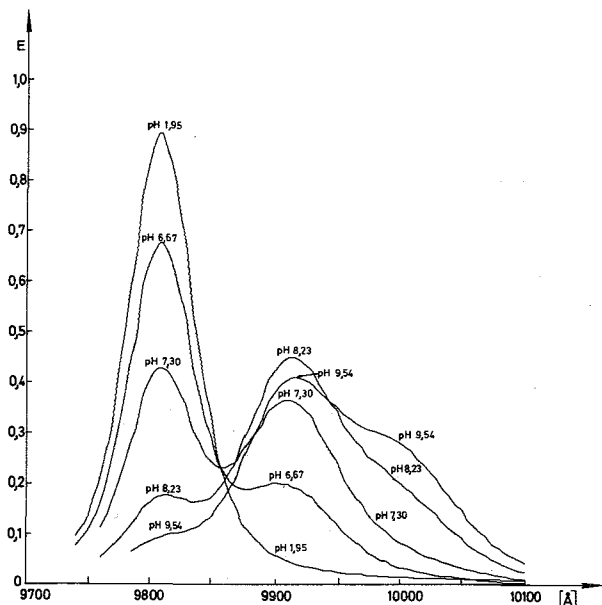


Abbildung 29:

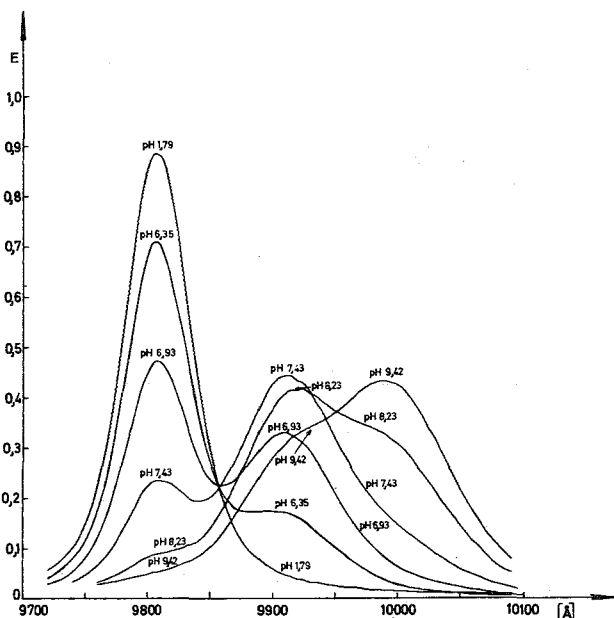
Vergleich zwischen gemessener und berechneter Extinktion der  $\text{Np(V)}$ -Acetylacetonkomplexe. Ausgezogene Kurve: berechnete Extinktion  
● = gemessene Extinktion

Da unter den Versuchsbedingungen keine Hydrolyse auftritt, müssen diese spektralen Veränderungen auf Komplexbildung mit den 1,3-Diketonen zurückgeführt werden.



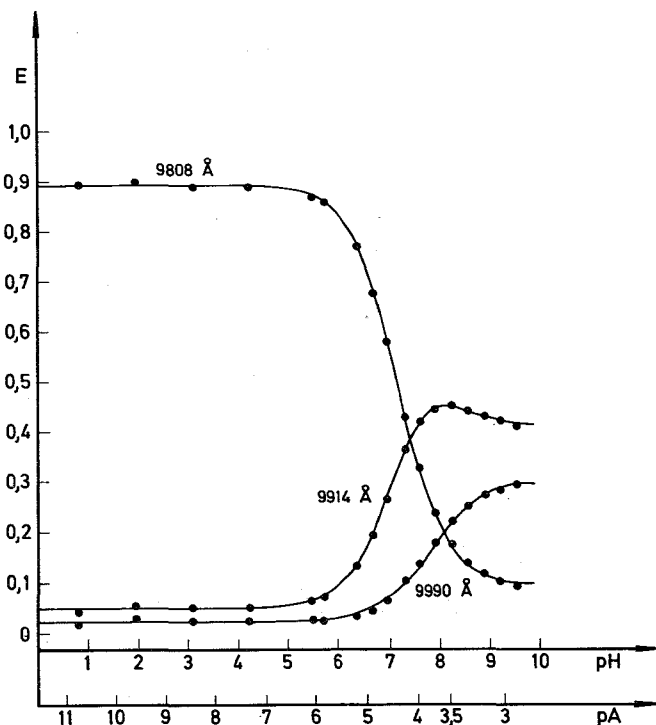
**Abbildung 30:**

Absorptionsspektrum von  $\text{NpO}_2^+$  in Gegenwart von HFA.  
 $([\text{HFA}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}; \mu = 0,1;$   
 $[\text{Np(V)}] = 4,548 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l};$   
 $T = 25^\circ\text{C}; \text{Schichtdicke} = 50,0 \text{ mm})$



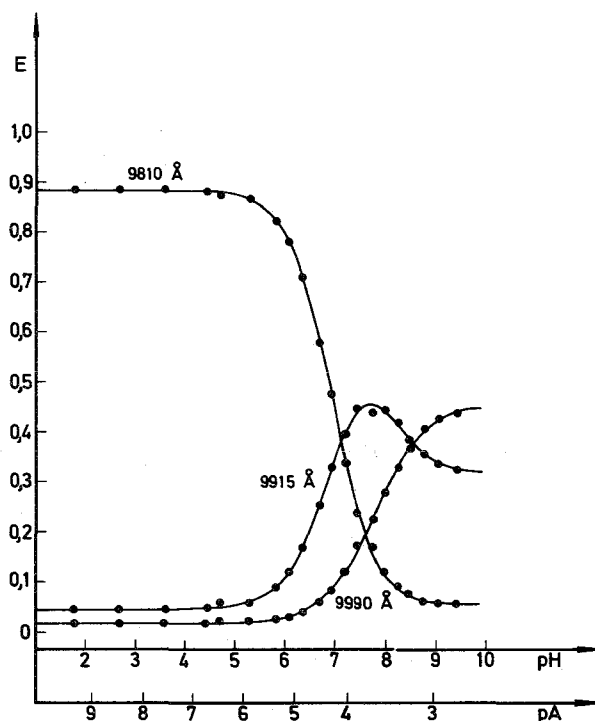
**Abbildung 32:**

Absorptionsspektrum von  $\text{NpO}_2^+$  in Gegenwart von HTA.  
 $([\text{HTA}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}; \mu = 0,1;$   
 $[\text{Np(V)}] = 4,502 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l};$   
 $T = 25^\circ\text{C}; \text{Schichtdicke} = 50,0 \text{ mm})$



**Abbildung 31:**

Vergleich zwischen gemessener und berechneter Extinktion der  $\text{Np(V)}$ -Furoylacetonkomplexe. Ausgezogene Kurve: berechnete Extinktion  
 ● = gemessene Extinktion



**Abbildung 33:**

Vergleich zwischen gemessener und berechneter Extinktion der  $\text{Np(V)}$ -Thenoylacetonkomplexe. Ausgezogene Kurve: berechnete Extinktion  
 ● = gemessene Extinktion

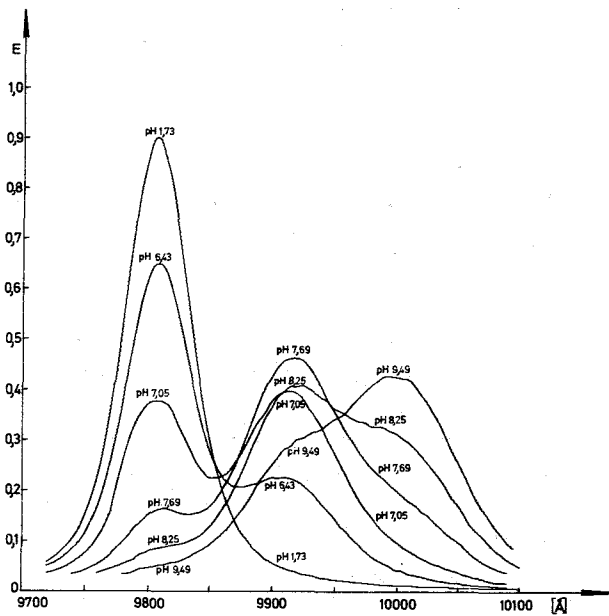


Abbildung 34:

Absorptionsspektrum von  $\text{NpO}_2^+$  in Gegenwart von HBA.

$[\text{HBA}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}; \mu = 0,1;$

$[\text{Np(V)}] = 4,566 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l};$

$T = 25^\circ\text{C}; \text{Schichtdicke} = 50,0 \text{ mm}$

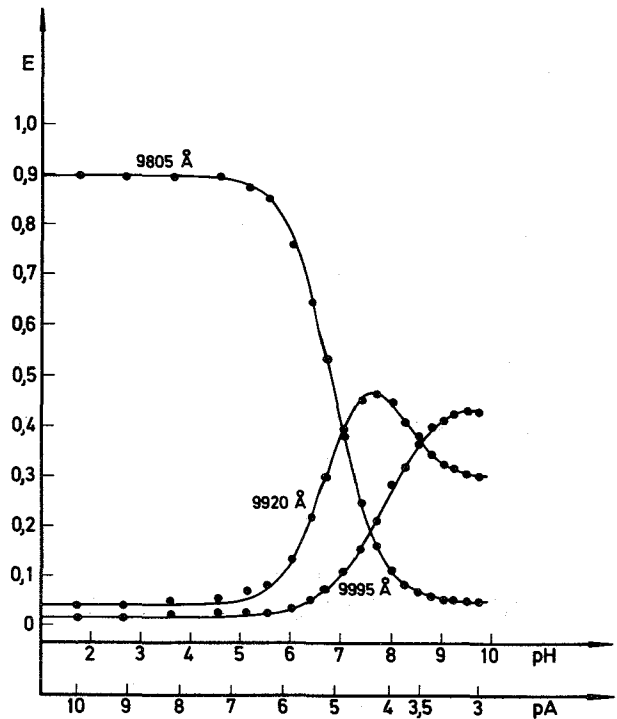
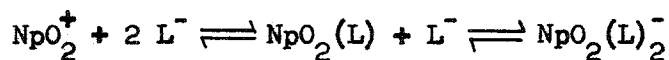


Abbildung 35:

Vergleich zwischen gemessener und berechneter Extinktion der  $\text{Np(V)}$ -Benzoylacetonkomplexe. Ausgezogene Kurve: berechnete Extinktion

● = gemessene Extinktion

Aus den beim Übereinanderzeichnen aller Spektren erkennbaren zwei isosbestischen Punkten läßt sich ableiten, daß ein 1:1- und ein 1:2-Komplex auftritt, denen jeweils ein eigenes Absorptionsmaximum zugeschrieben werden kann. Die pH-abhängige Reaktionskette ist also wie folgt zu formulieren:



Mit der Bildung des als Anion vorliegenden 1:2-Chelats läßt sich auch die relativ große Löslichkeit der gebildeten Chelate in Wasser und die Tatsache erklären, daß  $\text{Np(V)}$ -Chelate nicht in  $\text{CHCl}_3$  extrahiert werden können (54).

Wie in Abschnitt 3.1. beschrieben, konnten die Extinktionskoeffizienten

und Stabilitätskonstanten aller auftretenden Komplexe mit dem Rechenprogramm PHOTO 4 berechnet werden. Die erhaltenen, im Sinne der Fehlerquadratmethode "besten" Konstanten zeigt Tabelle 15.

Tabelle 15: Berechnete Extinktionskoeffizienten und Stabilitätskonstanten der  $\text{NpO}_2^+$ -Chelate ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )

| Komplexbildner | Spezies                       | Stabilitätskonstante                | molarer Extinktionskoeffizient<br>[1/Mol·cm] |                 |                 |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------|-----------------|
|                |                               |                                     | 9810 Å                                       | 9915 Å          | 10000 Å         |
| HAA            | $\text{NpO}_2^+$              |                                     | 392,0                                        | 18,1            | 5,0             |
|                | $\text{NpO}_2(\text{AA})$     | $\log \beta_1 =$<br>$4,08 \pm 0,01$ | $31,0 \pm 2,8$                               | $268,5 \pm 2,7$ | $41,4 \pm 2,3$  |
|                | $\text{NpO}_2(\text{AA})_2^-$ | $\log \beta_2 =$<br>$7,00 \pm 0,02$ | $8,6 \pm 1,6$                                | $41,4 \pm 2,3$  | $230,5 \pm 2,3$ |
| HFA            | $\text{NpO}_2^+$              |                                     | 392,0                                        | 21,8            | 10,0            |
|                | $\text{NpO}_2(\text{FA})$     | $\log \beta_1 =$<br>$4,40 \pm 0,01$ | $81,0 \pm 4,9$                               | $249,6 \pm 2,8$ | $48,3 \pm 2,9$  |
|                | $\text{NpO}_2(\text{FA})_2^-$ | $\log \beta_2 =$<br>$7,85 \pm 0,06$ | $26,5 \pm 2,4$                               | $162,6 \pm 3,5$ | $157,7 \pm 3,5$ |
| HTA            | $\text{NpO}_2^+$              |                                     | 392,0                                        | 19,4            | 7,1             |
|                | $\text{NpO}_2(\text{TA})$     | $\log \beta_1 =$<br>$4,23 \pm 0,01$ | $9,6 \pm 4,0$                                | $294,5 \pm 3,5$ | $53,1 \pm 2,9$  |
|                | $\text{NpO}_2(\text{TA})_2^-$ | $\log \beta_2 =$<br>$7,41 \pm 0,04$ | $21,9 \pm 3,4$                               | $62,2 \pm 7,0$  | $278,5 \pm 6,9$ |
| HBA            | $\text{NpO}_2^+$              |                                     | 392,0                                        | 17,8            | 6,1             |
|                | $\text{NpO}_2(\text{BA})$     | $\log \beta_1 =$<br>$4,99 \pm 0,01$ | $41,2 \pm 2,8$                               | $275,8 \pm 2,6$ | $53,4 \pm 2,4$  |
|                | $\text{NpO}_2(\text{BA})_2^-$ | $\log \beta_2 =$<br>$8,86 \pm 0,03$ | $17,3 \pm 1,3$                               | $112,2 \pm 1,8$ | $210,0 \pm 1,8$ |

Die Abbildungen 29, 31, 33, 35 zeigen einen Vergleich der mit den in Tabelle 15 angegebenen Werten berechneten und der gemessenen Extinktion.

Mit den berechneten Extinktionskoeffizienten können die Anteile der jeweils vorhandenen Spezies in Prozent der Gesamtkonzentration an Np in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet werden. Abbildung 36 zeigt dies am Beispiel der Komplexbildung mit Acetylaceton. Man sieht, daß unter den Versuchsbedingungen die Komplexbildung bei etwa pH 4,5 einsetzt und daß am Ende der Reaktion bei pH 10 ~ 80 % des Np als 1:2-Chelat, ~18 % als 1:1-Chelat und ~2 % als freies  $\text{NpO}_2^+$  vorliegt.

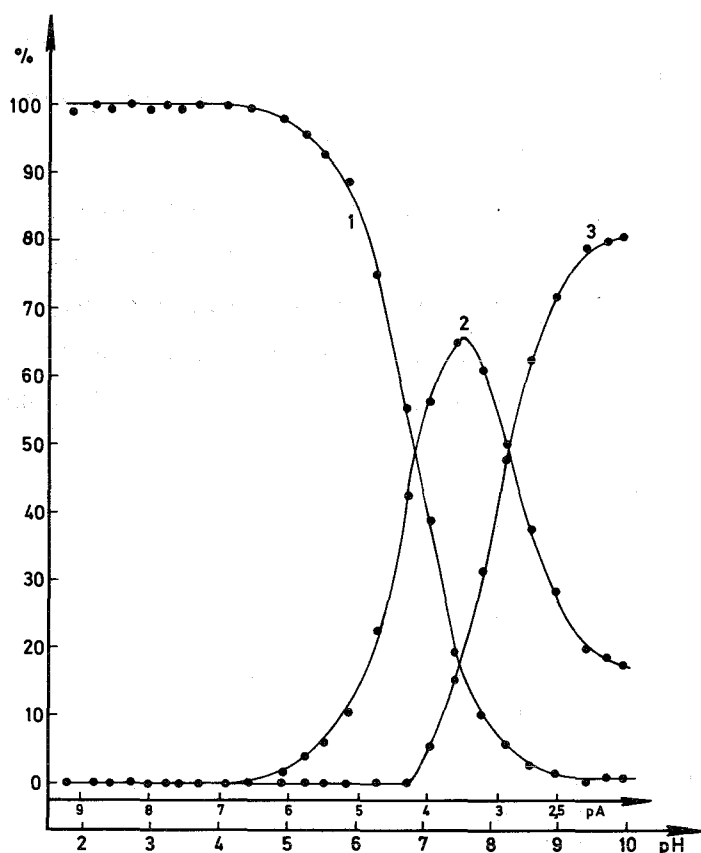


Abbildung 36:

Anteil der verschiedenen Np-haltigen Spezies an der Np-Gesamtkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert bei der Komplexbildung des  $\text{NpO}_2^+$  mit Acetylaceton ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )  
 1 =  $\text{NpO}_2^+$ ; 2 =  $\text{NpO}_2(\text{AA})$ ;  
 3 =  $\text{NpO}_2(\text{AA})_2^-$

### 5.2. Komplexbildung mit Trifluoracetylaceton, Furoyltrifluoraceton, Thenoyltrifluoraceton und Benzoyltrifluoraceton

Auch mit diesen Komplexbildnern verschwindet die scharfe Bande des hydratisierten  $\text{NpO}_2^+$  mit steigendem pH-Wert. Es erscheint jedoch bei höheren Wellenlängen nur noch eine voll ausgebildete Absorptionsbande, auf deren langwelliger Flanke aber beim Übereinanderzeichnen aller gemessenen Spektren noch eine Schulter zu erkennen ist (Abb. 37, 39, 41, 43).

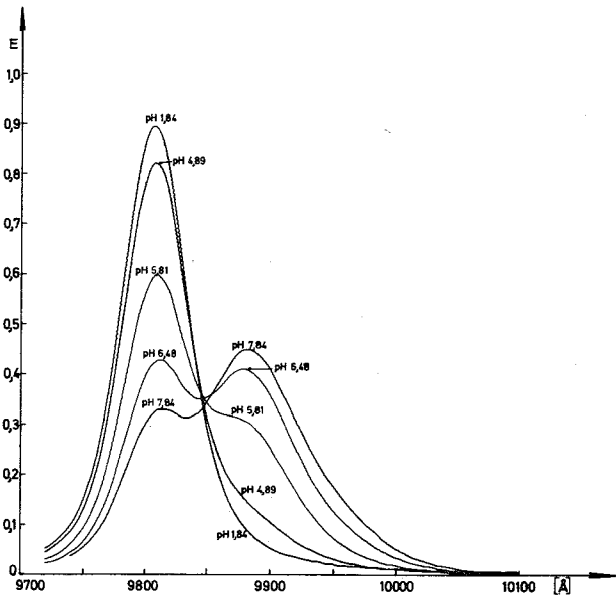


Abbildung 37:

Absorptionsspektrum von  $\text{NpO}_2^+$  in Gegenwart von HTAA.

( $[\text{HTAA}] = 10^{-2} \text{ Mol/l}$ ;  $\mu = 0,1$ ;

$[\text{Np(V)}] = 2,283 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ;

$T = 25^\circ\text{C}$ ; Schichtdicke = 10,0 mm)

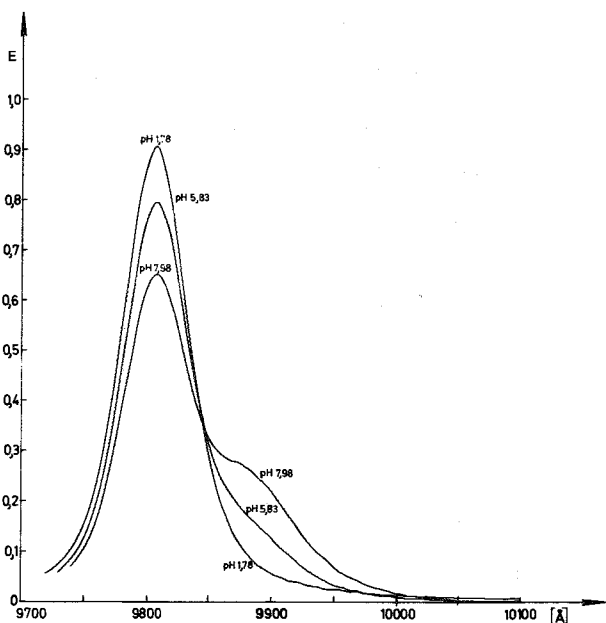


Abbildung 39:

Absorptionsspektrum von  $\text{NpO}_2^+$  in Gegenwart von HFPA.

( $[\text{HFPA}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ;  $\mu = 0,1$ ;

$[\text{Np(V)}] = 4,607 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ ;

$T = 25^\circ\text{C}$ ; Schichtdicke = 50,0 mm)

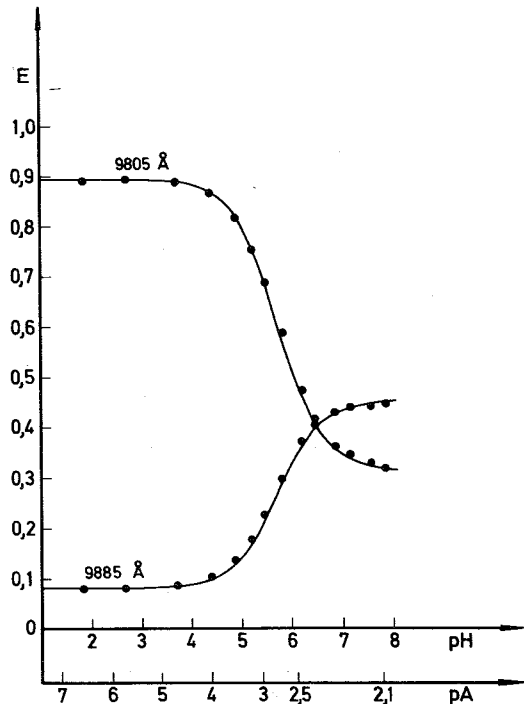


Abbildung 38:

Vergleich zwischen gemessener und berechneter Extinktion der  $\text{Np(V)}$ -Trifluoroacetylacetonkomplexe.

Ausgezogene Kurve: berechnete

Extinktion, ● = gemessene Extinktion

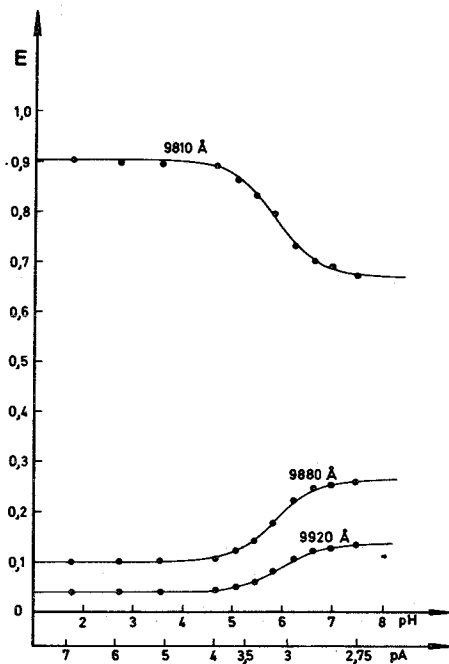


Abbildung 40:

Vergleich zwischen gemessener und berechneter Extinktion der  $\text{Np(V)}$ -Furoyltrifluoroacetonkomplexe.

Ausgezogene Kurve: berechnete

Extinktion, ● = gemessene Extinktion

Extinktion, ● = gemessene Extinktion

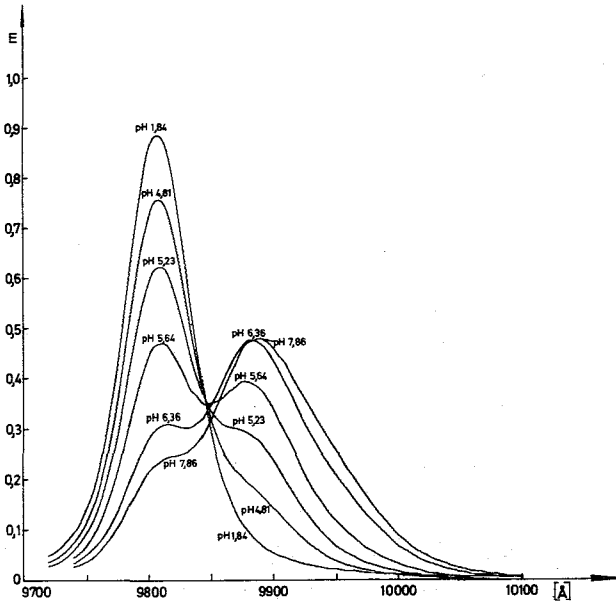


Abbildung 41:

Absorptionsspektrum von  $\text{NpO}_2^+$  in Gegenwart von HTTA.  
 $[\text{HTTA}] = 10^{-2} \text{ Mol/l}$ ;  $\mu = 0,1$ ;  
 $[\text{Np(V)}] = 2,259 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ;  
 $T = 25^\circ\text{C}$ ; Schichtdicke = 10,0 mm

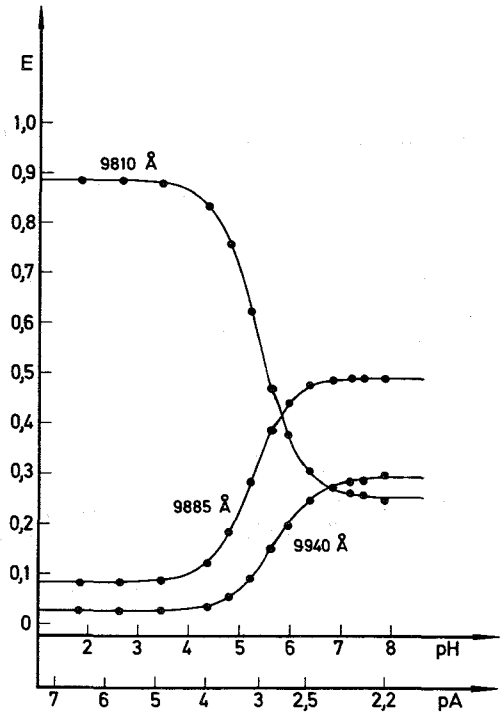


Abbildung 42:

Vergleich zwischen gemessener und berechneter Extinktion der  $\text{Np(V)}$ -Thenoyltrifluoroacetonekomplexe.  
 Ausgezogene Kurve: berechnete Extinktion, ● = gemessene Extinktion

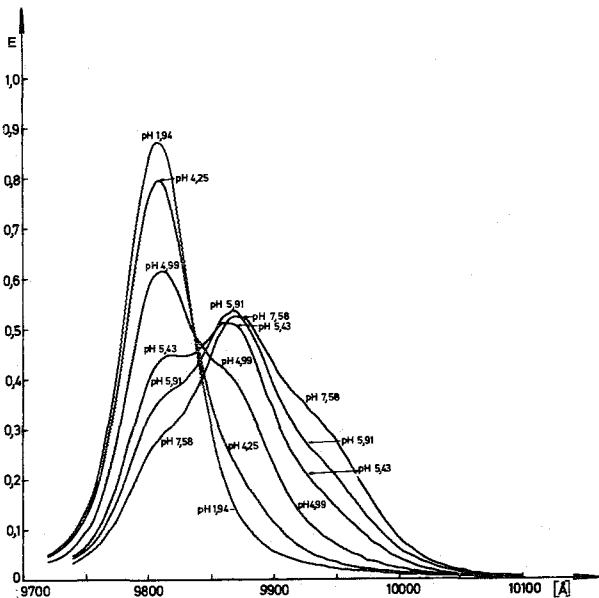


Abbildung 43:

Absorptionsspektrum von  $\text{NpO}_2^+$  in Gegenwart von HBTA.  
 $[\text{HBTA}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ;  $\mu = 0,1$ ;  
 $[\text{Np(V)}] = 4,459 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ ;  
 $T = 25^\circ\text{C}$ ; Schichtdicke = 50,0 mm

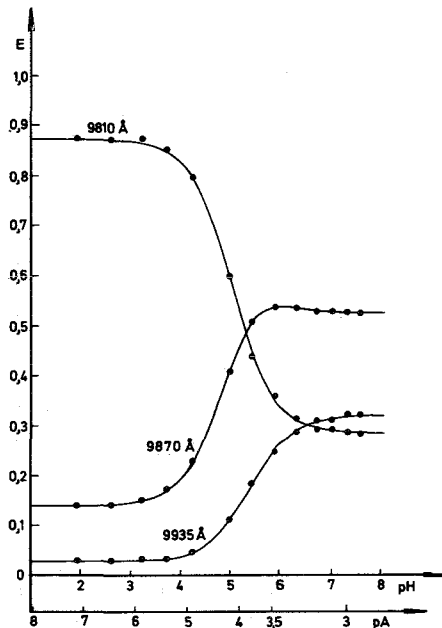


Abbildung 44:

Vergleich zwischen gemessener und berechneter Extinktion der  $\text{Np(V)}$ -Benzoyltrifluoroacetonekomplexe.  
 Ausgezogene Kurve: berechnete Extinktion, ● = gemessene Extinktion

**Tabelle 16:** Berechnete Extinktionskoeffizienten und Stabilitätskonstanten der  $\text{NpO}_2^+$ -Chelate ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )

| Komplexbildner | Spezies                        | Stabilitätskonstante           | molarer Extinktionskoeffizient [1/Mol.cm] |                  |                   |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|------------------|-------------------|
|                |                                |                                | 9805 Å                                    | 9885 Å           |                   |
| HTAA           | $\text{NpO}_2^+$               |                                | 392,0                                     | 35,7             |                   |
|                | $\text{NpO}_2(\text{TAA})$     | $\log \beta_1 = 2,57 \pm 0,03$ | $54,2 \pm 5,5$                            | $253,4 \pm 3,9$  |                   |
| HFTA           | $\text{NpO}_2^+$               |                                | 392,0                                     | 43,4             | 17,4              |
|                | $\text{NpO}_2(\text{FTA})$     | $\log \beta_1 = 2,23 \pm 0,03$ | $11,4 \pm 28,5$                           | $298,0 \pm 0,0$  | $119,5 \pm 20,4$  |
|                | $\text{NpO}_2(\text{FTA})_2^-$ | $\log \beta_2 = 4,64 \pm 0,77$ | $186,6 \pm 0,0$                           | $226,6 \pm 74,0$ | $223,0 \pm 118,7$ |
| HTTA           | $\text{NpO}_2^+$               |                                | 392,0                                     | 36,5             | 11,5              |
|                | $\text{NpO}_2(\text{TTA})$     | $\log \beta_1 = 2,89 \pm 0,02$ | $101,8 \pm 14,7$                          | $272,9 \pm 9,6$  | $62,7 \pm 6,9$    |
|                | $\text{NpO}_2(\text{TTA})_2^-$ | $\log \beta_2 = 5,48 \pm 0,09$ | $92,4 \pm 3,7$                            | $209,2 \pm 4,7$  | $166,4 \pm 3,4$   |
| HBTA           | $\text{NpO}_2^+$               |                                | 392,0                                     | 62,8             | 13,0              |
|                | $\text{NpO}_2(\text{BTA})$     | $\log \beta_1 = 4,11 \pm 0,03$ | $172,9 \pm 11,3$                          | $312,6 \pm 7,9$  | $50,7 \pm 7,6$    |
|                | $\text{NpO}_2(\text{BTA})_2^-$ | $\log \beta_2 = 7,86 \pm 0,07$ | $118,3 \pm 1,9$                           | $225,5 \pm 2,8$  | $159,8 \pm 2,1$   |

Aus den erhaltenen zwei isosbestischen Punkten und den Versuchen, Werte für 1:1- und 1:2-Komplexe zu berechnen, muß geschlossen werden, daß auch hier sowohl 1:1- wie auch 1:2-Chelate auftreten. Eine Ausnahme hiervon bildet das Trifluoracetylaceton, bei dem nur noch ein 1:1-Chelat nachgewiesen werden konnte. In Tabelle 16 werden die gefundenen Werte zusammengestellt.

Die Abbildungen 38, 40, 42, 44 zeigen einen Vergleich zwischen der mit den in Tabelle 16 angegebenen Werten berechneten und der gemessenen Extinktion.



### 5.3. Komplexbildung mit Hexafluoracetylaceton und Difuroylmethan

Bei der dritten homologen Reihe der untersuchten 1,3-Diketone konnte nur die Komplexbildung mit Hexafluoracetylaceton und Difuroylmethan untersucht werden, da Dithenoylmethan und Dibenzoylmethan nicht ausreichend in Wasser löslich sind um eine spektralphotometrische Titration zu ermöglichen.

Hexafluoracetylaceton bildet nur sehr schwache Komplexe, was sich schon daran zeigt, daß die  $\text{NpO}_2^+$ -Absorptionsbande nur geringfügig abnimmt und die Absorptionsbande des gebildeten Chelats nur als Schulter an der langwelligeren Flanke des  $\text{Np(V)}$ -Peaks zu erkennen ist (Abb. 45). Es ist nur ein isosbestischer Punkt vorhanden, und auch die rechnerischen Versuche ergaben keinen Hinweis auf ein 1:2-Chelat.

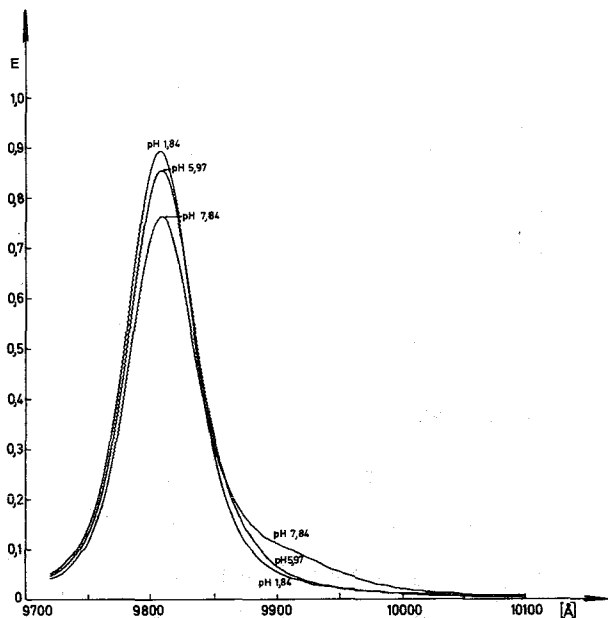


Abbildung 45:

Absorptionsspektrum von  $\text{NpO}_2^+$  in Gegenwart von HHAA.  
 $([\text{HHAA}] = 10^{-2} \text{ Mol/l}; \mu = 0,1;$   
 $[\text{Np(V)}] = 2,269 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l};$   
 $T = 25^\circ\text{C}; \text{Schichtdicke} = 10,0 \text{ mm})$

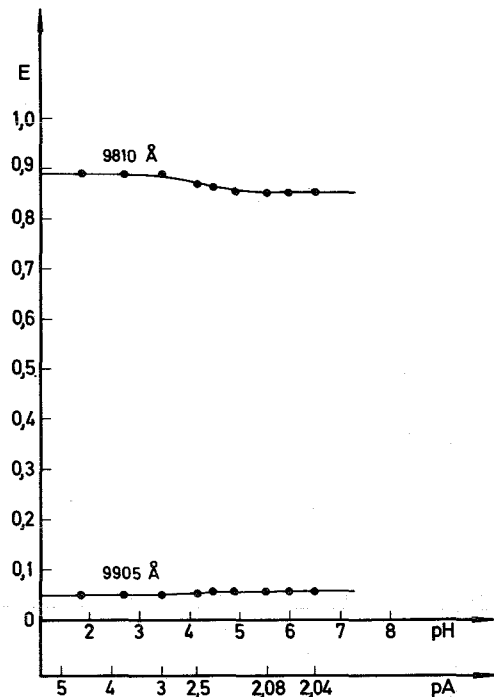
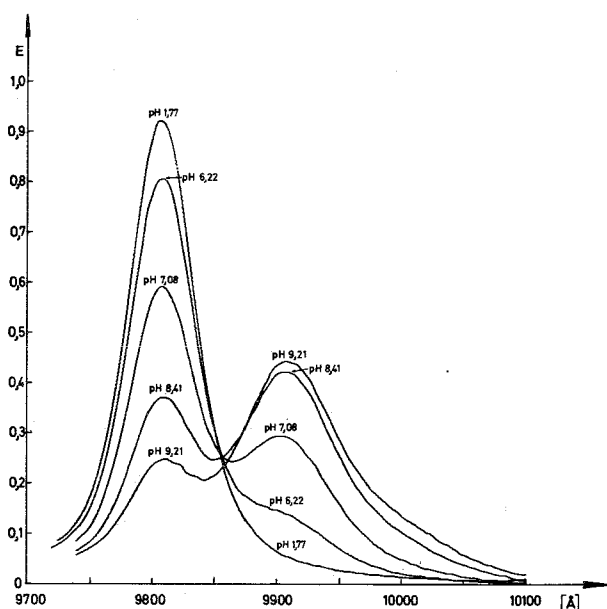


Abbildung 46:

Vergleich zwischen gemessener und berechneter Extinktion der  $\text{Np(V)}$ -Hexafluoracetylacetonkomplexe. Ausgezogene Kurve: berechnete Extinktion  
 ● = gemessene Extinktion

Difuroylmethan dagegen bildet relativ starke Komplexe, wie an den Spektren (Abb. 47) zu sehen ist. Es treten zwei isosbestische Punkte auf, jedoch ist die Absorptionsbande des 1:2-Chelats nur als Schulter an der langwelligeren Kante des 1:1-Chelats zu erkennen.

In Tabelle 17 werden die berechneten Werte zusammengestellt. Die Abbildungen 46 und 48 zeigen einen Vergleich zwischen der mit den Werten aus Tabelle 17 berechneten und der gemessenen Extinktion.



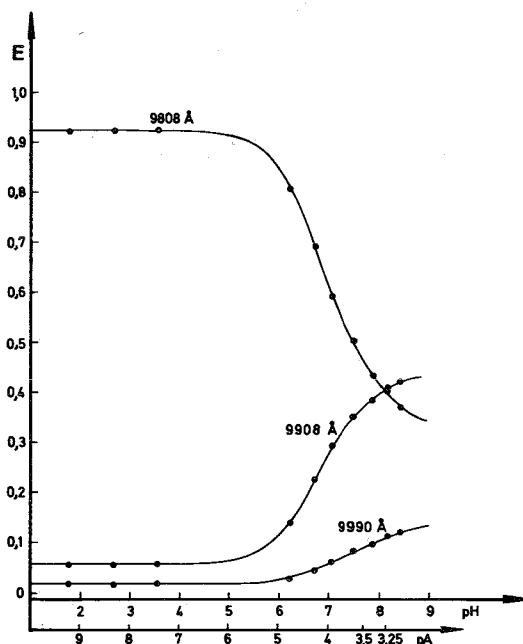
**Abbildung 47:**

Absorptionsspektrum von  $\text{NpO}_2^+$  in Gegenwart von HDFM.

( $[\text{HDFM}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ;  $\mu = 0,1$ ;

$[\text{Np(V)}] = 4,704 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ ;

$T = 25^\circ\text{C}$ ; Schichtdicke = 50,0 mm)



**Abbildung 48:**

Vergleich zwischen gemessener und berechneter Extinktion der  $\text{Np(V)}$ -Difuroylmethankomplexe. Ausgezogene Kurve: berechnete Extinktion, ● = gemessene Extinktion

**Tabelle 17:** Berechnete Extinktionskoeffizienten und Stabilitätskonstanten der  $\text{NpO}_2^+$ -Chelate ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )

| Komplexbildner | Spezies                        | Stabilitätskonstante           | molarer Extinktionskoeffizient [1/Mol·cm] |                  |                 |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|------------------|-----------------|
|                |                                |                                | 9810 Å                                    | 9905 Å           |                 |
| HHAA           | $\text{NpO}_2^+$               |                                | 392,0                                     | 21,6             |                 |
|                | $\text{NpO}_2(\text{HAA})$     | $\log \beta_1 = 1,94 \pm 0,15$ | $352,6 \pm 6,8$                           | $29,6 \pm 1,6$   |                 |
|                |                                |                                | 9808 Å                                    | 9908 Å           | 9990 Å          |
| HDFM           | $\text{NpO}_2^+$               |                                | 392,0                                     | 23,8             | 6,8             |
|                | $\text{NpO}_2(\text{DFM})$     | $\log \beta_1 = 4,03 \pm 0,03$ | $195,0 \pm 5,7$                           | $167,7 \pm 5,7$  | $30,8 \pm 2,3$  |
|                | $\text{NpO}_2(\text{DFM})_2^-$ | $\log \beta_2 = 7,06 \pm 0,41$ | $60,1 \pm 37,1$                           | $218,3 \pm 12,1$ | $96,3 \pm 21,0$ |

#### 5.4. Einfluß der Ionenstärke auf die Stabilität der Komplexe

Die Komplexbildung mit Acetylaceton wurde auch bei der Ionenstärke  $\mu = 1,0$  untersucht. Tabelle 18 zeigt eine Gegenüberstellung der bei  $\mu = 0,1$  und  $\mu = 1,0$  erhaltenen Ergebnisse.

**Tabelle 18:** Vergleich der Stabilitätskonstanten der Komplexbildung von  $\text{NpO}_2^+$  mit Acetylaceton bei verschiedener Ionenstärke ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

| Ionenstärke | Stabilitätskonstanten |                 |
|-------------|-----------------------|-----------------|
|             | $\log \beta_1$        | $\log \beta_2$  |
| $\mu = 0,1$ | $4,08 \pm 0,01$       | $7,00 \pm 0,02$ |
| $\mu = 1,0$ | $4,08 \pm 0,02$       | $7,07 \pm 0,02$ |

Mit wachsender Ionenstärke nimmt also die Stabilitätskonstante gering-

fällig zu. Dieser Befund deckt sich mit der von Schreck (19) bei der Komplexbildung von  $\text{Am}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  mit HBTA gefundenen Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von der Ionenstärke.

#### 5.5. Vergleich und Auswertung der Komplexbildung des fünfwertigen Neptuniums mit 1.3-Diketonen

Bei allen untersuchten 1.3-Diketonen mit Ausnahme von Trifluoracetylaceton und Hexafluoracetylaceton konnten 1:2-Chelate nachgewiesen werden. Schon bei der Untersuchung der Komplexbildung des sechswertigen Urans zeigte sich, daß diese beiden Chelatbildner die geringste Komplexbildungstendenz besitzen.

Auch beim Neptunium bilden die phenylsubstituierten 1.3-Diketone die mit Abstand stabilsten Chelate. Die Stabilitätskonstanten der anderen Glieder der homologen Reihen liegen jedoch dicht beieinander, so daß daraus keine eindeutigen Schlüsse auf eine Reihenfolge der Komplexstabilität gezogen werden können.

Es fällt auf, daß die  $\log \beta_2$ -Werte beim fünfwertigen Neptunium etwa halb so groß sind wie die für das sechswertige Uran gefundenen Werte. Dies bestätigt die in Abschnitt 4.1.1. angeführte Beziehung von Dyrssen (22)

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

Da sich die Ionenradien von  $\text{UO}_2^{2+}$  und  $\text{NpO}_2^+$  nicht wesentlich unterscheiden, die Ladung des  $\text{UO}_2^{2+}$  und damit auch das Ionenpotential jedoch doppelt so hoch ist und andererseits

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K$$

gilt, müssen die Logarithmen der Stabilitätskonstanten des fünfwertigen Neptuniums etwa halb so groß sein wie die des sechswertigen Urans.

## 5.6. Thermodynamische Untersuchungen der Komplexbildung von $\text{NpO}_2^+$ mit Acetylaceton

### 5.6.1. Methoden zur Bestimmung thermodynamischer Daten

Um die thermodynamischen Daten einer Reaktion zu erhalten, müssen zwei der drei Größen  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  gemessen werden.

Kann die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion bestimmt werden, so erhält man daraus  $\Delta G$  über die Beziehung

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K .$$

Die beste und genaueste Möglichkeit zur Bestimmung von  $\Delta H$  ist eine direkte kalorimetrische Messung. Eine andere Möglichkeit ist durch die van t'Hoff'sche Gleichung

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

gegeben. Kann also die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten über einen genügend großen Bereich bestimmt werden, so kann daraus  $\Delta H$  erhalten werden.

Allerdings haftet dieser Methode ein grundsätzlicher Fehler an, da auf diese Weise  $\Delta H$  nur genau bestimmt werden kann, wenn  $\Delta C_p$ , die Differenz zwischen der Wärmekapazität der reagierenden und der gebildeten Spezies, sehr klein ist, was normalerweise nicht der Fall ist (55).

Sind  $\Delta G$  und  $\Delta H$  bekannt, so läßt sich daraus  $\Delta S$  über

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

berechnen.

### 5.6.2. Ergebnisse und Diskussion der thermodynamischen Untersuchungen

Da ein Kalorimeter zur direkten Bestimmung von  $\Delta H$  nicht zur Verfügung stand, sollte für  $\Delta H$  trotz des grundsätzlichen Fehlers dieser Methode

Über die Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von der Temperatur ein angenäherter Wert ermittelt werden. Hierzu wurde die Komplexbildung des  $\text{NpO}_2^+$  mit Acetylaceton im Temperaturbereich 18,0-32,0°C untersucht und die Stabilitätskonstanten berechnet. Die sich mit der Temperatur ebenfalls ändernden Extinktionskoeffizienten des Np(V) waren von Eberle (29), die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten des Acetylacetons von Schwarzenbach (56) bestimmt worden. Die erhaltenen thermodynamischen Daten werden in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19: Thermodynamische Daten der Komplexbildung des fünfwertigen Neptuniums mit Acetylaceton ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )

| Reaktion                                                                               | $\Delta G \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$ | $\Delta H \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$ | $\Delta S \left[ \frac{\text{cal}}{\text{grad}\cdot\text{Mol}} \right]$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| $\text{NpO}_2^+ + \text{AA}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{AA})$              | -5,57                                                    | -6,26                                                    | -2,33                                                                   |
| $\text{NpO}_2(\text{AA}) + \text{AA}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{AA})_2^-$ | -3,97                                                    | -3,20                                                    | +2,59                                                                   |

Thermodynamische Daten können Hinweise auf die Art der Bindung in den Komplexen geben. Harte Akzeptoren binden Liganden hauptsächlich durch elektrostatische Kräfte, während weiche Akzeptoren Bindungen mit deutlich kovalentem Charakter zu ihren Liganden ausbilden. Dasselbe gilt für die Liganden: Harte Liganden bilden Bindungen mit starkem elektrostatischem, weiche Liganden mit starkem kovalentem Charakter. Harte Akzeptoren gehen mit allen Arten von Liganden Bindungen ein, die jedoch immer schwächer werden, je weicher die Liganden sind. Weiche Akzeptoren gehen dagegen mit sehr harten Liganden, z.B. dem  $\text{F}^-$ -Ion keine Bindungen mehr ein, dagegen bilden sie starke kovalente Bindungen mit weichen Liganden.

Ahrland (55) zeigte nun, daß diese verschiedenen Bindungsarten sich in den  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werten der Komplexbildungsreaktion deutlich widerspiegeln.

Im Fall hauptsächlich elektrostatischer Bindungen, also von harten Akzeptoren mit harten Liganden, ist die treibende Kraft der Komplexbildung der große Entropiegewinn, während die Enthalpieänderung normaler-

weise positiv ist und damit der Reaktion entgegenwirkt. Die Ursache des großen Entropiegewinns ist die Freisetzung von Wassermolekülen aus der Hydratationssphäre des Akzeptors und des Liganden bei der Bildung des Komplexes.

Im Fall hauptsächlich kovalenter Bindung, also zwischen weichen Akzeptoren und weichen Liganden, ist die treibende Kraft der Komplexbildung eine große Abnahme der Enthalpie, die offensichtlich die Bildung kovalenter Bindungen begleitet. Hier neigt die Entropieänderung dazu, der Reaktion entgegenzuwirken, was hauptsächlich durch die strukturändernde Wirkung der weichen Liganden in der äußeren Hydratationssphäre bedingt ist. Auch die niedrige Ladung und der große Radius der meisten weichen Liganden wirken in derselben Richtung, und eine weitere Abnahme der Entropie wird durch den Verlust an Rotations- und Schwingungsentropie des Liganden verursacht.

Der Wert von  $\Delta H$  gibt also ein gutes Maß für die Kovalenz der Bindung zwischen Akzeptor und Ligand. Je negativer  $\Delta H$  ist, desto stärker ist normalerweise die kovalente Bindung.

Der Wert von  $\Delta S$  ist eine komplizierte Funktion sowohl der elektrostatischen als auch der kovalenten Bindungseigenschaften zwischen Akzeptor und Ligand. Im ganzen gesehen neigt  $\Delta S$  zur Abnahme mit abnehmender elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Akzeptor und Ligand, kann aber wegen seiner Abhängigkeit von vielen verschiedenartigen Faktoren nicht als gutes Maß für diese Größe angesehen werden.

Betrachtet man die für die Komplexbildung des  $\text{NpO}_2^+$  mit Acetylaceton gefundenen Werte unter diesen von Ahrlund (55) entwickelten Gesichtspunkten, so stellt man fest, daß bei Bildung des 1:1-Chelats der relativ große negative Wert der Enthalpie und der negative Wert der Entropie für die Ausbildung partiell kovalenter Bindungen zwischen  $\text{Np(V)}$  und Acetylaceton sprechen. Tatsächlich muß schon aufgrund der kleinen Ladung und des großen Radius angenommen werden, daß Acetylaceton ein weicher Ligand ist. Das  $\text{NpO}_2^+$  dagegen dürfte wie das sehr ähnliche  $\text{UO}_2^{2+}$  etwa an der Grenze harter-weicher Akzeptor stehen. Daß die Actiniden allgemein zwar noch harte, jedoch wesentlich weichere Akzeptoren als die sehr harten Lanthaniden sind, zeigt sich an der größeren Komplexbildungstendenz der Actiniden.

Bei der Bildung des 1:2-Chelats sind die Verhältnisse nicht mehr so klar zu übersehen. Leden (57) schreibt dies der Veränderung des Akzeptors durch die sukzessive Anlagerung der Liganden zu. Zwar ist auch in der zweiten Stufe die Reaktion noch exotherm, d.h.  $\Delta H$  negativ, doch begünstigt hier auch die Entropie die Reaktion, d.h.  $\Delta S$  ist positiv. Der negative Wert der Enthalpie spricht für partiell kovalente Bindungen und der positive Wert der Entropie ist vermutlich auf die Umhüllung des  $\text{NpO}_2^+$  durch die hydrophoben organischen Liganden zurückzuführen, wodurch Wassermoleküle aus der äußeren Hydratationssphäre freigesetzt werden.



## 6. UNTERSUCHUNGEN AM SIEBENWERTIGEN NEPTUNIUM

### 6.1. Bisherige Untersuchungen am siebenwertigen Neptunium

Die ersten Versuche, Neptunium und Plutonium in einer Oxidationsstufe über sechs zu erhalten, gehen auf die Entdeckung dieser Elemente zurück (58,59). Dieser Versuche schlugen genauso wie etwas spätere (60) fehl. Dies führte zu der weitverbreiteten Ansicht, daß die höchste Oxidationsstufe dieser Transuranelemente sechs sei. Viele Jahre wurde diese Ansicht nicht mehr in Frage gestellt und nicht experimentell überprüft, obwohl Np(VII) die stabile Edelgaskonfiguration des Radons ( $6s^2 6p^6$ ) besitzen müßte.

1967 berichteten dann Krot und Gelman (13) als erste über die Darstellung von siebenwertigem Neptunium. Sie beobachteten, daß sich Suspensionen von Kalium- oder Natriumneptunat in alkalischem Medium beim Durchleiten von Ozon unter Bildung stark gefärbter grüner Lösungen auflösen. Das Absorptionsspektrum dieser Lösungen zeigte charakteristische Maxima bei 412 und 625 nm. Es gelang ihnen nachzuweisen, daß es sich nicht um Peroxide oder Ozonide des sechswertigen Neptuniums handeln konnte, nachdem sie zeigen konnten, daß die Oxidation auch mit  $XeO_3$ ,  $Na_4XeO_6$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $NaBiO_3$ ,  $KJO_4$ ,  $KOCl$ ,  $KOBr$  und elektrochemisch an einer Platinanode möglich ist (61). Dieselbe sowjetische Forschergruppe berichtete später über die Reduktion des Np(VII) mit verschiedenen Reduktionsmitteln, bestimmte das Redoxpotential Np(VII)/Np(VI) in 1 M Alkalilösungen zu + 0,40 bis + 0,76 V und berichtete über die Darstellung von  $[Co(NH_3)_6]NpO_5 \cdot nH_2O$ ,  $[Pt(NH_3)_5Cl]NpO_5 \cdot nH_2O$ ,  $Ba_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$  und  $Sr_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ . Eine Zusammenfassung ihrer Arbeiten erschien 1969 (62).

Über das von Krot und Gelman angegebene charakteristische Absorptionsspektrum des siebenwertigen Neptuniums wurde bereits 1964 von Keller und Koch (63,64) berichtet. Es wurde beim Lösen von thermisch dargestelltem  $Li_6NpO_6$  in verdünnter LiOH-Lösung beobachtet. Dieses  $Li_6NpO_6$  enthielt also offensichtlich geringe Mengen eines ternären Oxids des Np(VII) im Mischkristall mit  $Li_6NpO_6$ . Eine solche Mischkristallbildung ist möglich, da die ternären Oxide des Typs  $Li_8X^{IV}O_6$ ,  $Li_7X^V O_6$ ,  $Li_6X^VI O_6$  und  $Li_5X^{VII} O_6$  isostrukturell sind, wie Scholder (65) zuerst feststellte. Eine Strukturaufklärung dieser Verbindungen wurde von Hauck (66)

durchgeführt. Keller und Seiffert gelang 1969 die Reindarstellung dieses ternären Oxids des Np(VII), des  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$ , der ersten kristallinen Verbindung des siebenwertigen Neptuniums (67). Sie konnten die Röntgenreflexe einer Pulveraufnahme hexagonal indizieren und die Gitterkonstanten des  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$  zu  $a = 5,21 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,61 \text{ \AA}$  (Raumgruppe  $R\bar{3}$ ) bestimmen.

Das auf der Thermowaage dargestellte  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$  war die Ausgangssubstanz für die Untersuchungen am Np(VII).

## 6.2. Spektralphotometrische Untersuchungen

### 6.2.1. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten des Np(VII)

Abbildung 49 zeigt das Absorptionsspektrum des siebenwertigen Neptuniums in alkalischer Lösung. Deutlich sind die charakteristischen Absorptionslinien zu erkennen, deren Lage mit  $6180 \text{ \AA}$  und  $4120 \text{ \AA}$  gefunden wurde und wovon die kurzwellige Bande eine deutliche Struktur aufweist.

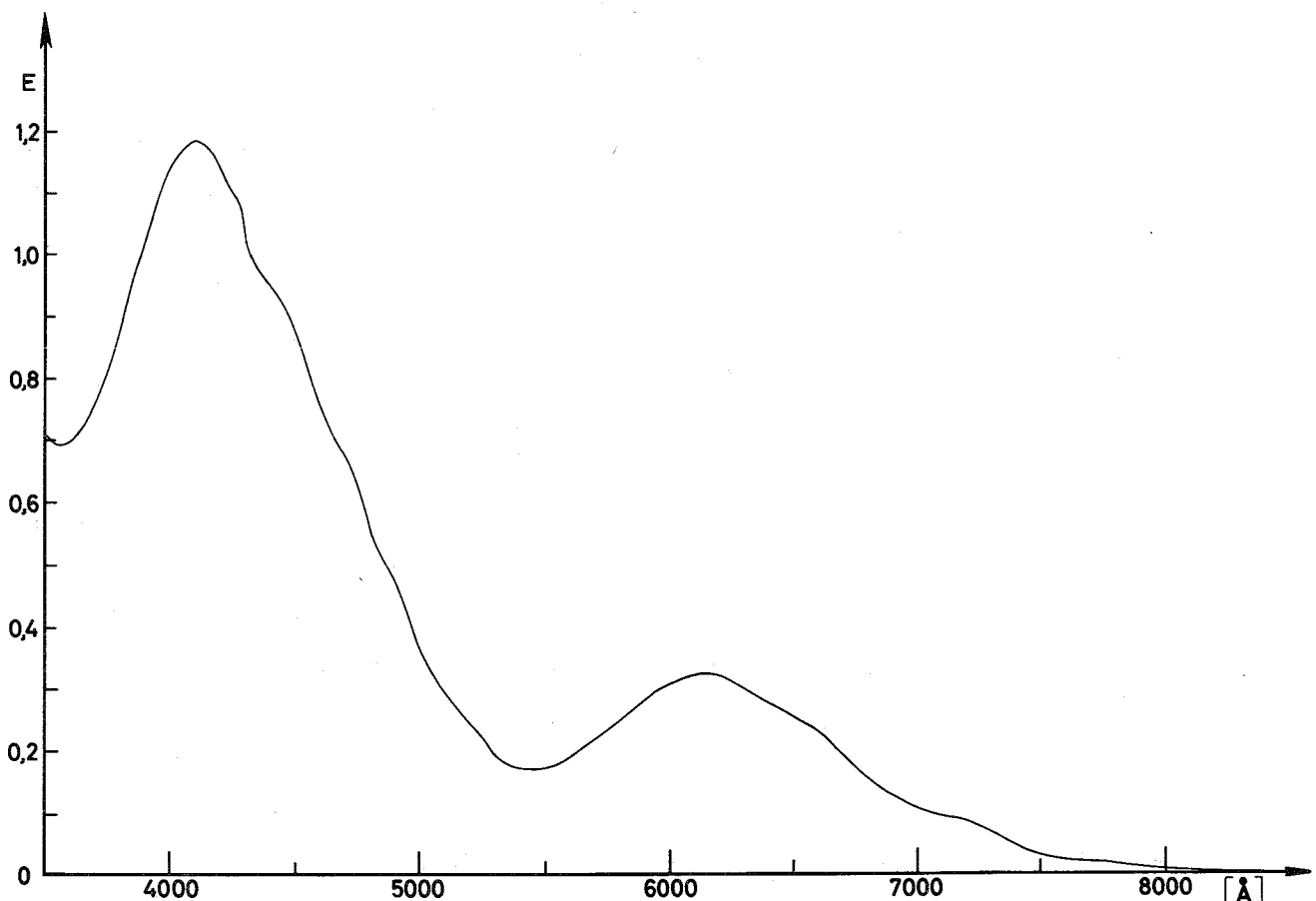


Abbildung 49: Absorptionsspektrum des Np(VII) in 1 N LiOH-Lösung

Aus Meßreihen mit verschiedenen Einwaagen an  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$  und verschiedenen  $\text{LiOH}$ -Konzentrationen wurden die in Tabelle 20 angegebenen Extinktionskoeffizienten erhalten. Die genaue  $\text{Np}$ -Konzentration wurde dabei röntgenfluoreszenzspektroskopisch bestimmt.

Tabelle 20: Molare Extinktionskoeffizienten des  $\text{Np(VII)}$  in alkalischen Lösungen

| $\text{LiOH}$<br>[Mol/l] | Molarer Extinktionskoeffizient [1/Mol.cm] |                 |
|--------------------------|-------------------------------------------|-----------------|
|                          | 4120 Å                                    | 6180 Å          |
| 0,1                      | $1235,8 \pm 5,1$                          | $356,8 \pm 1,8$ |
| 1,0                      | $1303,9 \pm 11,2$                         | $364,9 \pm 3,4$ |

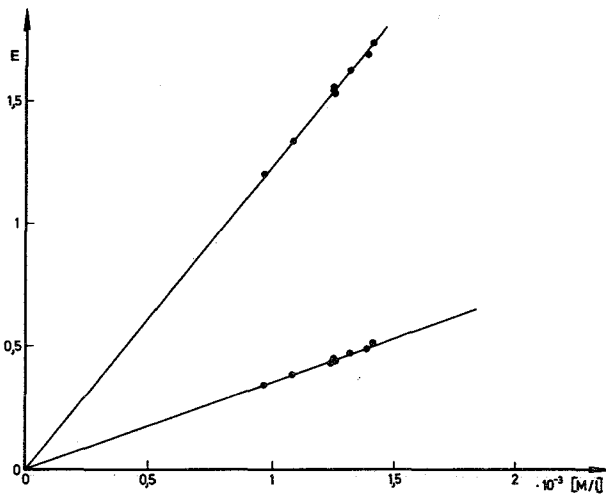


Abbildung 50:

Prüfung des Lambert-Beer'schen Gesetzes in 0,1 N  $\text{LiOH}$ .

$T = 25^\circ\text{C}$

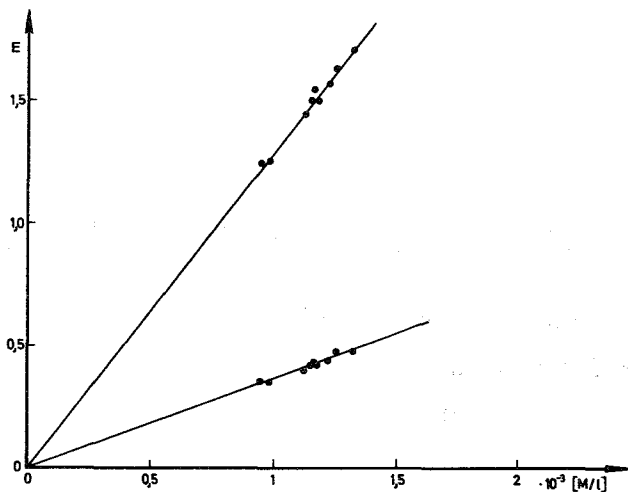


Abbildung 51:

Prüfung des Lambert-Beer'schen Gesetzes in 1,0 N  $\text{LiOH}$ .

$T = 25^\circ\text{C}$

Es ist also eine geringfügige Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von der LiOH-Konzentration festzustellen. Die gefundenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den von der sowjetischen Forschergruppe gefundenen Werten von  $\epsilon = 1350$  bzw.  $385 \text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$  in 1 M KOH-Lösung (62). Das Lambert-Beer'sche Gesetz wird von den intensiv grünen Np(VII)-Lösungen mindestens bis zu einer Konzentration von  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$  erfüllt, wie die Abbildungen 50 und 51 zeigen.

### 6.2.2. Kinetik der Reduktion des Np(VII)

Während Krot und Gelman (61,62) berichteten, ihre ozonisierten alkalischen Np(VII)-Lösungen seien monatelang stabil, stellte Koch (63,64) fest, daß die von ihm erhaltenen grünen Lösungen mit der Zeit langsam verblaßten. Es erschien deshalb sinnvoll, diese Angaben zu überprüfen.

Hierzu wurde  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$  in LiOH-Lösungen verschiedener Konzentration gelöst und das Spektrum in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 52.

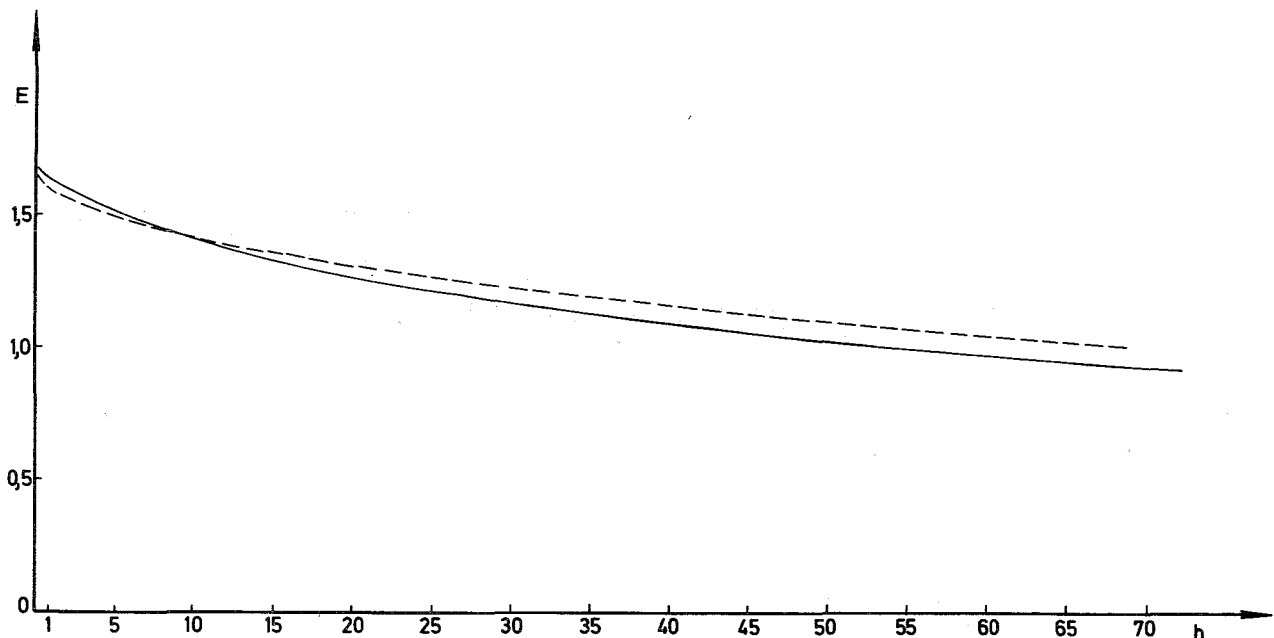


Abbildung 52: Abhängigkeit der Konzentration an Np(VII) von der Zeit bei verschiedener LiOH-Konzentration  
--- 1 N LiOH, — 0,1 n LiOH

Im Gegensatz zu den russischen Angaben wurde also festgestellt, daß die alkalischen Lösungen des Np(VII) nicht stabil sind. Es wird, wie sich spektralphotometrisch nachweisen läßt, zum Np(VI) reduziert. Die Reduktion ist abhängig von der Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen. Bei Erniedrigung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration um eine Zehnerpotenz erfolgt die Reduktion um den Faktor 2-3 schneller. Möglicherweise ist diese Selbstreduktion auf die katalytische Wirkung eventuell vorhandener Spuren von Schwermetallionen zurückzuführen, was bei der Selbstreduktion des Pu(VII) in alkalischer Lösung durch die erwähnte sowjetische Forschergruppe nachgewiesen wurde (68).

### 6.3. Präparative Versuche

Wie bei den spektralphotometrischen Versuchen, war auch hier die Ausgangssubstanz  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$ . Das Np ist rein siebenwertig, wie durch ein ESR-Spektrum und Mößbauer-Untersuchungen sichergestellt werden konnte. Das ESR-Spektrum zeigt keine Absorptionslinie, was aufgrund der im Np(VII) vorhandenen Radon-Elektronenkonfiguration erwartet wurde. Das Mößbauerspektrum des  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$  bei  $4,2^\circ\text{K}$  zeigt Abbildung 53. Es handelt sich um ein Spektrum mit einer unaufgelösten Quadrupolaufspaltung. Die rechnerische Anpassung mit der Annahme eines 5-Linienspektrums ergab folgende Werte:

|                      |                                            |
|----------------------|--------------------------------------------|
| Isomerieverschiebung | $\delta = -6,2 \pm 0,2 \text{ cm/sec}$     |
| Linienbreite         | $\Gamma = 0,93 \pm 0,05 \text{ cm/sec}^+)$ |

Der sehr hohe Wert für die Isomerieverschiebung weist eindeutig auf Np(VII) hin. Die nicht aufgelöste, d.h. sehr schwache Quadrupolaufspaltung gibt an, daß der  $\text{NpO}_6$ -Oktaeder im hexagonalen  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$  schwach verzerrt ist und demnach keine  $\text{O}_h$ -Symmetrie vorliegt; allerdings ist die Abweichung von der hohen Symmetrie nur gering.

Nachdem geklärt war, daß es sich bei den grünen alkalischen Lösungen des  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$  tatsächlich um siebenwertiges Neptunium handelte, sollte festgestellt werden, in welcher Form das Np(VII) in alkalischer Lösung vorliegt. Aus seiner Stellung in siebenwertiger Form als Eka-Rhenium standen die

+) Für die Anfertigung des Mößbauer-Spektrums danke ich Herrn Dozent Dr. P. Gütlich, Lehrstuhl für Kernchemie, Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt.

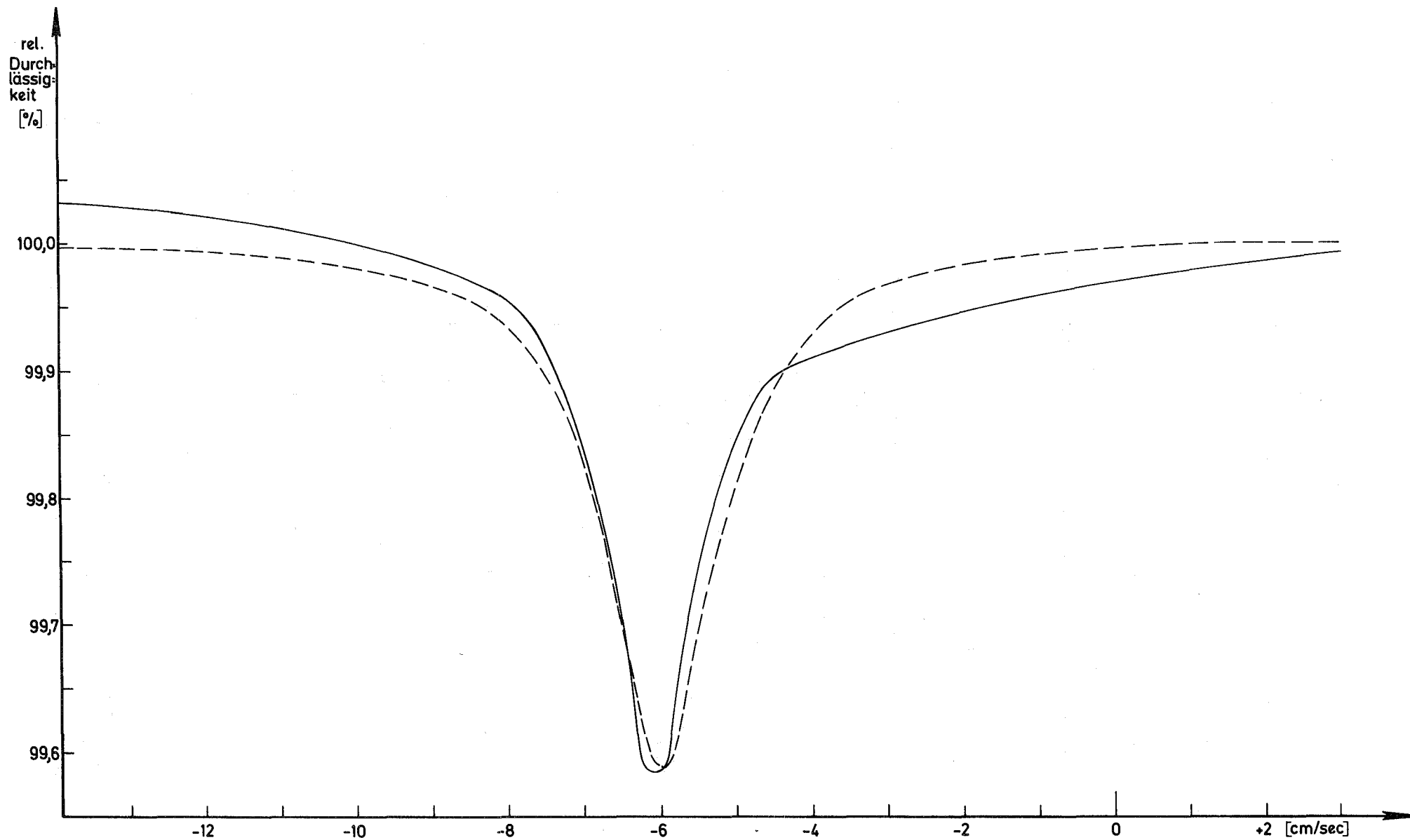


Abbildung 53: Mößbauerspektrum des  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$  bei  $T = 4,2^\circ\text{K}$ . — : berechnete Kurve, --- : experimentelle Kurve

Anionen  $\text{NpO}_4^-$ ,  $\text{NpO}_5^{3-}$  und  $\text{NpO}_6^{5-}$  zur Diskussion. Die analogen Rhenium-Ionen und deren Verbindungen sind bekannt. Um diese Frage entscheiden zu können, wurden verschiedene Verbindungen des Np(VII) dargestellt, um aus deren Me:Np-Verhältnis die vorliegende Ionenspezies des Np zu ermitteln.

Zunächst wurden Versuche unternommen, um die Rb-, Cs- und Tetraphenylarsoniumsalze des Np(VII) zu erhalten. Diese Versuche schlugen jedoch fehl. Daraus wurde geschlossen, daß die Spezies  $\text{NpO}_4^-$  nicht vorliegt. Nun wurden mit voluminösen dreiwertigen Kationen Fällungsversuche unternommen. Hierzu wurden  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  und  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  ausgewählt (en = Äthylendiamin).

Beim langsamen Zusammengeben einer alkalischen  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$ -Lösung mit einem geringen Überschuß einer wäßrigen Lösung von  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  aus Büretten fiel sofort ein dunkelgrüner Niederschlag aus. Mit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  wurden dunkelbraune Niederschläge erhalten, während mit  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  die Farbe der Lösung sofort in gelb umschlug, das Neptunium reduziert wurde und langsam Np(V)-Hydroxyd ausfiel.

Später gelang es auf gleichem Wege auch mit  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  Verbindungen zu erhalten. Hierzu wurden die alkalischen Lösungen des  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$  und wäßrige Lösungen von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  aus Büretten langsam zusammengegeben. Große Vorsichtsmaßnahmen mußten getroffen werden um die Bildung von Karbonatniederschlägen oder die Verunreinigung der ausgefallenen Niederschläge mit Karbonaten zu vermeiden. Alle benutzten Lösungen und das Wasser wurden unter Argon durch einen Anionenaustauscher in  $\text{OH}^-$ -Form gegeben, die Glove-Box wurde vor jedem Versuch 24 h mit Argon gespült, um das  $\text{CO}_2$  zu entfernen. Die Analysenergebnisse der erhaltenen Verbindungen zeigt Tabelle 21.

Aus den erhaltenen Analysendaten ist zu schließen, daß in wäßriger alkalischer Lösung das Np(VII) als  $\text{NpO}_5^{3-}$ -Ion vorliegt.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  und  $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  waren bereits von Krot und Gelman (61,62) dargestellt worden. Die hier gefundenen Werte bestätigen ihre Ergebnisse.  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{NpO}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  wurden erstmals dargestellt.

Tabelle 21: Analysendaten der Np(VII)-Verbindungen +)

| Verbindung des<br>Np(VII) mit                      | getrock-<br>net an            | Metallgehalt [%] |           | Np-Gehalt [%]         |           | Molverhältnis<br>Metall:Np |                       |      |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|-----------|-----------------------|-----------|----------------------------|-----------------------|------|
|                                                    |                               | gefunden         | berechnet | gefunden              | berechnet |                            |                       |      |
| [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> | Luft                          | 11,8             | 0         | 12,3                  | 50,6      | 0                          | 49,6                  | 0,94 |
|                                                    |                               |                  | 1         | H <sub>2</sub> O 11,9 |           | 1                          | H <sub>2</sub> O 47,9 |      |
|                                                    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 12,1             | 2         | 11,5                  | 52,4      | 2                          | H <sub>2</sub> O 46,2 | 0,93 |
|                                                    |                               |                  | 3         | 11,1                  |           | 3                          | 44,6                  |      |
| [Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>               | Luft                          | 9,8              | 0         | 10,6                  | 38,6      | 0                          | 42,6                  | 1,02 |
|                                                    |                               |                  | 1         | H <sub>2</sub> O 10,3 |           | 1                          | H <sub>2</sub> O 41,3 |      |
|                                                    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 10,4             | 2         | 10,0                  | 42,0      | 2                          | H <sub>2</sub> O 40,0 | 1,00 |
|                                                    |                               |                  | 3         | 9,7                   |           | 3                          | 38,8                  |      |
| [Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> | Luft                          | 9,2              | 0         | 11,0                  | 47,1      | 0                          | 50,3                  | 0,89 |
|                                                    |                               |                  | 1         | H <sub>2</sub> O 10,6 |           | 1                          | H <sub>2</sub> O 48,5 |      |
|                                                    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 9,9              | 2         | 10,2                  | 50,5      | 2                          | H <sub>2</sub> O 46,8 | 0,90 |
|                                                    |                               |                  | 3         | 9,9                   |           | 3                          | 45,2                  |      |
| Ba <sup>2+</sup>                                   | Luft                          | 35,8             | 0         | 39,4                  | 42,7      | 0                          | 45,3                  | 1,45 |
|                                                    |                               |                  | 1         | H <sub>2</sub> O 38,7 |           | 1                          | H <sub>2</sub> O 44,5 |      |
|                                                    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 37,8             | 2         | 38,0                  | 44,1      | 2                          | H <sub>2</sub> O 43,7 | 1,47 |
|                                                    |                               |                  | 3         | 37,4                  |           | 3                          | 43,1                  |      |
| Sr <sup>2+</sup>                                   | Luft                          | 25,6             | 0         | 29,3                  | 49,9      | 0                          | 52,9                  | 1,39 |
|                                                    |                               |                  | 1         | H <sub>2</sub> O 28,8 |           | 1                          | H <sub>2</sub> O 51,9 |      |
|                                                    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 27,2             | 2         | 28,8                  | 51,5      | 2                          | H <sub>2</sub> O 50,9 | 1,43 |
|                                                    |                               |                  | 3         | 27,6                  |           | 3                          | 49,9                  |      |
| Ca <sup>2+</sup>                                   | Luft                          | 14,1             | 0         | 16,0                  | 58,4      | 0                          | 62,9                  | 1,43 |
|                                                    |                               |                  | 1         | H <sub>2</sub> O 15,6 |           | 1                          | H <sub>2</sub> O 61,4 |      |
|                                                    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 15,0             | 2         | 15,2                  | 61,9      | 2                          | H <sub>2</sub> O 60,0 | 1,41 |
|                                                    |                               |                  | 3         | 14,9                  |           | 3                          | 58,6                  |      |

+ ) Die Mehrzahl der Analysen wurde von der analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie ausgeführt.



Die dargestellten komplexen Verbindungen wurden thermogravimetrisch untersucht. Dabei zeigte sich eine stufenweise Zersetzung. Zunächst wurde das komplex gebundene  $\text{NH}_3$  bzw. Äthylendiamin abgegeben, danach bei höherer Temperatur das Np zu  $\text{NpO}_2$  reduziert und Kobalt bzw. Chrom in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bzw.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  übergeführt. Da am Np(VII) mehr Sauerstoff gebunden war als bei der Oxidation des Metalls verbraucht wurde, resultierte daraus eine weitere Stufe. Interessant ist das Thermogramm der Zersetzung des  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{NpO}_5$  (Abb. 54), an dem deutlich zu sehen ist, daß hier das Äthylendiamin in zwei Stufen abgegeben wird: Erst werden zwei, bei höherer Temperatur das dritte Molekül Äthylendiamin abgegeben.

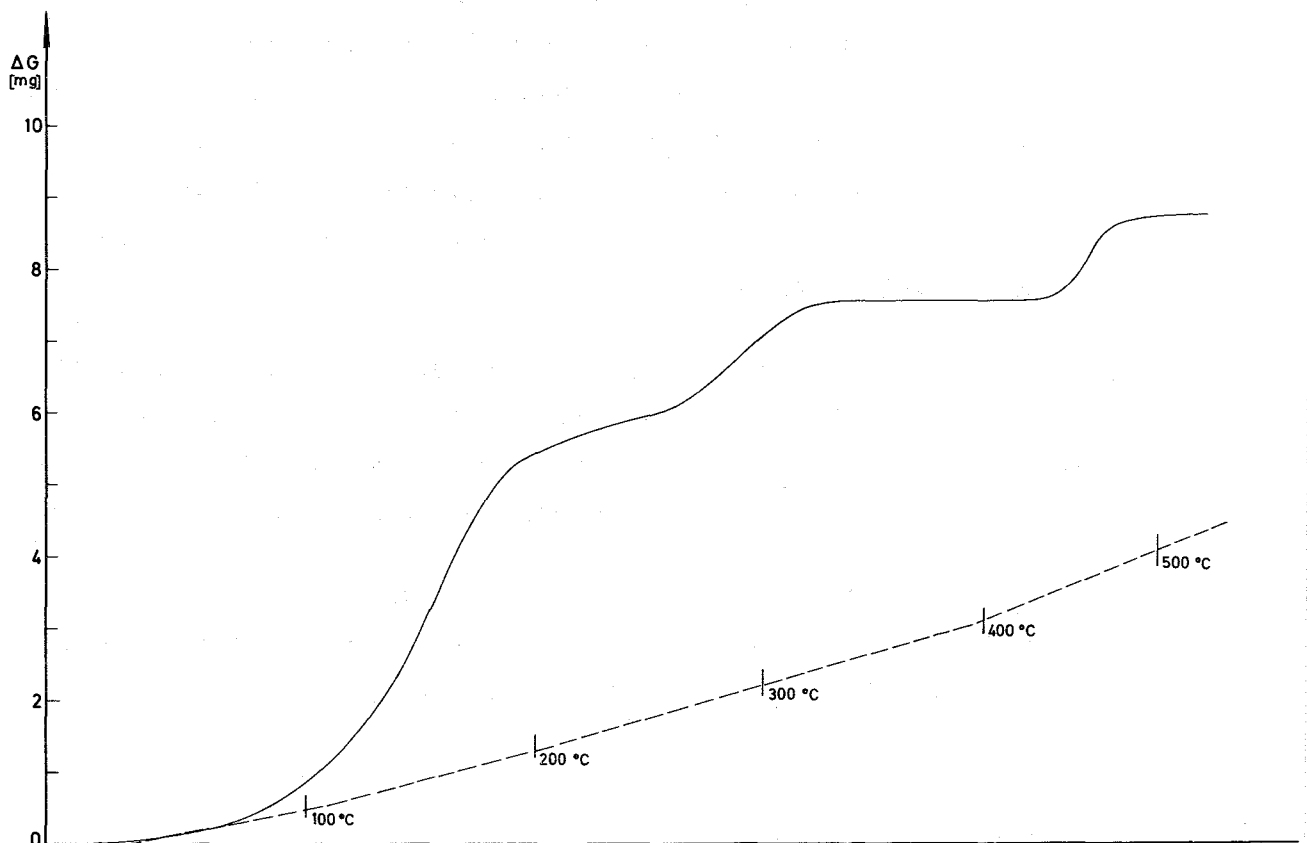


Abbildung 54: Thermogramm von  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{NpO}_5$

Von allen erhaltenen Verbindungen wurden Röntgenaufnahmen hergestellt mit dem Ziel, ihre Kristallstruktur zu bestimmen. Zwar sind auf allen Aufnahmen einige verwaschene Röntgenbeugungsreflexe zu erkennen, sie reichen jedoch für eine Auswertung nicht aus. Immerhin kann gesagt werden, daß die erhaltenen Verbindungen kristallin zu sein scheinen. Die ausgefällten Verbindungen sind thermisch sehr instabil und zersetzen sich auch beim Lagern.

## 7. BESTIMMUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN UND DER VERTEILUNG DER CHELAT- BILDNER ZWISCHEN CHLOROFORM UND WASSER

### 7.1. Allgemeine Verfahren

Die Methode, die zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten angewandt wird, hängt von der Löslichkeit der Substanz in Wasser ab. Bei einer Löslichkeit  $\geq 10^{-3}$  Mol/l läßt sich die Dissoziationskonstante durch Titration mit Lauge oder Rücktitration mit Säure bestimmen. Ist die Löslichkeit geringer, so kann der pK-Wert durch Titration in einem Dioxan-Wasser-Gemisch bestimmt werden, was speziell für 1,3-Diketone erstmals in (16) angewandt wurde. Allerdings hat der so bestimmte pK-Wert nur für dieses bestimmte Gemisch Gültigkeit. Eine weitere Methode benutzt die Abhängigkeit der Löslichkeit der Substanz vom pH-Wert (69). Die Konzentration kann dabei spektralphotometrisch oder gravimetrisch bestimmt werden. Schließlich kann die Dissoziationskonstante bis herab zu ganz geringen Konzentrationen bestimmt werden, wenn das Anion und das neutrale Molekül deutliche Unterschiede im Absorptionsspektrum aufweisen.

Die Verteilung einer Substanz kann nach Einstellung des Gleichgewichts dadurch erhalten werden, daß die Konzentration in einer oder besser in beiden Phasen gravimetrisch (21,70), titrimetrisch (71,72) oder durch Messung einer konzentrationsabhängigen Absorptionsbande bestimmt wird.

Da die Löslichkeit in Wasser ausreichte, wurden die Dissoziationskonstanten von HTA und HFA potentiometrisch bestimmt, während für HDFM und HDTM spektralphotometrische Messungen herangezogen wurden.

### 7.2. Potentiometrische Messungen

$10^{-2}$  molare Lösungen von HTA und HFA wurden mit einem Metrohm-Dosimat durch Zugabe von jeweils 0,05 ml 0,1 M NaOH-Lösung titriert. Nach jeder Zugabe wurde der pH-Wert gemessen. Die erhaltenen Titrationskurven zeigen die Abbildungen 55 und 56.

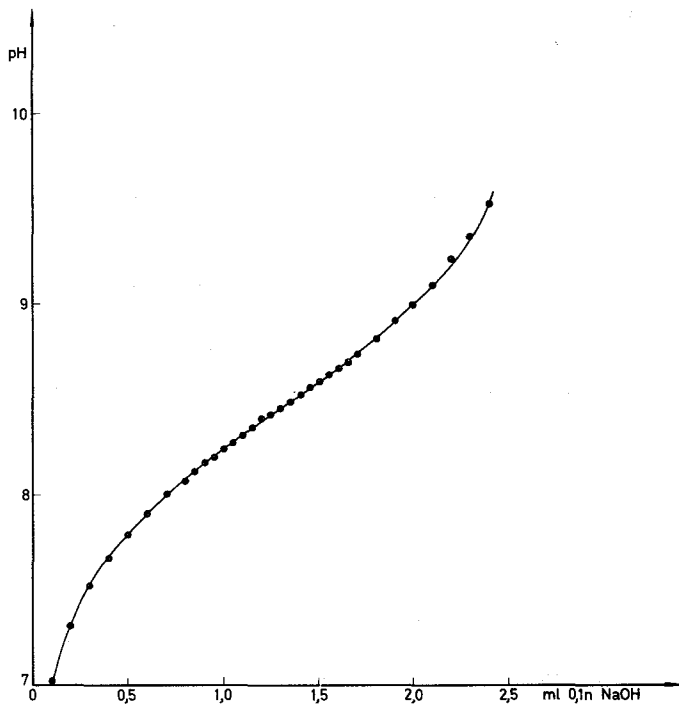


Abbildung 55:

Titrationsskurve von HTA.  
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )

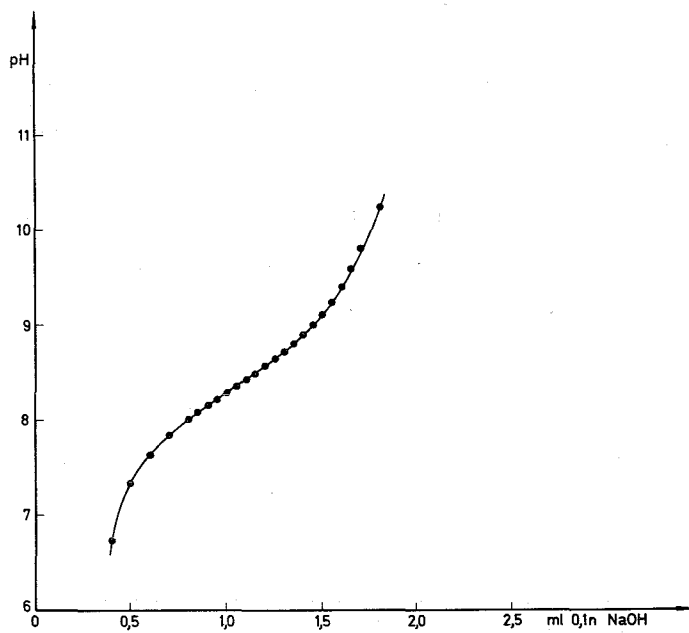


Abbildung 56:

Titrationsskurve von HFA.  
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )

Aus den erhaltenen Meßwerten konnten unter Berücksichtigung der Volumenänderung die in Tabelle 22 angegebenen Werte der Dissoziationskonstanten berechnet werden.

Tabelle 22: Dissoziationskonstanten und pK-Werte von HTA und HFA  
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )

| Substanz | Dissoziationskonstante                      | pK-Wert         |
|----------|---------------------------------------------|-----------------|
| HTA      | $4,35 \cdot 10^{-9} \pm 0,06 \cdot 10^{-9}$ | $8,36 \pm 0,01$ |
| HFA      | $2,28 \cdot 10^{-9} \pm 0,18 \cdot 10^{-9}$ | $8,64 \pm 0,03$ |

### 7.3. Spektralphotometrische Messungen

Die 1.3-Diketone besitzen alle Absorptionsbanden im UV-Bereich, die zur Messung herangezogen werden konnten.

#### 7.3.1. Bestimmung der Dissoziationskonstanten von HDTM und HDFM

Die Abbildungen 57 und 58 zeigen das Absorptionsspektrum von  $10^{-4}$  molaren Lösungen von HDTM und HDFM bei jeweils drei verschiedenen pH-Werten.

Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten wurde für HDTM bei  $\lambda = 3820 \text{ \AA}$ , für HDFM bei  $\lambda = 3740 \text{ \AA}$  durchgeführt, da hier die Unterschiede der Extinktion von undissoziiertem Komplexbildner und dessen Anion am größten sind. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 23.

Tabelle 23: Dissoziationskonstanten und pK-Werte von HDTM und HDFM  
( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )

| Substanz | Dissoziationskonstante                      | pK-Wert         |
|----------|---------------------------------------------|-----------------|
| HDTM     | $2,29 \cdot 10^{-9} \pm 0,20 \cdot 10^{-9}$ | $8,64 \pm 0,04$ |
| HDFM     | $7,05 \cdot 10^{-9} \pm 0,13 \cdot 10^{-9}$ | $8,15 \pm 0,01$ |

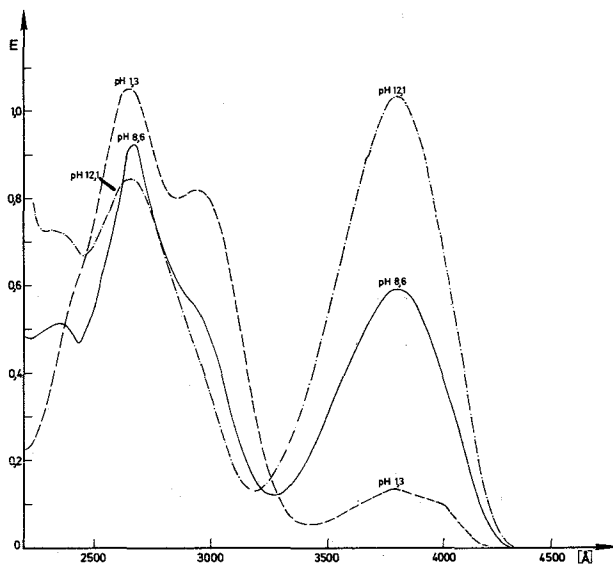


Abbildung 57:

UV-Absorptionsspektrum einer  $10^{-4}$  M HDIM-Lösung bei drei verschiedenen pH-Werten ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )

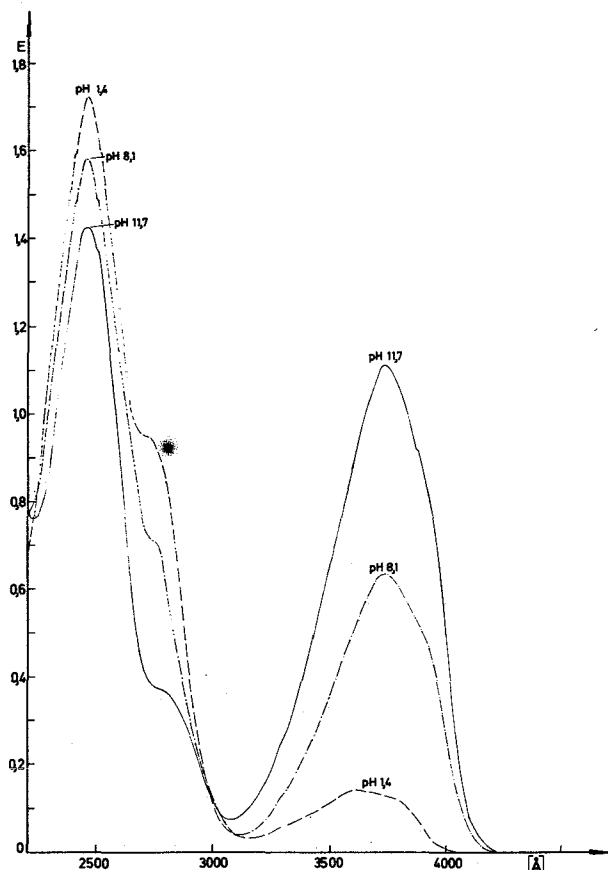
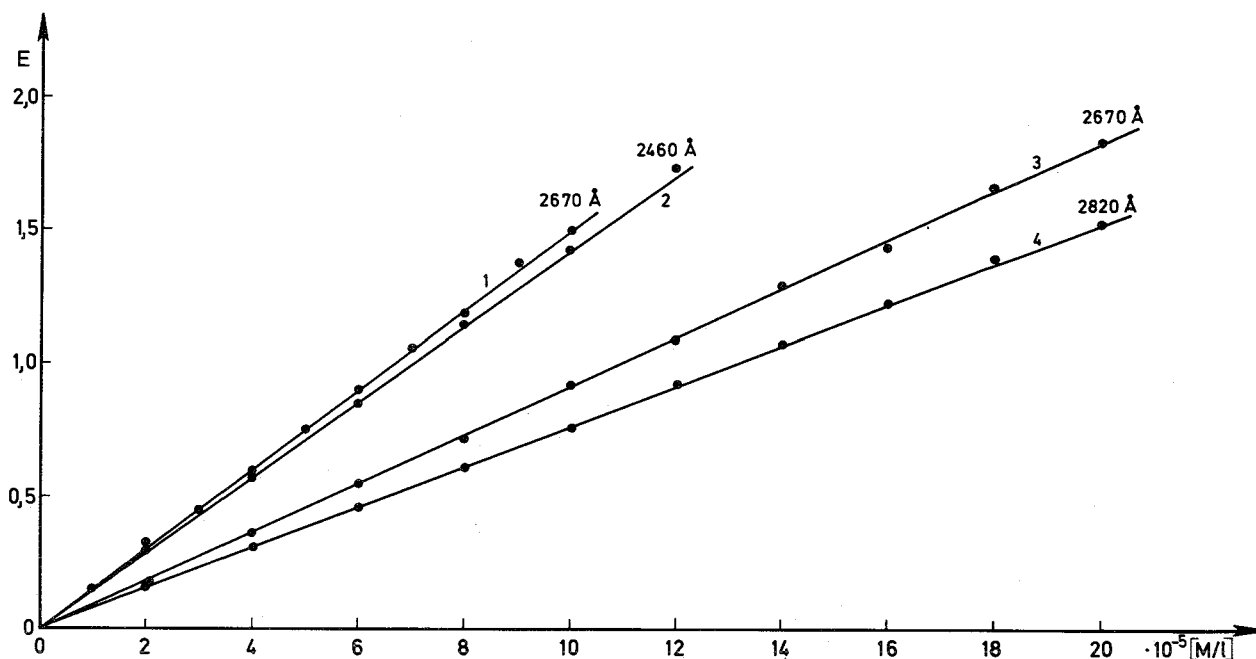


Abbildung 58:

UV-Absorptionsspektrum einer  $10^{-4}$  M HDFM-Lösung bei drei verschiedenen pH-Werten ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )

7.3.2. Bestimmung der Verteilung von HHAA, HFAs, HTAs, HDIM und HDFM zwischen Chloroform und Wasser

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurde jeweils eine bestimmte Menge des Chelatbildners in Chloroform gelöst, diese Phase 12 Stunden mit dem gleichen Volumen Wasser ( $\mu = 0,1$ ) gerührt und danach die Extinktion der wässrigen, bzw. im Falle des HHAA der Chloroform-Phase gemessen. Über die in Abbildung 59 gezeigten Eichkurven konnte daraus die Konzentration des Chelatbildners in der wässrigen bzw. organischen Phase bestimmt und damit der Verteilungskoeffizient  $\lambda = c_o/c_w$  erhalten werden.



**Abbildung 59:** Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration der undissoziierten Chelatbildner in Wasser  
(pH = 5,5; 1 = HDTM, 2 = HDFM, 3 = HTA, 4 = HFA;  
 $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )

Die lineare Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration und die Tatsache, daß die Geraden dem Nullpunkt des Systems zustreben, zeigen, daß das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt ist. Abbildung 60 zeigt die UV-Spektren der hier untersuchten Komplexbildner im undissoziierten Zustand.

In Tabelle 24 sind die erhaltenen Verteilungskoeffizienten zusammengestellt.

**Tabelle 24:** Verteilungskoeffizienten von HHAA, HTA, HFA, HDTM und HDFM zwischen Chloroform und Wasser ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ )

| Substanz | $\lambda$ ( $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) | $\log \lambda$   |
|----------|--------------------------------------------------|------------------|
| HHAA     | $1,25 \cdot 10^{-2} \pm 0,06 \cdot 10^{-2}$      | $-1,90 \pm 0,02$ |
| HTA      | $218,3 \pm 4,3$                                  | $2,34 \pm 0,01$  |
| HFA      | $132,7 \pm 2,2$                                  | $2,12 \pm 0,01$  |
| HDTM     | $1\ 829 \pm 39$                                  | $3,26 \pm 0,01$  |
| HDFM     | $1\ 986 \pm 18$                                  | $3,30 \pm 0,01$  |

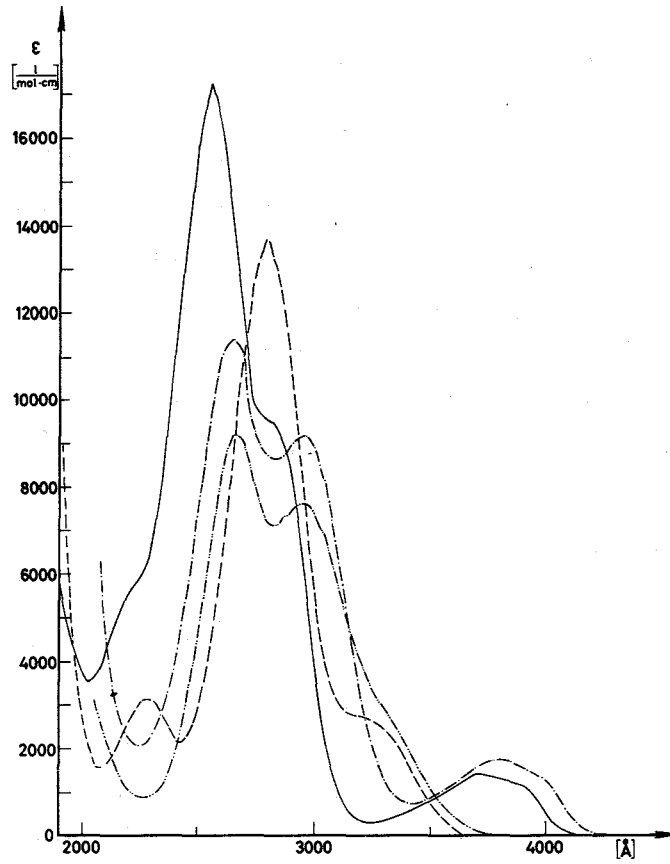


Abbildung 60: Die molaren Extinktionskoeffizienten von HFA, HTA, HDTM und HDFM zwischen 2000 Å und 4300 Å (pH = 1,5;  $\mu = 0,1$ ; T = 25°C)  
— HDFM; --- HFA; -.-.- HDTM; -.-.-.- HTA

## 8. EXPERIMENTELLER TEIL

### 8.1. Verwendete Chelatbildner, Lösungsmittel und sonstige Chemikalien

Sämtliche Substanzen außer DIBK, HTAA und HHAA besaßen p.a.-Qualität, so daß keine weitere Reinigung erforderlich war. DIBK, HTAA und HHAA wurden vor Gebrauch über eine Kolonne destilliert. HDFM, HDIM, HFA sowie  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  waren nicht käuflich und mußten deshalb synthetisiert werden. Der dem Chloroform zur Stabilisierung zugesetzte Alkohol wurde durch mehrfaches Ausschütteln mit dest. Wasser entfernt. Die Bezugsquellen der Chemikalien waren:

Merck, Darmstadt

$\text{CHCl}_3$   
MIBK  
Pufferlösungen  
HAA  
Aceton  
Diäthyläther getr.  
Äthylendiamin  
2-Acetylthiophen  
 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fluka, Buchs (Schweiz)

HBA  
HBTA  
HDBM  
HTTA  
 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$   
 $\text{NaClO}_4$   
2-Furyl-Methylketon  
Furan-2-Carbonsäureäthylester  
Thiophen-2-Carbonsäureäthylester  
Natriumamid  
Natriumäthylat  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

EGA-Chemie, Steinheim

HHAA  
HTAA



|                                                        |                                                        |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Roth, Karlsruhe                                        | $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |
| Riedel de Häen, Hannover                               | $\text{CrCl}_3$ wasserfrei                             |
| Dojin Pharmaceutical Laboratories,<br>Kumamoto (Japan) | HFTA                                                   |
| Eastman Organic Chemicals,<br>Rochester (USA)          | HTA                                                    |

## 8.2. Darstellung der 1.3-Diketone und der anorganischen Komplexverbindungen

Die nicht käuflichen 1.3-Diketone Furoylaceton (HFA), Difuroylmethan (HDFM) und Dithenoylmethan (HDTM) wurden nach in der Literatur (73,74,75,76) beschriebenen Methoden dargestellt. Es handelt sich dabei um Esterkondensationen der betreffenden Carbonsäureester mit den entsprechenden Ketonen mit Natriumamid bzw. Natriumäthylat (Claisen-Kondensation) als Kondensationsmittel.

Die komplexen anorganischen Verbindungen wurden nach den üblichen Methoden (77,78,79) dargestellt.

## 8.3. Die Radionuklide

### 8.3.1. Das Arbeiten mit Radionukliden

Das bei den Extraktionsversuchen eingesetzte U-233 ist radioaktiv, da es aber nur in Tracermengen ( $\sim 10^{-5}$  Mol/l) verwendet wurde, genügten einfache Strahlenschutzmaßnahmen, um Kontaminationen und Inkorporationen zu vermeiden. Deshalb konnten die Extraktionen in normalen chemischen Abzügen durchgeführt werden.

Infolge der extremen biologischen Wirksamkeit der Transurane und der weit höheren Konzentration bei der Titration und den präparativen Versuchen ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Mol/l), mußte mit Np-237 in Glove-Boxen gearbeitet werden, die über Filter an die Laborentlüftungsanlage angeschlossen waren und in denen ein geringer Unterdruck herrschte.

### 8.3.2. Reinigung des Urans und Herstellung der Vorratslösung von U-233

Das Nuklid wurde von der amerikanischen Atomenergiebehörde (USAEC) als  $U_3O_8$  geliefert und enthielt zu ca. 2,5 % der Aktivität das relativ kurzlebige U-232. Da das  $U_3O_8$  bereits mehrere Jahre gelagert wurde, mußten die Tochternuklide des U-232 abgetrennt werden. An  $\alpha$ -Strahlern waren dies hauptsächlich Th-228, Ra-224 und Bi-212.

Hierzu wurde das  $U_3O_8$  in 8 M  $HNO_3$  gelöst, auf einen Anionenaustauscher (Dowex LX8, 200-400 mesh) gegeben und mit 8 M  $HNO_3$  eluiert. Radium wird nicht, U(VI) schwach und Thorium stärker adsorbiert. Beim Eluieren wurden Fraktionen aufgefangen und aus kleinen Proben (1/200 der Fraktionsmenge) deren Aktivität bestimmt. Die das Uran enthaltenden Fraktionen wurden vereinigt, eingeeengt und mehrfach mit demselben Volumen an Hexon extrahiert. Die Aktivität der Hexonphasen wurde gleichfalls gemessen. Aus den organischen Phasen wurde das Uran mehrfach mit Wasser rückextrahiert und die Aktivität der wäßrigen Phase gemessen. Zum Schluß wurden die das Uran enthaltenden wäßrigen Phasen vereinigt, eingeeengt und der U-Gehalt dieser Vorratslösung spektralphotometrisch bestimmt. Die Ausbeute an Uran betrug 85 %.

Zur Kontrolle der radiochemischen Reinheit wurde vor und nach der Reinigung ein  $\alpha$ -Spektrum aufgenommen (Abb. 61,62). Es zeigt sich, daß Ra-224 und Bi-212 bei der Reinigung quantitativ entfernt wurden, während Th-228 um den Faktor 7,5 abgereichert wurde. Der Th-Gehalt nach der Reinigung betrug 0,6 % der Gesamtaktivität und ist damit vernachlässigbar klein.

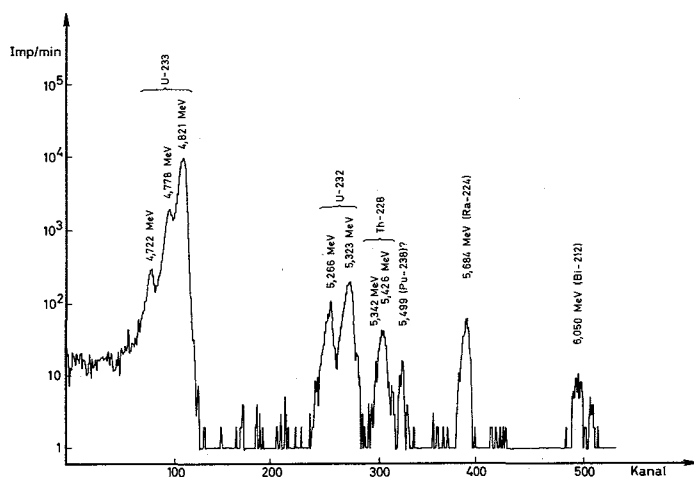


Abbildung 61:

$\alpha$ -Spektrum des verwendeten  
Urans vor der Reinigung

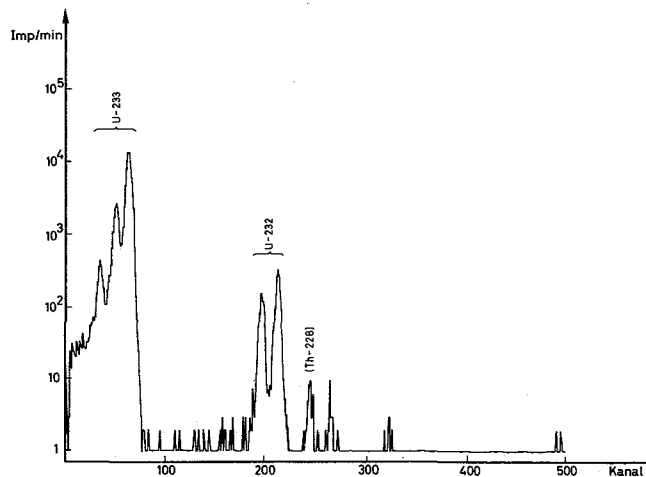


Abbildung 62:

$\alpha$ -Spektrum des verwendeten  
Urans nach der Reinigung

### 8.3.3. Herstellung der Neptunium(V)-Vorratslösung

Np-237 wurde von der USAEC als  $\text{NpO}_2$  geliefert. Dieses wurde in konz.  $\text{HClO}_4$  gelöst und durch mehrfaches Abrauchen mit konz.  $\text{HClO}_4$  oxidiert, bis zuletzt der Rückstand olivgrün war. Nun wurde noch einige Stunden mit konz.  $\text{HClO}_4$  unter Rückfluß erhitzt und danach mit Wasser verdünnt. Die intensiv rosa gefärbte Lösung des nun sechswertigen Neptuniums ( $\text{NpO}_2^{2+}$ ) wurde mit einem Überschuß an  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  reduziert. Dabei schlug die Farbe in das intensive Grün des fünfwertigen Neptuniums ( $\text{NpO}_2^+$ ) um. Aus dieser Lösung wurde mit konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung sofort Np(V)-Hydroxyd gefällt und abzentrifugiert. Der zur Entfernung von eventuell adsorbiertem Hydroxylamin mehrfach mit Wasser gewaschene Hydroxydniederschlag wurde in 0,1 M  $\text{HClO}_4$  gelöst und ergab eine intensiv grün gefärbte Lösung. Eine Probe dieser Lösung wurde auf das Fünffache verdünnt und ein Spektrum aufgenommen. Das Extinktionsmaximum betrug  $E = 1,7$  ( $9805 \text{ \AA}$ ) und es war kein Np(IV)-Peak festzustellen. Die Vorratslösung wurde nun soweit verdünnt, daß das Extinktionsmaximum bei fünffacher Verdünnung bei  $E \sim 0,9$  lag, entsprechend einer  $\text{NpO}_2^+$ -Konzentration der Vorratslösung von  $\sim 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ .

8.3.4. Konzentration der aktiven Lösungen und radiochemische Daten der eingesetzten Nuklide

Die spektralphotometrische Bestimmung des U-Gehalts der Vorratslösung ergab einen U-Gehalt von 1,5 mg/ml, d.h. die U-Konzentration der Lösung war  $6 \cdot 10^{-3}$  Mol/l. Die wäßrigen Phasen wurden vor der Extraktion mit nur wenigen  $\mu$ l der Vorratslösung markiert, so daß die U-Konzentration bei der Extraktion noch wesentlich niedriger lag ( $\sim 10^{-5}$  Mol/l).

Tabelle 25: Konzentration und radiochemische Daten der verwendeten Radionuklide (2,5 % der Gesamtaktivität des Urans stammen von U-232)

|                                                 | U-233                                  | U-232                                | Np-237                               |      |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------|
| Konzentration der Vorratslösung Mol/l           | $6 \cdot 10^{-3}$                      |                                      | $1,1 \cdot 10^{-2}$                  |      |
| Konzentration bei den Versuchen Mol/l           | $\sim 10^{-5}$                         |                                      | $2,3 \cdot 10^{-3}$                  |      |
| Spezifische Aktivität Zerfälle/min $\cdot\mu$ g | $2,103 \cdot 10^4$                     | $4,752 \cdot 10^7$                   | $1,565 \cdot 10^3$                   | (80) |
| Ci/ $\mu$ g                                     | $9,560^{-9}$                           | $2,160 \cdot 10^{-5}$                | $7,114 \cdot 10^{-10}$               |      |
| $T_{1/2}$ [a]                                   | $1,62 \cdot 10^5$                      | 72                                   | $2,14 \cdot 10^6$                    | (80) |
| Zerfallsart                                     | $\alpha$ , sf( $1,3 \cdot 10^{-10}$ %) | $\alpha$ , sf( $9 \cdot 10^{-11}$ %) | $\alpha$ , sf( $2 \cdot 10^{-10}$ %) | (80) |

8.4. Meßeinrichtungen

8.4.1. pH-Messungen

Zur pH-Messung diente ein Knick-pH-Meter mit einer Glaselektrode (Einstabmeßkette der Firma Schott und Gen., Mainz), das mit Puffern nach National Bureau of Standards, Washington, geeicht wurde. Die pH-Messungen der wäßrigen Phase mußten vor und nach der Extraktion erfolgen, da durch die bei der Chelatbildung freiwerdenden  $H^+$ -Ionen während der Extraktion stets

eine Verschiebung zu niedrigeren pH-Werten eintritt. Bei den potentiometrischen Titrations zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten wurde ein Beckmann-Research-pH-Meter verwendet.

#### 8.4.2. Radioaktivitätsmessungen

Zur Bestimmung des Metallgehalts der beiden Phasen nach der Extraktion wurde der  $\alpha$ -Zerfall der eingesetzten Uranisotope ausgenutzt. Hierzu wurden von jeder Phase 0,5 ml auf Edelstahlschälchen pipettiert, die Flüssigkeit unter einer IR-Lampe eingedampft und die Schälchen dann auf dem Spiegelbrenner geglüht. Man erhält so rückstandsfreie Präparate, da sich das als Inertsalz zugesetzte  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  beim Glühen quantitativ zersetzt.

Die Messung der  $\alpha$ -Aktivität der so gewonnenen Präparate erfolgte mit einem Zählgerät mit automatischem Probenwechsler der Firma ACEC, Charleroi (Belgien), das mit einem Proportionalzählrohr (Methan-Durchflußzähler) derselben Firma ausgerüstet war.

#### 8.4.3. Spektralphotometrische Messungen

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren stand ein Cary 14 Recording Spectrophotometer zur Verfügung, dessen Probenraum thermostatisiert werden konnte. An dieses Spektralphotometer war eine Digitaleinheit mit Lochstreifen Ausgabe angeschlossen, so daß die gemessenen Spektren auf Lochstreifen genommen werden konnten. Außerdem war für kinetische Messungen eine Zeitschaltuhr angebaut, womit ein einstellbarer Wellenlängenbereich zu festgelegten Zeitpunkten automatisch abgefahren werden konnte.

An das Spektralphotometer wurde eine Glove-Box angebaut, wobei ein spezieller Kivettenraum aus V4A-Stahl mit Quarz-Fenstern in den Cary-Probenraum eingebaut wurde, so daß die Messung radioaktiver Proben direkt von der Glove-Box aus und damit kontaminationssicher durchgeführt werden konnte. Für die Messungen wurden 1 cm bzw. 5 cm Quarzküvetten verwendet.

### 8.5. Arbeitsweise bei der Extraktion

Die Chelatbildner wurden in Chloroform bzw. Hexon gelöst und diese Lösung mit der gleichen Menge wäßriger 0,1 M  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ -Lösung durch Rühren mit einem Magnetrührer ins Gleichgewicht gesetzt. Dadurch konnten größere pH-Änderungen während der Extraktion vermieden werden. Nach Trennung der beiden Phasen wurde die wäßrige Phase mit Tracer-Mengen U-233 versetzt, mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder  $\text{HClO}_4$  der gewünschte pH-Wert eingestellt und je 10 ml dieser Lösung in ein Zentrifugengläschen gegeben. So konnte nacheinander jeder gewünschte pH-Wert erhalten werden.

Nach der pH-Einstellung wurden zu den wäßrigen Phasen mit einer Mikrobürette je 10 ml der organischen Phase gegeben und die beiden Phasen zur Gleichgewichtseinstellung im verschlossenen Zentrifugengefäß 0,5 h lang bei 25°C (Thermostat) mit einem Magnetrührer gerührt. Anschließend wurden die Phasen durch Zentrifugieren getrennt und in der wäßrigen der pH-Wert gemessen, der als pH-Wert der Extraktion angenommen und zur Berechnung der Extraktionsdaten eingesetzt wurde. Zur Bestimmung der q-Werte wurden beiden Phasen Proben entnommen und deren Aktivität gemessen, wobei zur Vermeidung von Vermischungen und Kontaminationen der beiden Phasen sehr sauber und vorsichtig gearbeitet werden mußte.

### 8.6. Arbeitsweise bei der spektralphotometrischen Titration

In einen 25 ml Meßkolben wurden die berechneten Mengen Inertsalz ( $\text{NaClO}_4$ ) und Chelatbildner eingewogen, 5 ml bzw. bei Messungen mit 5 cm Küvetten 1 ml der  $\text{NpO}_2^+$ -Vorratslösung zugegeben und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Diese Lösung wurde in ein spezielles, mit Magnetrührer versehenes, auf 25°C thermostatisiertes Titrationsgefäß gebracht. Durch Zugabe kleiner Volumina ( $\leq 0,005$  ml) konzentrierter NaOH-Lösung ( $\geq 15$  M) mit einem ausgezogenen Glasstab wurde die Lösung unter Rühren schrittweise auf höhere pH-Werte gebracht. Bei geeigneten pH-Werten wurde mit einer Pipette ein Teil der Lösung in eine Küvette gefüllt und das Absorptionsspektrum aufgenommen. Nach Rückgabe des Küvetteninhalts in das Titriergefäß konnte die Titration fortgesetzt werden. Durch Verwendung stets derselben Pipette und Küvette während einer Titration wird eine Verdünnung oder ein Verlust an Titrationslösung vermieden. Gleiche Zusammensetzung der Lösung in der

Küvette und im Titrationsgefäß läßt sich durch mehrmaliges Hin- und Herpipettieren erreichen. Eine Kontrolle ist dadurch gegeben, daß die Lösung im Titrationsgefäß vor Entnahme und nach Wiedergabe der Meßprobe denselben pH-Wert aufweisen muß. Die Verdünnung durch die zuge setzte Natronlauge beträgt am Ende der Titration ca. 0,5 % und kann bei der Berechnung vernachlässigt werden.

## 9. ZUSAMMENFASSUNG

1. Mit Hilfe eines Extraktionsverfahrens wurde die Komplexbildung des sechswertigen Urans mit drei homologen Reihen von 1,3-Diketonen als Chelatbildner untersucht. Hierbei wurden stets 1:2-Chelate erhalten.
2. Bei allen drei homologen Reihen zeigen die  $\lambda_n$ - und die  $\text{pH}_{1/2}$ -Werte dieselbe Abstufung. Den kleinsten  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert und den höchsten Verteilungskoeffizienten  $\lambda_n$  des Metallchelats besitzt stets das thienylsubstituierte-, darauf folgt das phenyl-, danach das furylsubstituierte 1,3-Diketon und den kleinsten Verteilungskoeffizienten und höchsten  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert besitzt stets der Grundkörper der jeweiligen homologen Reihe. In der Reihe der  $\text{CF}_3$ -substituierten 1,3-Diketone sind die Plätze von HBTA und HFTA beim  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert vertauscht ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ):

| Chelatbildner | $\text{pH}_{1/2}$ | $\log \lambda_n$ |
|---------------|-------------------|------------------|
| HFA           | 3,79              | 1,87             |
| HBA           | 3,96              | 1,63             |
| HFA           | 4,10              | 1,61             |
| HAA           | 4,52              | 0,75             |
| HTTA          | 2,32              | 2,81             |
| HBTA          | 2,66              | 2,44             |
| HFTA          | 2,40              | 1,62             |
| HTAA          | 3,18              | 1,55             |
| HDTM          | 3,15              | 2,25             |
| HDEM          | 3,88              | 1,80             |
| HDFM          | 4,22              | 1,75             |
| HHAA          | ----              | -0,019           |

3. Die Stabilitätskonstanten der gebildeten Chelate wurden nach einer numerischen und im Falle von HTTA und HBTA auch nach einer grafischen Methode ("limiting value") bestimmt. Zwischen numerischer und grafischer Methode zeigte sich dabei Übereinstimmung. Die stabilsten Chelate werden in jeder der drei homologen Reihen von den phenyl-



substituierten 1.3-Diketonen gebildet, danach folgen die furyl-, darauf die thienylsubstituierten mit sehr ähnlichen Stabilitätskonstanten und die geringste Stabilität besitzen stets die Chelate des Grundkörpers der jeweiligen homologen Reihe ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ):

| Chelatbildner | Stabilitätskonstante $\log \beta_2$ |
|---------------|-------------------------------------|
| HAA           | $13,56 \pm 0,03$                    |
| HFA           | $14,09 \pm 0,01$                    |
| HTA           | $14,18 \pm 0,03$                    |
| HBA           | $17,54 \pm 0,03$                    |
| HTAA          | $7,82 \pm 0,01$                     |
| HFTA          | $10,07 \pm 0,02$                    |
| HTTA          | $10,83 \pm 0,03$                    |
| HBTA          | $12,45 \pm 0,02$                    |
| HHAA          | $3,24 \pm 0,01$                     |
| HDFM          | $14,88 \pm 0,02$                    |
| HDIM          | $17,44 \pm 0,02$                    |
| HDBM          | $21,74 \pm 0,02$                    |

- Schon durch Zugabe geringer Mengen eines Ketons zu  $\text{CHCl}_3$  als organischer Phase wurde eine wesentliche Verbesserung der Extraktion festgestellt (synergistischer Effekt).
- In Abhängigkeit von der Ketonkonzentration wurden 1:1- und 1:2- bzw. im Falle der HBTA-Systeme auch 1:4-Adduktchelate extrahiert. Die zugehörigen Stabilitätskonstanten wurden mit der "curve fitting"-Methode grafisch bestimmt ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ):

| Chelatbildner | Adduktbildner | Adduktstabilitätskonstanten |                          |
|---------------|---------------|-----------------------------|--------------------------|
|               |               | $\log \beta_1^{\dagger}$    | $\log \beta_2^{\dagger}$ |
| HTTA          | MIBK          | 0,74                        | 0,96                     |
|               | DIBK          | 0,57                        | 0,74                     |
| HBTA          | MIBK          | 0,66                        | 1,02                     |
|               | DIBK          | 0,52                        | 0,88                     |

Auch bei den Addukten sind die Verbindungen des benzoylsubstituierten 1.3-Diketons stabiler als die des thenoylsubstituierten. Erwartungsgemäß sind die DIBK-Addukte weniger stabil als die entsprechenden MIBK-Addukte (sterische Hinderung).

6. Ein antagonistischer Effekt wurde in den untersuchten Systemen nicht beobachtet.
7. Die Komplexbildung des fünfwertigen Neptuniums mit den drei homologen Reihen von 1.3-Diketonen - mit Ausnahme von HDIM und HDBM, die infolge zu geringer Löslichkeit nicht gemessen werden konnten - wurde spektralphotometrisch untersucht. Dabei wurden stets 1:2-Chelate erhalten, mit Ausnahme von HHAA und HTAA, die nur 1:1-Chelate bilden und auch mit Uran die geringste Komplexbildungstendenz aufweisen.
8. Auch bei der Komplexbildung mit Neptunium bilden die phenylsubstituierten 1.3-Diketone die mit Abstand stabilsten Chelate. Die Stabilitätskonstanten der anderen Glieder der homologen Reihen liegen zu dicht beisammen, um daraus eindeutige Schlüsse auf eine Reihenfolge ziehen zu können ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ):

| Chelatbildner | Stabilitätskonstanten |                 |
|---------------|-----------------------|-----------------|
|               | $\log \beta_1$        | $\log \beta_2$  |
| HAA           | $4,08 \pm 0,01$       | $7,00 \pm 0,02$ |
| HFA           | $4,40 \pm 0,01$       | $7,85 \pm 0,06$ |
| HTA           | $4,23 \pm 0,01$       | $7,41 \pm 0,04$ |
| HBA           | $4,99 \pm 0,01$       | $8,86 \pm 0,03$ |
| HTAA          | $2,57 \pm 0,03$       | -----           |
| HFTA          | $2,23 \pm 0,03$       | $4,64 \pm 0,77$ |
| HTTA          | $2,89 \pm 0,02$       | $5,48 \pm 0,09$ |
| HBTA          | $4,11 \pm 0,03$       | $7,86 \pm 0,07$ |
| HHAA          | $1,94 \pm 0,15$       | -----           |
| HDFM          | $4,03 \pm 0,03$       | $7,06 \pm 0,41$ |

9. Für die Komplexbildung des fünfwertigen Neptuniums mit Acetyl-aceton wurden die thermodynamischen Daten bestimmt ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ):

| Reaktion                                                                               | $\Delta G \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$ | $\Delta H \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$ | $\Delta S \left[ \frac{\text{cal}}{\text{grad} \cdot \text{Mol}} \right]$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| $\text{NpO}_2^{2+} + \text{AA}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{AA})$           | -5,57                                                    | -6,26                                                    | -2,33                                                                     |
| $\text{NpO}_2(\text{AA}) + \text{AA}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{AA})_2^-$ | -3,97                                                    | -3,20                                                    | +2,59                                                                     |

10. Für die molaren Extinktionskoeffizienten des siebenwertigen Neptuniums wurden folgende Werte erhalten ( $T = 25^\circ\text{C}$ ):

| [LiOH]<br>[Mol/l] | molarer Extinktionskoeffizient [1/Mol·cm] |             |
|-------------------|-------------------------------------------|-------------|
|                   | 4120 Å                                    | 6180 Å      |
| 0,1               | 1235,8 ± 5,1                              | 356,8 ± 1,8 |
| 1,0               | 1303,9 ± 11,2                             | 364,9 ± 3,9 |

11. Die Reduktion des Np(VII) zum sechswertigen Neptunium ist von der  $\text{OH}^-$ -Konzentration abhängig und erfolgt bei Erniedrigung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration um eine Zehnerpotenz um den Faktor 2-3 schneller.
12. Die Verbindungen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  konnten präparativ dargestellt werden. Damit wurde nachgewiesen, daß in wäßriger alkalischer Lösung Np(VII) als  $\text{NpO}_5^{3-}$ -Ion vorliegt. Der thermische Abbau der komplexen Verbindungen führt über Zwischenstufen, in denen das komplex gebundene  $\text{NH}_3$  bzw. Äthylendiamin abgegeben wird, zu den Metalloxiden.
13. Die pK-Werte von HTA und HFA wurden potentiometrisch, die Verteilungskoeffizienten zwischen Chloroform und Wasser von HHAA, HTA, HFA, HDIM und HDFM sowie die pK-Werte von HDIM und HDFM wurden spektralphotometrisch bestimmt ( $\mu = 0,1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ):

| Chelatbildner | pK-Wert         | Verteilungskoeffizient                            |
|---------------|-----------------|---------------------------------------------------|
|               |                 | $\log \lambda (\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O})$ |
| HHAA          | -----           | $-1,90 \pm 0,02$                                  |
| HTA           | $8,36 \pm 0,01$ | $2,34 \pm 0,01$                                   |
| HFA           | $8,64 \pm 0,03$ | $2,12 \pm 0,01$                                   |
| HDTM          | $8,64 \pm 0,04$ | $3,26 \pm 0,01$                                   |
| HDFM          | $8,15 \pm 0,01$ | $3,30 \pm 0,01$                                   |

10. VERWENDETE KURZBEZEICHNUNGEN

|                    |   |                                                                                                 |
|--------------------|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A                  | = | Adduktbildner                                                                                   |
| E                  | = | Extinktion                                                                                      |
| E%                 | = | Extrahierte Metallmenge in Prozent                                                              |
| DIBK               | = | Diisobutylketon                                                                                 |
| $\Delta G$         | = | freie Reaktionsenthalpie                                                                        |
| $\Delta H$         | = | Reaktionsenthalpie                                                                              |
| HAA                | = | Acetylaceton                                                                                    |
| HBA                | = | Benzoylaceton                                                                                   |
| HBTA               | = | Benzoyltrifluoraceton                                                                           |
| HDBM               | = | Dibenzoylmethan                                                                                 |
| HDFM               | = | Difuroylmethan                                                                                  |
| HDIM               | = | Dithenoylmethan                                                                                 |
| HFA                | = | Furoylaceton                                                                                    |
| HF <sub>3</sub> TA | = | Furoyltrifluoraceton                                                                            |
| HHAA               | = | Hexafluoracetylaceton                                                                           |
| HL                 | = | Chelatbildner allgemein                                                                         |
| HTA                | = | Thenoylaceton                                                                                   |
| HTAA               | = | Trifluoracetylaceton                                                                            |
| HTTA               | = | Thenoyltrifluoraceton                                                                           |
| $K_1$              | = | sukzessive Stabilitätskonstante                                                                 |
| $K_{Ex}$           | = | Extraktionskonstante                                                                            |
| L, L <sup>-</sup>  | = | Anion des Chelatbildners                                                                        |
| M <sup>n+</sup>    | = | Metallion mit Ladungszahl n                                                                     |
| MIBK               | = | Methylisobutylketon, Hexon                                                                      |
| n                  | = | maximale Ligandenzahl des Metalls für Chelatbildner,<br>konstante Steigung der Extraktionskurve |
| o                  | = | der organischen Phase zugeordnet                                                                |
| pA                 | = | $-\log[L^-]$                                                                                    |
| pH <sub>1/2</sub>  | = | "Halbwerts-pH-Wert": 50 % des Metalls werden in die<br>organische Phase extrahiert              |
| q                  | = | Verteilungsquotient aller metallhaltigen Spezies<br>zwischen 2 Phasen                           |
| $\Delta S$         | = | Reaktionsentropie                                                                               |
| TBP                | = | Tri-n-butylphosphat                                                                             |
| TBPO               | = | Tri-n-butylphosphinoxid                                                                         |
| w                  | = | der wässrigen Phase zugeordnet                                                                  |

- $\beta_n$  = Summenstabilitätskonstante des Chelats
- $\beta_n^t$  = Summenstabilitätskonstante des Chelataddukts
- $\epsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient
- $\lambda$  = Verteilungskoeffizient des Chelatbildners
- $\lambda_n$  = Verteilungskoeffizient des Metallchelats
- $\mu$  = Ionenstärke

11. LITERATURANGABEN

1. J.C. Reid, M. Calvin. J.Am.Chem.Soc. 72, 2948 (1950)
2. H.W. Crandall Report TID-2504 (1953)
3. H.M.N.H. Irving "Solvent Extraction Chemistry"  
North-Holland, Amsterdam (1967)
4. C.A. Blake, C.F. Baes,  
K.B. Brown, C.F. Coleman,  
J.C. White Proc. 2<sup>nd</sup> Intern.Conf. on  
Peaceful Use of Atomic Energy  
28, 289 (1959)
5. Oxford English Dictionary, 13<sup>th</sup> edition, London (1961)
6. Webster's Dictionary, 2<sup>nd</sup> edition, Springfield, Mass. (1957)
7. N. Milich, O.M. Petrukhin,  
Y.A. Zolotov Zhur.Neorg.Khim. 9, 2664 (1964)  
Russ.J.Inorg.Chem. (engl. Über-  
setzung), 9, 1435 (1964)
8. A.E. Comyns Chem.Rev. 60, 115 (1960)
9. N.C. Li, S.H. Wang,  
W.R. Walker J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 2263 (1965)
10. T.V. Healy J.Inorg.Nucl.Chem. 19, 314 (1961)
11. T.V. Healy J.Inorg.Nucl.Chem. 19, 328 (1961)
12. T.V. Healy, D.F. Peppard,  
G.W. Mason J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 1429 (1962)
13. N.N. Krot, A.D. Gelman Dokl.Akad.Nauk. SSR 177, 124 (1967);  
siehe auch Bericht KFK-tr-251  
(deutsche Übersetzung, Kernforschungs-  
zentrum Karlsruhe)
14. J. Rydberg Svensk.Kem.Tidskr. 65, 37 (1953)
15. T. Wakabayashi, S. Oki,  
T. Omori, N. Suzuki J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 2255 (1964)

16. L.G. van Uitert Thesis, Penn.State College (1951)
17. J. Stary "The Solvent Extraction of Metal Chelates", Pergamon Press, London (1964)
18. A.P. Zozulya, N.N. Mezentseva Zhur.Analit.Khim. 14, 17 (1959)  
ref. nach (17)
19. H. Schreck Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Bericht KFK 672 (1967) (Dissertation  
Universität Karlsruhe)
20. V. Moucka, J. Stary Coll.Czech.Chem.Comm. 26, 763 (1961)  
ref. nach (17)
21. G.K. Schweitzer, J.L. Mottern Anal.Chim.Acta 26, 120 (1962)
22. D. Dyrssen Svensk.Kem.Tidskr. 68, 212 (1956)
23. T. Sekine, D. Dyrssen J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1727 (1964)
24. I. Zvara, Y.T. Chuburkova,  
R. Tsaletka, T.S. Zvarova,  
M.R. Shalaevskii, B.V. Shilov Atomnaya Energiya 21, 83 (1966)  
Sov.J.At.En. (engl. Übersetzung)  
21, 709 (1966)
- 24a. R. Silva, J. Harris, M. Nurmia,  
K. Eskosla, A. Ghiorso persönliche Mitteilung an C. Keller
25. G.T. Seaborg "The Actinide Elements"  
(G.T. Seaborg, J.J. Katz, eds.),  
Chap. 17, National Nuclear Energy  
Series, Div. IV-14 A, McGraw-Hill  
Book Company, New York (1954)
26. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach,  
L.G. Sillén "Stability Constants"  
The Chemical Society, London (1957)
27. Y.A. Zolotov, Y.P. Novikov Zhur.Neorg.Khim. 4, 1693 (1959)  
Russ.J.Inorg.Chem. (engl. Übersetzung)  
4, 763 (1959)



28. D. Cohen J.Inorg.Nucl.Chem. 18, 211 (1961)
29. S.H. Eberle Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Bericht KFK 281 (1965) (Dissertation  
Universität Karlsruhe)
30. S.H. Eberle, J.B. Schäfer,  
E. Brandau Radiochimica Acta 10, 91 (1968)
- 30a. S.H. Eberle Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Bericht KFK 1286 (1970)
31. F.J.C. Rosotti, H. Rosotti "The Determination of Stability  
Constants", McGraw-Hill Book  
Company, London (1961)
32. L. Newman, D.N. Hume J.Am.Chem.Soc. 79, 4571 + 4976 (1957)
33. K.B. Yatsimirskiy Zhur.Neorg.Khim. 1, 2310 (1956)
34. D.P. Mellor, L. Mally Nature 161, 436 (1948)
35. H. Irving, R.J.P. Williams J.Chem.Soc. 3192 (1952)
36. H. Irving J.Chem.Soc. 3494 (1954)
37. C.M. Callahan Anal.Chim.Acta 16, 101 (1957)
38. L. Genow, G. Kassabow Monatsh. 98, 2 (1967)
39. G.T. Seaborg "Man Made Transuranium Elements",  
Prentice Hall, London (1963)
40. H. Schweizer Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Bericht KFK 766 (1968) (Dissertation  
Universität Karlsruhe)
41. D. Feinauer Diplomarbeit Universität Stuttgart  
(1968)
42. E. Zebroski J.Am.Chem.Soc. 73, 5646 (1951)

43. J. Bjerrum "Metal Amine Formation in Aqueous Solution", P. Haase und Sohn, Kopenhagen (1941)
44. J. Schubert J.Phys.Colloid.Chem. 52, 340 (1948)
45. R.T. Foley, R.C. Anderson J.Am.Chem.Soc. 70, 1195 (1948)
46. J. Lingane Chem.Rev. 29, 1 (1941)
47. H.L. Riley, V. Gallafent J.Chem.Soc. 2029 (1951)
48. R.M. Keefer J.Am.Chem.Soc. 62, 2951 (1940)
49. J. Rydberg Acta Chem.Scand. 1503 (1950)
50. J. Rydberg Arkiv Kemi 5, 413 (1953)
51. J. Rydberg Arkiv Kemi 9, 81 (1955)
52. J. Rydberg Arkiv Kemi 9, 109 (1955)
53. L.G. Sillén Acta Chem.Scand. 10, 186 (1956)
54. Y.A. Zolotov, I.P. Alimarin J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 691 (1963)
55. S. Ahrland Helv.Chim.Acta 50, 306 (1967)
56. G. Schwarzenbach, H. Suter, K. Lutz Helv.Chim.Acta 23, 1191 (1940)
57. I. Leden Pure Appl.Chem. 8, 171 (1964)
58. E. McMillan, P. Abelson Phys.Rev. 57, 1185 (1940)
59. G.T. Seaborg, A.C. Wahl "The Transuranium Elements" (G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.M. Manning, eds.), Paper 1.6, National Nuclear Energy Series, Div. IV-14 B Part I, McGraw-Hill Book Company, New York (1949)

60. C.A. Thomas, J.C. Warner "The Actinide Elements"  
(G.T. Seaborg, J.J. Katz, eds.),  
Chap. 8, National Nuclear Energy  
Series, Div. IV-14 A, McGraw-Hill  
Book Company, New York (1954)
61. V.I. Spitsyn, N.N. Krot,  
M.P. Mefodiyeva, A.D. Gelman Dokl.Akad.Nauk. SSSR 181, 128 (1968)  
siehe auch Bericht KFK-tr-278  
(deutsche Übersetzung, Kernforschungs-  
zentrum Karlsruhe)
62. V.I. Spitsyn, A.D. Gelman, J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 2733 (1969)  
N.N. Krot, M.P. Mefodiyeva,  
F.A. Zakharova, Y.A. Komkov,  
V.P. Shilov, I.V. Smirnova
63. L. Koch Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Bericht KFK 196 (1965) (Dissertation  
Universität Karlsruhe)
64. C. Keller, L. Koch, K.H. Walter J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 1205 + 1225  
(1965)
65. R. Scholder Angew.Chem. 70, 583 (1958)
66. J. Hauck Z.Naturf. 23b, 110, 1603 (1968)  
24b, 251, 252, 645, 647, 1064, 1067,  
1347, 1349 (1969)
67. C. Keller, H. Seiffert Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5, 51 (1969)
68. Y.A. Komkov, N.N. Krot Radiokhimiya 12, 227 (1970)
69. F. Umland, H. Puchelt Anal.Chim.Acta 16, 334 (1957)
70. E. Larsen J.Am.Chem.Soc. 75, 1560 (1953)
71. D. Dyrssen Acta Chem.Scand. 8, 1394 (1954)
72. M. Oosting Anal.Chim.Acta 21, 397 (1959)
73. M. Sprague, L.J. Beckham, J.Am.Chem.Soc. 56, 2665 (1934)  
H. Adkins

74. S.R. Harris, R. Levine J.Am.Chem.Soc. 71, 1120 (1949)
75. G.S. Hammond, F.S. Schultz J.Am.Chem.Soc. 74, 329 (1952)
76. S.R. Harris, R. Levine J.Am.Chem.Soc. 70, 3360 (1948)
77. J.B. Work Inorg.Synth. 2, 221, McGraw-Hill  
Book Company, New York (1946)
78. A.L. Oppegard, J.C. Bailar, Jr. Inorg.Synth. 3, 153, McGraw-Hill  
Book Company, New York (1950)
79. C.L. Rollinson, J.C. Bailar, Jr. Inorg.Synth. 2, 198, McGraw-Hill  
Book Company, New York (1946)
80. W. Schirmer, N. Wächter Act.Rev. 1, 125 (1968)