

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

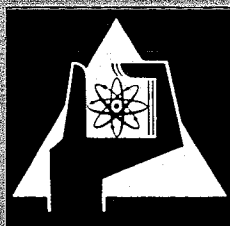
Dezember 1971

KFK 1504

Institut für Radiochemie

Zur Reaktion von 4-Acylsubstituiertem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5
mit Actinidenionen in wäßriger Lösung

W. Bacher



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Dezember 1971

KFK 1504⁺⁾

Institut für Radiochemie

ZUR REAKTION VON 4-ACYLSUBSTITUIERTEM 1-PHENYL-3-METHYL-
PYRAZOLON-5 MIT ACTINIDENIONEN IN WÄBRIGER LÖSUNG

von

Walter Bacher

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

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

Inhaltsübersicht

Verschiedene Actinidenionen M^{n+} (Ac^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Am^{3+} , Cm^{3+} , Cf^{3+}) werden als Chelate mit 1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazolon-5 (acyl = benzoyl, acetyl, chloracetyl, trichloracetyl, trifluoracetyl), gelöst in Chloroform, aus wäßriger Lösung extrahiert. Die $pH_{1/2}$ -Werte der Extraktionen sowie die Stabilitätskonstanten B_n und die Extraktionskonstanten K_{ex} der gebildeten Metallchelate werden bestimmt.

Extrahiert werden im allgemeinen die 1:n-Chelate ML_n der Ionen M^{n+} . Einzige Ausnahme ist das basische Chelat $Am(OH)(PMCP)_2$ mit 1-Phenyl-3-methyl-4-chloracetyl-pyrazolon-5 (HPMCP).

Bei der Extraktion des Systems $Am^{3+}/1$ -Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon-5 (HPMBP)/ $CHCl_3$ werden in Gegenwart von einigen Adduktbildnern mit C=O-, P=O- oder P=S-Gruppen synergistische Effekte beobachtet. Im allgemeinen werden 1:1- und 1:2-Adduktchelate erhalten, mit Trioctylphosphinsulfid (TOPS) wird auch ein 1:3-Adduktchelate extrahiert. Die entsprechenden Adduktstabilitätskonstanten werden grafisch bestimmt. Bei der Verwendung von Tributylphosphinoxid (TBPO), Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Triphenylphosphinoxid (TPPO) als Adduktbildner wird ein antagonistischer Effekt beobachtet.

Bei der spektralfotometrischen Titration von fünfwertigem Neptunium mit 1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazolon-5 (HPMAP) läßt sich die Bildung eines 1:1- und eines 1:2-Chelates nachweisen. Die entsprechenden Stabilitätskonstanten werden mit einem Rechenprogramm ermittelt.

Die Untersuchung der Komplexbildung zwischen Am^{3+} und HPMAP mittels Spektralfotometrie und Ionenaustausch liefert kein positives Ergebnis. Die Gründe für dieses Verhalten werden diskutiert.

Die einzelnen Chelatbildner werden untereinander und mit bereits gängigen Verbindungen im Hinblick auf ihre praktische Verwendbarkeit verglichen.

Abstract

Various actinide ions M^{n+} (Ac^{3+} , Th^{4+} , UO_2^{2+} , Am^{3+} , Cm^{3+} , Cf^{3+}) are extracted from aqueous solution as their chelates with 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazoline-5-one (acyl = benzoyl, acetyl, chloroacetyl, trichloroacetyl, trifluoroacetyl). The $pH_{1/2}$ -values for the extractions are determined as well as the stability constants B_n and the extraction constants K_{ex} of the metal chelates.

Mostly the 1:n chelates ML_n of the ions M^{n+} are extracted. The only exception is the basic chelate $Am(OH)(PMCP)_2$ with 1-phenyl-3-methyl-4-chloroacetyl-pyrazoline-5-one (HPMCP).

Synergistic effects are observed when some organic compounds containing C=O-, P=O- or P=S-groups are added to the extraction system $Am^{3+}/1$ -phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazoline-5-one (HPMBP)/ $CHCl_3$. Generally, the 1:1 and 1:2 adduct chelates are obtained, and with trioctylphosphine sulphide (TOPS) also a 1:3 adduct chelate is formed. The corresponding adduct stability constants can be determined by a graphical method. Using tributylphosphine oxide (TBPO), trioctylphosphine oxide (TOPO), and triphenylphosphine oxide (TPPO) an antagonistic effect can be observed.

Spectrophotometric titration of pentavalent neptunium with 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazoline-5-one (HPMAP) shows the formation of 1:1 and 1:2 chelates. Their stability constants can be determined using a computer program.

No complex formation can be determined between trivalent americium and HPMAP using spectrophotometric and ion exchange methods. The reasons for this behaviour are discussed.

Considering practical applicability, the chelating agents used in this work are compared among one another and with some compounds already used.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Problemstellung	1
1.2. Eigenschaften von Chelatbildnern, Adduktbildnern und Lösungsmittel	3
1.2.1. Chelatbildner	3
1.2.2. Adduktbildner	6
1.2.3. Lösungsmittel	7
1.3. Elektronenstruktur und Komplexchemie der Actiniden	7
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER CHELATEXTRAKTION	11
2.1. Konstanten und Definitionen	11
2.2. Mathematische Behandlung der Extraktionskurven	12
2.3. Ermittlung der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe	15
2.4. Berechnung der Anionenkonzentration	16
2.5. Berechnung der Stabilitätskonstanten	17
2.6. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten bei der Chelatextraktion	18
2.6.1. Einfluß des Zentralatoms	18
2.6.2. Einfluß verschiedener Substituenten am Chelatbildner	19
2.6.3. Einfluß der Ionenstärke	21
2.6.4. Einfluß der Temperatur	23
2.7. Synergistische und antagonistische Effekte	24
2.7.1. Synergistischer Effekt	24
2.7.2. Antagonistischer Effekt	24
2.7.3. Ermittlung der Zusammensetzung der gebildeten Adduktchelate	25
2.8. Bestimmung von Stabilitätskonstanten	26
2.8.1. Allgemeines über die Bestimmung von Stabilitätskonstanten	26

	Seite
2.8.2. Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Chelate ML_n	27
2.8.2.1. Numerische Methode	27
2.8.2.2. Grafische Methode	28
2.8.3. Bestimmung der Adduktstabilitätskonstanten der Adduktchelate	28
3. SPEKTRALFOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KOMPLEXGLEICHGEWICHTEN	30
3.1. Berechnung der Stabilitätskonstanten aus spektralfotometrischen Daten	30
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	34
4.1. Vorbemerkungen	34
4.2. Nichtsynergistische Extraktionen	35
4.2.1. Extraktion drei-, vier- und sechswertiger Actiniden mit 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolon-5	35
4.2.1.1. Dreiwertige Actiniden	35
4.2.1.2. Vier- und sechswertige Actiniden	39
4.2.2. Zusammenfassende Diskussion der Extraktionsergebnisse mit 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolon-5	43
4.3. Berechnung der Stabilitätskonstanten und Extraktionskonstanten der untersuchten Chelate	47
4.3.1. Bestimmung der Summenstabilitätskonstanten β_n und der Extraktionskonstante K_n^X nach einer numerischen Methode	47
4.3.2. Bestimmung der Summen- und der sukzessiven Stabilitätskonstanten nach einer grafischen Methode	50
4.3.3. Vergleich und Auswertung der Stabilitätskonstanten	51
4.4. Bewertung der untersuchten Chelatbildner für Extraktionsverfahren	52
4.5. Synergistische Effekte bei der Extraktion von Am^{3+} mit HPMBP in Gegenwart verschiedener Adduktbildner	54

	Seite
4.5.1. Extraktion mit Methyl-isobutylketon (MIBK, Hexon)	54
4.5.2. Synergistische Wirksamkeit einiger phosphorhaltiger Adduktbildner	55
4.5.2.1. Vergleich der Extraktionen von $\text{Am}(\text{PMBP})_3$ in Gegenwart von Tri-n-butylphosphat (TBP) und Tri-n-butylphosphinoxid (TBPO)	55
4.5.2.2. Vergleich der Extraktionen von $\text{Am}(\text{PMBP})_3$ mit Tributylphosphinoxid (TBPO), Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Triphenylphosphinoxid (TPPO)	57
4.5.2.3. Vergleich der Extraktionen von $\text{Am}(\text{PMBP})_3$ mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Trioctylphosphinsulfid (TOPS)	60
4.6. Spektralfotometrische Untersuchungen	62
4.6.1. Chelatbildung des fünfwertigen Neptuniums mit HPMAP	62
4.6.2. Chelatbildung des dreiwertigen Americiums mit HPMAP	64
4.7. Vergleichende Untersuchung der angewendeten Methoden	66
4.7.1. Spektralfotometrie	66
4.7.2. Ionenaustausch	68
4.7.3. Extraktion	69
5. EXPERIMENTELLER TEIL	71
5.1. Verwendete Chelatbildner, Adduktbildner und Lösungsmittel	71
5.1.1. Darstellung der Chelatbildner	71
5.1.1.1. Darstellung von 1-Phenyl-3-methyl-4-trichloracetylpyrazolon-5	71
5.1.1.2. Identitätsprüfung der hergestellten Chelatbildner	71a
5.1.2. Bestimmung des pK-Werts der Chelatbildner	71a

	Seite
5.1.3. Bestimmung des Verteilungs- koeffizienten λ der Chelatbildner zwischen Chloroform und Wasser	71a
5.1.4. Adduktbildner und Lösungsmittel	73
5.1.5. Bezugsquellen der verwendeten Chemikalien	73
5.2. Verwendete Radionuklide	74
5.2.1. Herstellung der Vorratslösungen	75
5.2.1.1. Actinium-227	75
5.2.1.2. Thorium-234	75
5.2.1.3. Uran-233	76
5.2.1.4. Neptunium-237	77
5.2.1.5. Americium-241	77
5.2.1.6. Curium-244	78
5.2.1.7. Californium-252	78
5.2.2. Konzentrationen der radioaktiven Lösungen und radiochemische Daten der eingesetzten Nuklide	78
5.3. Meßeinrichtungen	78
5.3.1. pH-Messungen	78
5.3.2. Radioaktivitätsmessungen	79
5.3.2.1. Messung des Ac-227	79
5.3.2.2. Messung von Th-234, U-233, Am-241, Cm-244 und Cf-252	80
5.3.3. Spektralfotometrische Messungen	81
5.4. Arbeitsweise bei der Extraktion	81
5.5. Arbeitsweise bei der spektralfotometrischen Titration	82
5.6. Arbeitsweise bei den Ionenaustauschver- suchen	83
6. ZUSAMMENFASSUNG	84
7. VERWENDETE KURZBEZEICHNUNGEN	91
8. LITERATURANGABEN	92

1. EINLEITUNG

1.1. Problemstellung

Wenn man in einem Lehrbuch der organischen Chemie unter dem Stichwort "Extraktion" nachschlägt, so findet man diese als "Methode zur Reinigung und Isolierung organischer Verbindungen, bei der aus einem Gemisch fester oder flüssiger Substanzen die eine oder andere Substanz extrahiert wird", definiert (1). In ähnlicher Weise wird auch in der Technik dieser Begriff verstanden und dieses Verfahren angewendet.

Von anderen Aspekten des Begriffs Extraktion wird in der vorliegenden Arbeit die Rede sein. Hier handelt es sich um eine Variante dieser Methode, die sowohl in der Forschung als auch in der Technik - vor allem in der Kerntechnik - Verwendung findet. Diese spezielle Art der Extraktion ist eng mit dem Begriff der Komplexbildung verbunden. Es werden nämlich bestimmte Metallionen in Form ihrer Komplexe mit organischen Liganden durch flüssig-flüssig-Extraktion aus einer Lösung, die verschiedene Metallionen enthält, abgetrennt und gegebenenfalls isoliert. Spezifische Bedingungen, die durch Variation verschiedener Parameter - wie pH-Wert, Ionenstärke und Zusammensetzung der wäßrigen Phase, Lösungsmittel, Komplexbildner und deren Konzentration in der organischen Phase - erreicht werden, ermöglichen die Abtrennung einer Ionensorte in reiner Form, wobei das Verfahren eventuell mehrfach wiederholt werden muß.

Vor der technischen Anwendung müssen die optimalen Extraktionsbedingungen für die in Frage kommenden Metallionen ermittelt werden. Das läuft auf die Untersuchung der Komplexbildung dieser Ionen mit den verschiedenen geeigneten organischen Verbindungen und unter verschiedenen Bedingungen hinaus. Durch Vergleich der Ergebnisse lassen sich Reagenzien finden, die eine selektive Anreicherung oder Abtrennung eines Ions oder einer Gruppe von Ionen aus einem Gemisch erlauben.

Eine wichtige Gruppe solcher Reagenzien sind die 1,3-Diketone,

daneben wurden aber auch 1,2-Diketone, Aminopolycarbon-säuren, Oxy- und Thiocarbonsäuren, Pyridincarbonsäuren und viele andere Verbindungen auf ihre Wirksamkeit untersucht. Eine ausführliche Zusammenstellung findet sich bei S.H. Eberle (2). Unter den 1,3-Diketonen haben Acetylaceton und einige seiner Derivate eine gewisse Bedeutung erlangt, vor allem das Thenoyltrifluoraceton (HTTA), das bereits in der Frühzeit der Kerntechnik zur Gewinnung von Plutonium aus bestrahlten Kernbrennelementen benutzt wurde (3,4,5).

Kombiniert man einen Komplexbildner aus der großen Zahl der erwähnten Verbindungen mit bestimmten anderen Substanzen, die entweder als Lösungsmittel dienen oder zusammen mit diesem Komplexbildner in einer organischen Flüssigkeit gelöst sein können, so beobachtet man eine Zunahme der Extraktionswirkung. Man kann diesen Effekt bei vielen polaren Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen finden (6-10,48,56,57,79) und bezeichnet ihn als "Synergismus" (11).

Im Jahr 1959 führte Jensen die 4-Acyl-derivate des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolons-5 zur Extraktion zwei-, drei- und vierwertiger Metallionen ein (12). Zahlreiche Untersuchungen über Extraktionen mit diesen speziellen 1,3-Diketonen wurden seither veröffentlicht (13-31).

In der vorliegenden Arbeit wird die Extraktion einer Reihe von Actinidenionen mit fünf 1,3-Diketonen vom Typ der 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolone-5 beschrieben, und die Stabilitätskonstanten der gebildeten Chelate werden bestimmt.

Die Komplexbildung des fünfwertigen Neptuniums und des dreiwertigen Americiums werden mit Hilfe der spektralfotometrischen Titrationstechnik untersucht und durch Computerberechnung die Stabilitätskonstanten der gebildeten Chelate ermittelt. Schließlich wird versucht, auch über Ionenaustauschmessungen die Stabilitätskonstanten zu berechnen und die drei Verfahren miteinander zu vergleichen.

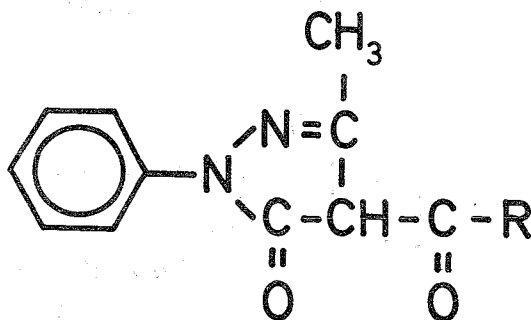
Die synergistische Verbesserung der Extraktion wird im System

$\text{Am}^{3+}/\text{HPMBP}/\text{CHCl}_3$ ($\mu = 0,1$, $T = 25^\circ\text{C}$) mit verschiedenen polaren Verbindungen mit C=O-, P=O- und P=S-Bindungen untersucht. Zusammenhänge zwischen Extraktionsverhalten und Molekülbau werden versucht aufzuzeigen. Die Adduktstabilitätskonstanten werden mittels eines grafischen Verfahrens bestimmt.

1.2. Eigenschaften von Chelatbildnern, Adduktbildnern und Lösungsmittel

1.2.1. Chelatbildner

Als Chelatbildner wurden verschiedene 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolon-5



untersucht.

Bei gleichem Grundkörper wurde die 4-acyl-Gruppe variiert, so daß sich insgesamt folgende Verbindungen ergaben:

mit $R = \text{C}_6\text{H}_5-$

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon-5 (HPMBP) ,

mit $R = \text{CH}_3-$

1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazolon-5 (HPMAP) ,

mit $R = \text{CH}_2\text{Cl}-$

1-Phenyl-3-methyl-4-chloracetyl-pyrazolon-5 (HPMCP) ,

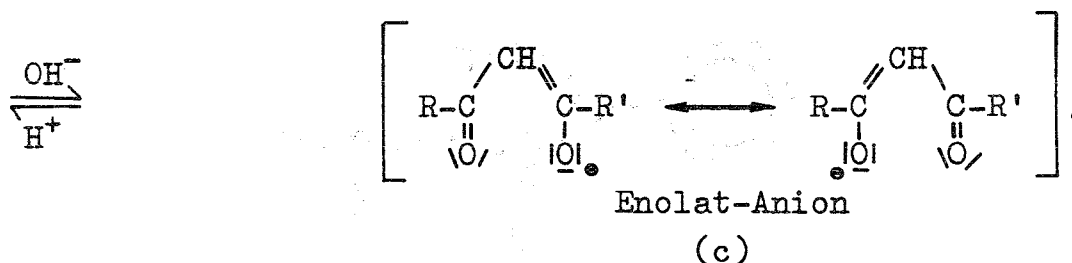
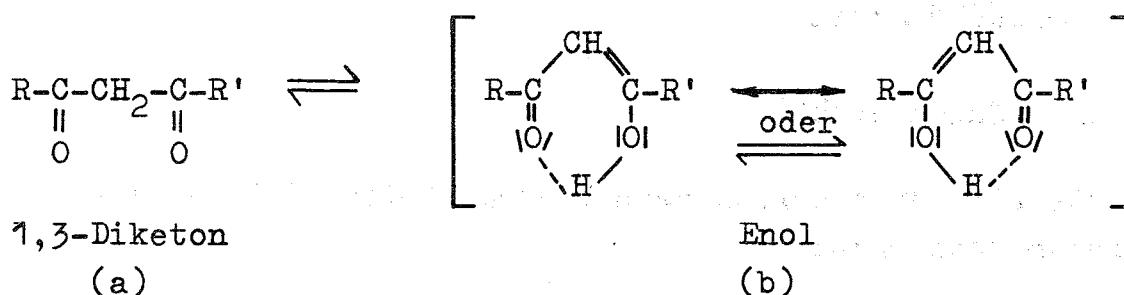
mit $R = \text{CCl}_3-$

1-Phenyl-3-methyl-4-trichloracetyl-pyrazolon-5 (HPMTCP) und

mit $R = CF_3-$

1-Phenyl-3-methyl-4-trifluoracetyl-pyrazolon-5 (HPMTFP) .

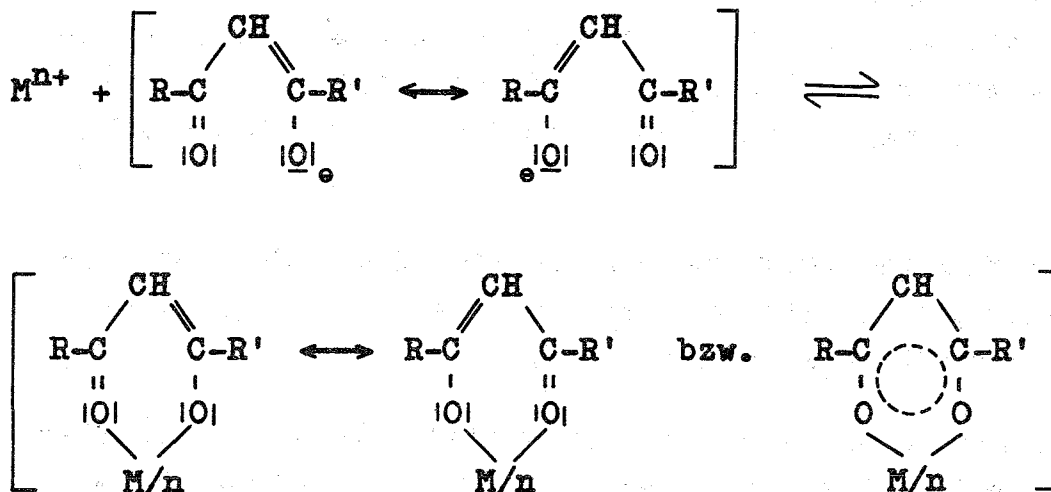
Alle untersuchten Chelatbildner sind 1,3-Diketone und unterliegen als solche der Keto-Enol-Tautomerie, das heißt, sie existieren in einer Diketo-Form (a) und einer Enol-Form (b). Zwischen beiden Formen bildet sich ein Gleichgewicht aus, dessen Lage von verschiedenen Faktoren abhängt, unter anderem vom verwendeten Lösungsmittel.



Nach Musso sollte bei (b) der Tautomerie - und nicht der Mesomeriepfeil stehen (32,33). In (33) wird diskutiert, ob die Wasserstoffbrücke bei der Enolform eines 1,3-Diketons symmetrisch oder asymmetrisch ist, d.h. ob das Energieprofil der Wasserstoffbrücke ein einfaches oder doppeltes Potentialminimum aufweist. Das sollte von der Art der Substituenten R und R' abhängen. Offenbar sind jedoch die nach verschiedenen Methoden (Elektronenbeugung (92,93), Röntgenstrukturanalyse am Kristall (94,95) gewonnenen Ergebnisse nicht so eindeutig, daß damit die Frage Mesomerie/Tautomerie endgültig entschieden werden könnte.

Das Gleichgewicht (b) \rightleftharpoons (c) ist pH-abhängig. Das Enolat-Anion kann Metallionen binden, wobei zwei Koordinationsstellen besetzt werden. Es bildet sich ein Chelat-Sechsring,

der besonders stabil ist.



Die ausgedehnte Mesomerie im Chelat-Sechsring bedingt dessen Stabilität. Bindungstheoretische Arbeiten über Metallchelate von 1,3-Diketonen, in denen vor allem ein möglicherweise aromatischer Charakter diskutiert wird, stammen unter anderem von Musso (32,33).

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Chelatbildner

Chelat- bildner	Molekular- gewicht	Fp [°C]	pK-Wert ($\mu=0,1$; 25°C)	Verteilungs- koeffizient $\log \lambda$ CHCl ₃ /H ₂ O ($\mu=0,1$; 25°C)
HPMBP	278,1	120 (keto) (86)	4,09 +)	3,61 +)
		92 (enol) (86)		
HPMAP	211,0	58 (keto) (86)	3,78 +)	2,90 +)
HPMCP	250,5	138,8 (enol) (86)	3,63 +)	2,64 +)
HPMTCP	319,5	135 (enol) +)	3,36 +)	2,36 +)
HPMTFP	270,0	144 (keto) (86)	2,73 +)	2,49 +)
		132 (enol) (86)		

+) eigene Messungen

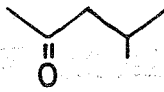
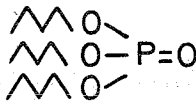
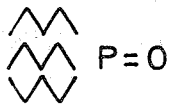


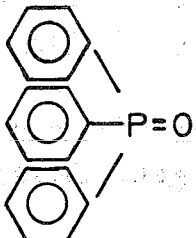
1.2.2. Adduktbildner

Als Adduktbildner werden Verbindungen gewählt, deren Moleküle Dipol-Eigenschaften besitzen. Diese Moleküle können an die Chelate, die im allgemeinen selbst Dipole sind, angelagert werden, und zwar so, daß die Summe aller Dipolmomente, und damit das Gesamtdipolmoment, möglichst gering wird.

Die untersuchten Verbindungen besitzen C=O-, P=O- bzw. P=S-Gruppierungen im Molekül, und die Anlagerung erfolgt über die Sauerstoff- bzw. Schwefelatome.

Die Anlagerung und die damit verbundene Abnahme des Dipolmoments erhöht die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln, während die Löslichkeit in der polaren wäßrigen Phase verringert wird (synergistischer Effekt).

Tabelle 2: Physikalische Daten der verwendeten Adduktbildner

Adduktbildner	Molekulargewicht	Kp [°C]	Struktur
Methyl-iso-butyl- keton (Hexon, MIBK)	100,16	114-117 (34)	
Tributyl- phosphat (TBP)	226,32	289 (34)	
Tri-n-butyl- phosphinoxid (TBPO)	218,32	> 300 (35)	
Tri-n-octyl- phosphinoxid (TOPO)	386,66	205 (36)	
Tri-n-octyl- phosphinsulfid (TOPS)	402,71	226-8 (1 mm Hg) (37)	
Triphenyl- phosphinoxid (TPPO)	278,29	> 360 (34)	

1.2.3. Lösungsmittel

Als organische Phase und Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet, da es nachweislich die Extraktion nicht beeinflusst. Zur Untersuchung synergistischer Effekte wurden verschieden konzentrierte Lösungen der Adduktbildner hergestellt.

1.3. Elektronenstruktur und Komplexchemie der Actiniden

Die Reihe der Actinidenelemente ist gekennzeichnet durch den sukzessiven Aufbau der 5f-Elektronenschale. Es werden - beginnend mit dem Element mit der Ordnungszahl 90 (Thorium) - 14 5f-Elektronen eingebaut; das Element 103 (Lawrencium) ist das letzte Actinidenelement.

Element 104, für das die russischen Forscher um Flerov in Dubna den Namen Kurchatovium (Ku), und die amerikanische Gruppe in Berkeley um Ghiorso den Namen Rutherfordium vorschlugen - was für den Streit um die Erst-Entdeckung des Elements 104 (82) bezeichnend ist - gehört der vierten Nebengruppe des Periodensystems an, was durch die chemische Ähnlichkeit des Elements 104 (Eka-Hafnium) mit Hafnium belegt wird (38,39). Ebenso muß das Element 105 (Hahnium oder Bohrium), um dessen erste Darstellung ebenfalls zwischen Russen und Amerikanern Uneinigkeit besteht, ein "normales" Nebengruppenelement (Eka-Tantal) sein. Das chemische Verhalten der Actinidenelemente Ac...Lr ist durch die Elektronenkonfigurationen $[Rn] 7s^2 6d^1 5f^{n-1}$ bzw. $[Rn] 7s^2 5f^n$ ($0 \leq n \leq 14$) gegeben. Die Ähnlichkeit mit den Lanthaniden La...Lu ($[Xe] 6s^2 5d^1 4f^{n-1}$ bzw. $[Xe] 6s^2 4f^n$) liegt auf der Hand.

Während aber die Lanthaniden vorwiegend dreiwertig auftreten, zeigen die ersten Actinidenelemente Th...Am ausgesprochene Polyvalenz.

Da die Energieniveaus zwischen den 5f- und den 6d-Orbitalen nur geringe Unterschiede aufweisen, sind Elektronenüber-

gänge und damit Wertigkeitsänderungen bei den ersten Gliedern der Actinidenreihe sehr leicht möglich.

Tabelle 3: Wertigkeiten der Actinidenelemente

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	<u>3</u>	<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	4					
		<u>5</u>	5	<u>5</u>	5	5								
			<u>6</u>	6	6	6								
				7	7									

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

So existieren beim Plutonium infolge der nur geringfügig verschiedenen Redoxpotentiale Lösungen, die alle Oxidationsstufen von Pu(III) bis Pu(VI) in vergleichbaren Konzentrationen thermodynamisch stabil nebeneinander enthalten, was zweifellos einmalig in der Chemie ist.

Pu(VII) ist nur in alkalischer Lösung existent, während Np(VII) auch in saurer Lösung vorkommt (40,41).

Mit steigender Ordnungszahl nimmt der 5f-Charakter zu, was sich an der vorwiegenden Dreiwertigkeit der Transcuriumelemente zeigt. In dieser Eigenschaft ähneln die Actiniden den Lanthaniden, und man beobachtet auch bei den Actiniden eine der "Lanthanidenkontraktion" analoge Abnahme des Ionenradius mit zunehmender Ordnungszahl. Allerdings sind die 5f-Elektronen durch die inneren Elektronenschalen stärker abgeschirmt als die 4f-Orbitale bei den Lanthaniden.

Die Ionenradien der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Ionenradien der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden (42)

Zahl der 4f- oder 5f-Elektronen	Lanthaniden-element	Radius [Å]	Actiniden-element	Radius [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

Dieser Unterschied wirkt sich in der stärkeren Komplexbildungstendenz der Actiniden gegenüber den Lanthaniden aus. Während letztere fast reine Ionenbindungen eingehen, können Actiniden ziemlich stabile Komplexe auch mit neutralen, π -bindenden Liganden, etwa dem Cyclopentadien, bilden (43, 44, 45). Diese Unterschiede erleichtern bzw. ermöglichen erst chemische Trennungen zwischen Actiniden und Lanthaniden. Auch wenn, wie erwähnt, Komplexe der Actiniden mit neutralen, π -bindenden Liganden existieren, so ist das doch in erheblich geringerem Maße als etwa bei den d-Übergangsmetallen der Fall. Übergangsmetalle können etwa auch mit CO oder Olefinen reagieren, was von Actiniden nicht bekannt ist. Daher kann man die Actiniden als "harte" Komplexbildner einstufen, während die d-Übergangsmetalle als "weiche"

Komplexbildner zu betrachten sind.

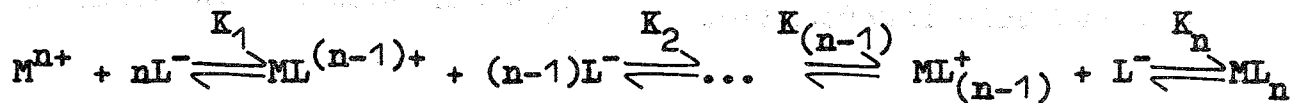
Die fünf- und sechswertigen Actiniden treten - bis auf Protactinium - als sogenannte -yl-Ionen MO_2^+ bzw. MO_2^{2+} auf.

Die Stabilität der Actinidenkomplexe nimmt - bedingt durch Ionenladung und -radius - in der Reihenfolge $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^+$ ab.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER CHELATEXTRAKTION

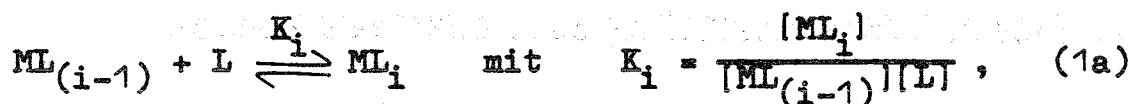
2.1. Konstanten und Definitionen

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

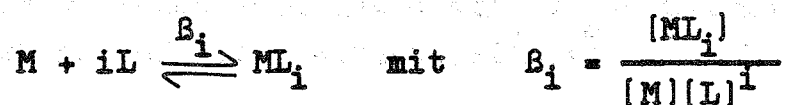


In wäßriger Lösung liegen alle diese Komplexe nebeneinander vor, wobei ihre jeweiligen Konzentrationen durch die Stabilitätskonstanten und die Konzentration der freien Ionen eindeutig bestimmt sind. Bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln lösen sich im wesentlichen die ungeladenen, nichtionischen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

Diese Verhältnisse gestatten die Ableitung mathematischer Funktionen für verschiedene Spezialfälle (46) 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 (47) 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 β_i gilt: $\beta_i = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_i$

Hier bedeuten:

M = Metallion

K_i = sukzessive Stabilitätskonstante

L = Ligandenanion

β_i = Summenstabilitätskonstante

n = maximale Ligandenanzahl

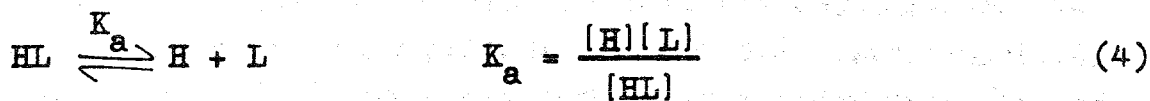
Der Verteilungsquotient q ist definiert als:

$$q = \frac{\text{Summe d. Konz. aller metallh. Spezies in org. Phase}}{\text{Summe d. Konz. aller metallh. Spezies in wäBr. Phase}} \quad (2)$$

Der Verteilungsquotient des Neutralkomplexes ML_n wird mit λ_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 Behandlung 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:

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

$$[M]_0 = [ML_n]_0 .$$

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

$$q = \frac{[ML_n]_0}{\sum_{i=0}^n [ML_i]_w} .$$

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

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

Durch Logarithmieren ergibt sich:

$$\log q = \log(\lambda_n B_n) + n \cdot \log[L] - \log(1 + B_1 [L] + B_2 [L]^2 + \dots + B_n [L]^n) .$$

Werden die experimentellen Daten in der Form

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

aufgetragen, so gelten für die beiden auftretenden Grenzgeraden folgende Bedingungen:

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

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

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

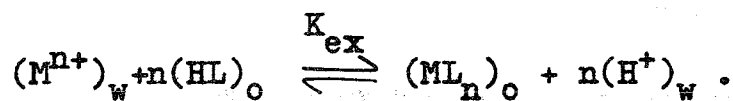
II. Ist die Anionenkonzentration groß, d.h. der Neutralkomplex ML_n vorherrschend, so gilt:

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

Bei hoher Anionenkonzentration, d.h. bei hohen pH-Werten, gibt also der Ordinatenwert den Verteilungskoeffizienten λ_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

$$q = \frac{[ML_n]_o}{[ML_n]_w}$$

erhält man die Definition der Extraktionskonstanten

$$K_{\text{ex}} = q \cdot \frac{[\text{H}^+]_{\text{w}}^n}{[\text{HL}]_{\text{o}}^n} .$$

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 anschauliche Darstellung, wenn man den prozentualen Anteil des extrahierten Metalls E% an der gesamten Metallkonzentration gegen den pH-Wert aufträgt. 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 ist in den meisten Fällen elektroneutral. Dies kann durch Anlagerung von Anionen des Chelatbildners und/oder Anionen einer zugesetzten Puffer- oder Inertsalzlösung erreicht werden, oft auch durch Anlagerung von OH-Ionen aus dem Wasser (Hydrolyse).

Werden die experimentellen Befunde in der Form $\log q = f(-\log[L])$ aufgetragen, so gibt die Steigung N der Extraktionskurve 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 Phase als neutrales Chelat ML_n vorliegt. Wird die Steigung geringer, so zeigt dies an, daß die Konzentration an freiem M^{n+} abnimmt. Das tritt dann ein, wenn die Ligandenanionen in der wäßrigen Phase in größerem Maße mit den Metall-

ionen 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 $MA^{(n-1)+}$, $MA_2^{(n-2)+}$, ... 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 beiden Phasen gilt:

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

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

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

zu folgender Beziehung:

$$\begin{aligned} [HL]_{\text{gesamt}} &= [HL]_o + [HL]_w + [L^-] \\ &= \frac{[L^-][H^+]}{K_a} \cdot \lambda + \frac{[L^-][H^+]}{K_a} + [L^-] \\ &= [L^-] \frac{[H^+]}{K_a} \cdot \left[\lambda + 1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

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

Die Berechnung der Anionenkonzentrationen der Chelatbildner nach Gleichung (8) erfolgte zunächst mit dem Rechenprogramm EXTRA 1 in FORTRAN II (48) auf einer IBM 7074 des Kernforschungszentrums. Nachdem diese Maschine nicht mehr zur Verfügung stand, wurde die Anionenkonzentration im Rahmen des Programms BETA auf einem elektronischen Kleinrechner vom Typ WANG 700 B berechnet.

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 Komplexbildnern liegt K_a um 10^{-4} , $[H^+]$ ist in der Regel $>10^{-4}$, so daß in Anbetracht der wesentlich größeren λ -Werte das letzte Glied vernachlässigt 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:

$$q = \frac{\lambda_n B_n [L]^n}{\sum_{i=0}^n B_i [L]^i} = \frac{\lambda_n B_n [L]^n}{1 + B_1 [L] + B_2 [L]^2 + \dots + B_n [L]^n}$$

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 β_n aufgelöst ergibt sich der Ausdruck:

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

Diese Beziehung gilt nur im Bereich konstanter Steigung der Extraktionskurve.

2.6. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten bei der Chelatextraktion

2.6.1. Einfluß des Zentralatoms

Die Stabilität eines Komplexes hängt eng mit den Eigenschaften seines Zentralatoms zusammen, wie eingehende Untersuchungen ergaben (49,50,51,52).

Dyrssen (53) konnte zeigen, daß für die Freie Enthalpie einer Komplexverbindung gilt:

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

Z = Ladung des Metallions
 r = Ionenradius in Å .

Diese Beziehung läßt sich überprüfen, wenn man die bei der Extraktion ermittelten pH 1/2-Werte einer homologen Reihe von Elementen mit dem gleichen Komplexbildner über $1/r$ aufträgt. Das gilt nach Genow und Kassabow (54) allerdings nur in erster Näherung, weil der Einfluß der Elektronenhülle nicht

vernachlässigt werden kann. Die Folge dieses Effekts ist eine Abnahme des Trennfaktors zwischen zwei aufeinanderfolgenden Seltenen Erden mit steigender Massenzahl, entsprechend dem durch Abschirmung immer geringer werdenden Einfluß der zusätzlichen 4f-Elektronen.

So läßt sich bei den in dieser Arbeit untersuchten dreiwertigen Actinidenelementen Ac, Am, Cm und Cf in dieser Reihenfolge eine Zunahme der Extrahierbarkeit erwarten.

2.6.2. Einfluß verschiedener Substituenten am Chelatbildner

Ersetzt man in einer Reihe von 1,3-Diketonen mit gleichem Grundkörper eine CH_3 -Gruppe durch eine elektronenziehende Gruppe, so wird der pK-Wert erniedrigt und die Wasserlöslichkeit erhöht, was sich im Absinken des Wertes für den Verteilungskoeffizienten λ zeigt. Bei der Einführung von halogensubstituierten Acetylgruppen ist dieser Effekt deutlich zu erkennen.

λ ist dabei der in Abschnitt 2.4., Gleichung (6) definierte Verteilungskoeffizient des undissoziierten Komplexbildners zwischen organischer und wäßriger Phase.

Tabelle 5: Beeinflussung von pK- und λ -Wert durch Ersatz einer CH_3 - durch halogensubstituierte Acetylgruppen

Substanz	pK-Wert	$\log \lambda (\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O})$
HPMAP	3,78 +)	2,90 +)
HPMCP	3,63 +)	2,64 +)
HPMTCP	3,36 +)	2,36 +)
HPMTFP	2,73 +)	2,49 +)

+) eigene Messungen

Wird die CH_3 -Gruppe durch einen aromatischen Substituenten ersetzt, so steigt der Verteilungskoeffizient durch den hydrophoben Charakter des aromatischen Restes deutlich an.

Tabelle 6: Beeinflussung von pK- und λ -Wert durch einen aromatischen Substituenten

Substanz	pK-Wert	$\log \lambda$ ($\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$)
HPMAP	3,78 +)	2,90 +)
HPMBP	4,09 +)	3,61 +)

+) eigene Messungen

Wie aus den Tabellen 5 und 6 hervorgeht, sind bei allen erwähnten Chelatbildnern folgende wichtige Kriterien erfüllt: Die Chelate entstehen zum Teil schon bei sehr niedrigen pH-Werten und sie besitzen eine hohe Löslichkeit in der organischen Phase.

Die Betrachtung der Chelatextraktion wird zweckmäßigerweise in zwei Stufen aufgeteilt, wobei nur die Bildung der Chelate vom Typ ML_n berücksichtigt werden soll:

a) Die Bildung des Chelats in der wäßrigen Phase:

Diese wird durch die Stabilitätskonstante B_n und bei konstanter Metallionenkonzentration durch die Konzentration der Ligandenanionen $[\text{L}]$ bestimmt, wobei gilt:

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

b) Die Extraktion der gebildeten Komplexe in die organische Phase:

Diese hängt von der Löslichkeit in beiden Medien ab und hängt eng mit dem Verteilungskoeffizienten des Chelatbildners zusammen. Verbindungen mit stärker polarem Charakter werden somit weniger gut in die organische Phase überführt als solche mit geringerer Polarität.

Die in dieser Arbeit diskutierten Chelatbildner bieten vor allem deswegen große Vorteile, weil die Komplexe zum Teil bereits bei sehr niedrigen pH-Werten entstehen und extrahiert werden. So beschreiben Zolotov, Chmutova und Palei (14) die Extraktion von Pu(IV) mit 0,1M HPMBP-Lösungen noch aus 8N HNO₃, 7N HCl und 9N H₂SO₄. Bei diesen Säurekonzentrationen verläuft die Extraktion quantitativ, und selbst bei 11,6N H₂SO₄ werden noch 41,2 % des Plutoniums extrahiert. Damit läßt sich Pu(IV) bei niedrigeren pH-Werten extrahieren als mit den allermeisten anderen Chelatbildnern. Auch das 1950 von Reid und Calvin eingeführte und mittlerweile auch in der Praxis verwendete Thenoyl-trifluoraceton (HTTA) erweist sich dem HPMBP unterlegen.

Es steht also für spezielle Extraktionsprobleme, wo - wie etwa bei Plutonium - Hydrolyse und Polymerisation mit der Extraktion konkurrieren, eine sehr effektive neue Klasse von Chelatbildnern zur Verfügung.

2.6.3. Einfluß der Ionenstärke

Während der Extraktion ändert sich laufend die Ionenstärke und damit die Aktivität der Lösung. Um die Aktivität konstant zu halten, versetzt man die wäßrige Phase mit einem Überschuß eines Inertsalzes, meist NH₄ClO₄ oder NaClO₄, da das Perchlorat-Anion von allen Anionen die geringste Tendenz zur Komplexbildung aufweist und daher die Extraktion am wenigsten beeinflusst.

Im allgemeinen wurden alle Untersuchungen bei der Ionenstärke $\mu = 0,1$ vorgenommen, lediglich die Extraktionsversuche mit sechswertigem Uran und vierwertigem Thorium machten die Ionenstärke $\mu = 1,0$ erforderlich, da hier bei pH-Werten unter pH = 1 gemessen werden mußte. Dabei zeigt sich eine Zunahme des Verteilungskoeffizienten zwischen wäßriger und organischer Phase mit wachsender Ionenstärke.

Diese verbesserte Extraktion in die organische Phase bei höherer Ionenstärke erklärt sich durch die Verminderung an "freiem Wasser". Dieser Effekt wird auch beim sogenannten "Aussalzen" in der präparativen organischen Chemie ausgenutzt.

Die verwendeten Chelatbildner sind relativ schwache Säuren. Für ihre Dissoziation gilt:

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

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

Nach der Debye-Hückelschen Theorie gilt für die einzelnen Aktivitätskoeffizienten:

$$-\ln f_i = \frac{Z_i^2 \alpha \sqrt{\mu}}{1 + \beta r_i \sqrt{\mu}}$$

Z = Ionenwertigkeit

r_i = Abstand vom Nachbarion

α, β = Konstanten für Temperatur und Lösungsmittel.

Aus der Kombination obiger Gleichungen erhält man:

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

Der pK-Wert nimmt also mit wachsender Ionenstärke ab, was eine stärkere Dissoziation der Chelatbildner zur Folge hat. Für den Verteilungskoeffizienten ergibt sich eine gleichsinnige Zunahme mit der Ionenstärke.

Tabelle 7: Einfluß der Ionenstärke auf pK- und log λ -Wert
(T = 25°C)

Chelatbildner	Ionenstärke	pK	log λ
HPMAP	0,1	3,78 +)	2,90 +)
	1,0	3,72 +)	3,01 +)
HPMBP	0,1	4,09 +)	3,61 +)
	1,0	3,98 +)	3,69 +)

+) eigene Messungen

2.6.4. Einfluß der Temperatur

Verschiedene Arbeiten am Institut für Radiochemie befassen sich mit der Beeinflussung von Extraktionsdaten durch die Temperatur. Keller und Schreck (55) zeigten am System Am(III)/0,1M Benzoyltrifluoraceton und Feinauer (56) an den Systemen Am(III)/0,1M HMTA und Am(III)/0,1M HMTA/Hexon, daß der Verteilungskoeffizient mit steigender Temperatur zunimmt. Dies wird auf die bei höherer Temperatur verstärkte Dissoziation des Chelatbildners zurückgeführt. Feinauer (56) und Gross (57) konnten aus der Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten außerdem thermodynamische Daten für die Komplexbildung ermitteln.

Um störende Einflüsse durch Temperaturänderungen zu vermeiden, wurden alle Extraktionsversuche im Thermostaten bei einer konstanten Temperatur von $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ durchgeführt.

2.7. Synergistische und antagonistische Effekte

2.7.1. Synergistischer Effekt

Der Begriff Synergismus entstammt dem theologischen Sprachgebrauch und bedeutet dort "das Zusammenwirken von menschlichem Bemühen und göttlicher Gnade zur Läuterung der Seele" (58). In der Chemie, speziell bei Arbeiten über flüssig-flüssig-Extraktion, versteht man unter Synergismus wesentlich prosaischer die Erhöhung der Effektivität einer Extraktion, wenn man dem verwendeten Chelatbildner noch einen Adduktbildner beifügt, wodurch bei gegebenem pH-Wert der Verteilungskoeffizient des extrahierten Komplexes steigt, d.h. eine größere Menge von Metallionen in die organische Phase überführt wird (6,7,8,9,10,31).

Ergänzend zu einigen anderen Arbeiten am hiesigen Institut über synergistische Effekte werden bei der Extraktion von Am(III) mit HPMBP polare Verbindungen mit $-C=O$, $-P=O$ und $-P=S$ Gruppen auf ihre Wirksamkeit als "Extraktionshilfe" untersucht (Abschnitt 4.5.).

2.7.2. Antagonistischer Effekt

Bei höheren Konzentrationen an Adduktbildner A ist oft eine dem Synergismus entgegengesetzte Abnahme des Verteilungskoeffizienten zu beobachten. Dieses Phänomen wird nach Irving (5) als antagonistischer Effekt bezeichnet. Die Ursachen werden von verschiedenen Autoren unterschiedlich erklärt: Deptula (8) vermutet im System UO_2^{2+} /Trioctylamin-Monobutylphosphat/ H_2SO_4 die Bildung von Trioctylammoniumsulfaten und -hydrogensulfaten, oder auch die Bildung von Uran-Anionkomplexen, wobei beide Spezies die Extraktion ungünstig beeinflussen und damit zu dem erwähnten Abnehmen des Verteilungskoeffizienten führen können. Zangen (10) macht Wechselwirkungen zwischen Chelatbildner und Adduktbildner für den Antagonismus verantwortlich, den er im System Am(III) bzw. Am(VI)/TBP/ CCl_4 findet.

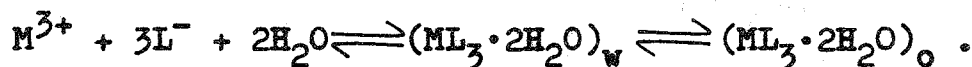
2.7.3. Ermittlung der Zusammensetzung der gebildeten Adduktchelate

Die Extraktion eines Metallions M^{n+} mit 1,3-Diketonen in nichtadduktbildenden Lösungsmitteln kann durch die Reaktionsfolge

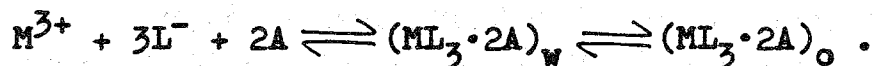


beschrieben werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Untersuchung synergistischer Effekte am Beispiel des Am^{3+} vorgenommen. Mit 1,3-Diketonen wird dabei ein Komplex der Zusammensetzung AmL_3 extrahiert. In diesem Falle besitzt das Metallion die Koordinationszahl 6. Da die dreiwertigen Actiniden überwiegend KZ=8 bevorzugen, kann man annehmen, daß die beiden restlichen Koordinationsstellen mit Wassermolekülen besetzt sind, so daß folgendes Reaktionsschema gilt:



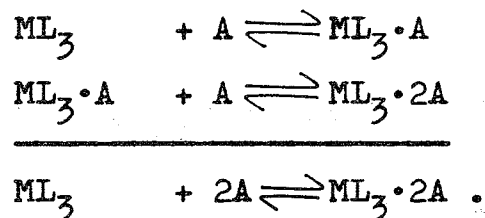
Die Löslichkeit derartiger Chelate in der organischen Phase wird durch die Anlagerung der Wassermoleküle herabgesetzt. Setzt man dem Extraktionssystem einen organischen Adduktbildner zu, so kann dieser statt des Wassers in das Chelat eingebaut werden. Das sieht dann folgendermaßen aus:



Derartige Adduktchelate, die nur organische Liganden enthalten, sind in der organischen Phase wesentlich leichter löslich als die hydratisierten Komplexe.

Auf ähnliche Weise wie bei der Chelatextraktion (Abschnitt 2.3.) kann gezeigt werden, daß die Steigung der synergistischen Extraktionskurven das Verhältnis Adduktbildner/Metallchelate angibt. So ergibt die Anlagerung von zwei Molekülen Adduktbildner die Steigung $N = 2$ für die Extraktionskurve (Abb. 23 ff).

Die Adduktbildung ist als Stufenprozeß aufzufassen, wobei bei niedriger Adduktbildnerkonzentration ein 1:1-Addukt vorliegt. Dieses lagert bei höherer Konzentration ein weiteres Adduktbildnermolekül zum 2:1-Addukt an:



Daraus ergeben sich die sukzessiven und die Summenadduktstabilitätskonstanten K' und β' :

$$\begin{array}{l} \text{a) } K'_1 = \beta'_1 = \frac{[\text{ML}_3 \cdot \text{A}]}{[\text{ML}_3][\text{A}]} \\ \text{b) } K'_2 = \frac{[\text{ML}_3 \cdot 2\text{A}]}{[\text{ML}_3 \cdot \text{A}][\text{A}]} \\ \text{a) + b) } K'_1 \cdot K'_2 = \beta'_2 = \frac{[\text{ML}_3 \cdot 2\text{A}]}{[\text{ML}_3][\text{A}]^2} \end{array}$$

2.8. Bestimmung von Stabilitätskonstanten

2.8.1. 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 von Bjerrum (59) ausführlich erörtert. Dieses Verfahren wurde auch auf solche wäßrig-organischen Lösungsmittelgemische erweitert, in denen mit entsprechenden Korrekturen pH-Messungen durchgeführt werden können (z.B. Dioxan/Wasser) (60). Außerdem kommen noch folgende Methoden zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten in Betracht: Ionenaustausch (61), spektralfotometrische Messungen (62), polarografische Messungen (63), Messungen der Redoxpotentiale

(64) und Löslichkeitsuntersuchungen (65).

Die Verwendung von Extraktionsdaten, die bei radioaktiven Elementen große Vorteile bieten (Arbeiten mit Tracer-Mengen und leichter quantitativer Nachweis der Elemente durch radioaktive Strahlung) wurde erstmals von Rydberg (66,67) berichtet. Das erste so ausgewertete System war Th^{4+} /Acetylaceton. Später folgten die Systeme U(IV) und Pu(IV) mit Acetylaceton (68,69). Hierbei wurden die Stabilitätskonstanten aller auftretenden Komplexe grafisch bestimmt.

2.8.2. Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Chelate



2.8.2.1. Numerische Methode

Zur Bestimmung von β_n bei Chelaten n-wertiger Metalle kann im Bereich konstanter Steigung N der Extraktionskurven folgende Vereinfachung vorgenommen werden:

Statt der Definitionsgleichung (Abschnitt 2.2., Gleichung (5))

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

kann man auch schreiben

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

In diesem Bereich gilt nämlich:

$$\beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_{n-1} [L]^{(n-1)} \ll \beta_n [L]^n .$$

Durch Umformen erreicht man Gleichung (9)

$$\beta_n = \frac{q}{[L]^n (\lambda_n - 1)}$$

Damit kann die Summenstabilitätskonstante β_n eines Metallchelats ML_n aus den gemessenen Werten berechnet werden.

2.8.2.2. Grafische Methode

Bei der sogenannten "limiting value"-Methode (46) können außer der Summen- auch die sukzessiven Stabilitätskonstanten grafisch bestimmt werden. Hierzu wird die Gleichung (5) aus Abschnitt 2.2. umgeformt:

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

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

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

usw.

$$f = \beta_n \lambda_n$$

Die Werte von F_0, F_1, \dots werden gegen $[L]$ aufgetragen und mit dem aus den Extraktionskurven ermittelten λ_n die β_i aus den Ordinatenabschnitten und den Steigungen der Kurven für $\lim F_i$ errechnet.

$L \rightarrow 0$

2.8.3. Bestimmung der Adduktstabilitätskonstanten der Adduktchelate

Diese Stabilitätskonstanten lassen sich nach der sogenannten "curve fitting"-Methode ermitteln. Die Methode

geht auf Sillen (70,71) zurück. Es wird $\lg q/q_0$ über dem Logarithmus der Adduktbildnerkonzentration aufgetragen, wobei ein konstanter pH-Wert zugrundegelegt wird.

Bei den Systemen mit der Kurvensteigung $N = 2$ werden die Extraktionskurven mit einer normierten Kurvenschar verglichen, welche unter Verwendung der Hilfsvariablen v mit $x = \lg v$ und $y = \lg (1 + pv + v^2)$ konstruiert wird. Aus dieser Schar sucht man die Kurve heraus, die mit der experimentell ermittelten am besten übereinstimmt und kann, da die Parameter der theoretischen Kurve bekannt sind, die Stabilitätskonstanten errechnen. Dazu werden p und v eliminiert, worauf sich folgende Beziehungen ergeben:

$$p_1 = 1/2 \lg B_2'$$

$$p_2 = B_1' B_2'^{-1/2}$$

$$\lg p_2 + p_1 = \lg B_1' .$$

Eine berechnete Kurvenschar zur Ermittlung von B_1' und B_2' zeigt Abbildung 1.

Bei der Steigung $N = 1$ wurde B_1' durch Anpassen der experimentell gefundenen Kurven an die Hilfskurve $y = \lg (1 + v)$, $x = \lg v$ erhalten (72).

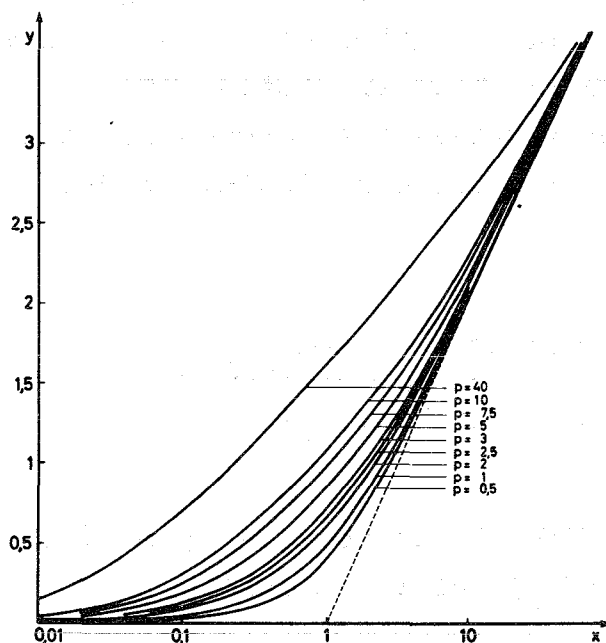


Abbildung 1:

Berechnete Kurvenschar zur Ermittlung von B_1' und B_2'

3. SPEKTRALFOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KOMPLEXGLEICHGEWICHTEN

Ein großer Teil der Actinidenionen ist farbig, wobei sich die Farben mehrerer Wertigkeitsstufen desselben Elements oft charakteristisch unterscheiden. Diese Eigenschaft ermöglicht z.B. eine quantitative spektralfotometrische Bestimmung vieler Actinidenelemente. Außerdem hängen die Spektren bzw. einzelne Banden daraus von der chemischen Umgebung ab, was die Untersuchung von Komplexgleichgewichten auf diesem Wege ermöglicht. Dabei ist die Richtung der Bandenverschiebung von der Art des Liganden unabhängig, da die Absorptionsbanden auf Elektronenübergänge im Metallion zurückgehen.

Aus einer Reihe von Extinktionsmessungen bei verschiedener Ligandenkonzentration bzw. verändertem pH-Wert lassen sich die Zusammensetzung und die Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe ermitteln.

3.1. Berechnung der Stabilitätskonstanten aus spektralfotometrischen Daten

Für jeden Meßpunkt der spektralfotometrischen Titration sind folgende Daten vorhanden (73): 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 β_i lautet in der Schreibweise nach (74):

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

Darin bedeutet ϵ den molaren Extinktionskoeffizienten (freies Metallion: ϵ_M , i -ter Komplex: ϵ_i) und L die Konzentration der

Ligandenanionen. ML_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:

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

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 nach:

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

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

1. Alle metallhaltigen Spezies - und nur diese - tragen zur Lichtabsorption bei.
2. Die Stabilitätskonstanten werden im Sinne der Bildungsreaktion $M + L \rightarrow ML$ 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 Spektrofotometrie charakteristisch und verhindern eine direkte rechnerische Auswertung: zum einen ist der Zusammenhang zwischen der Extinktion und den Stabilitätskonstanten nicht linear, und zum andern gibt es neben β_i noch die ebenfalls nur zum Teil bekannten Extinktionskoeffizienten ϵ_i . Im vorliegenden Fall ist nur der Extinktionskoeffizient ϵ_M des freien Metallions bekannt. Da es für jede der n Komplexverbindungen ein β_i

und pro Wellenlänge ein ϵ_i gibt, sind mindestens $2n$ Parameter zu bestimmen.

Für solche nichtlinearen Probleme existieren grafische oder iterative Lösungen (75,76). Eberle (73) hat für die Auswertung spektralfotometrischer Messungen das Rechenprogramm PHOTO 4 in FORTRAN IV für die IBM 360 des Kernforschungszentrums entwickelt (77).

Das Prinzip des Programms besteht darin, diejenigen Stabilitätskonstanten und Extinktionskoeffizienten zu suchen, die eine passend definierte Fehlerquadratsumme zu einem Minimum werden lassen (Gauß'sche Fehlerquadratmethode). Für die Spektralfotometrie ist dies die 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 aus der ausgedruckten Liste zeigt Abbildung 2.

Abbildung 2: Auszug aus der Programmliste des Programms
 PHOTO 4 in der Version KOMPLEX 1 in FORTRAN IV

PROGRAMM KOMPLEX1 FNC5970 AF250770
 BERECHNUNG VON GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN NACH DER FEHLERQUADRATMETHODE

VERSUCH ITRATICN NP(V)/HPMAP T=25.0 MUE=0.1 VOM 10 03 71 BACHER RECHNUNG 1 CATUM25 08 71

VERWENDETE UNTERPROGRAMME
 ANICN3 05914 AF29C770-KOMPLEX VERW. MIT MIKQOS
 FEQANS 05955 AF29C770-KOMPLEX FUER FEQANS 05950
 MIKQOS 05956 AF29C770-KOMPLEX FUER ANFLNS
 EMALER 05972 AF29C770-KOMPLEX FUER ANFLNS
 ANFUNS 05971/1 AF10C970 VERSI/A KOMPLEX1/29C770

BERECHNUNG DES QUOTIENTEN $QI=L/HNL$ EINER SAEURE HNL
 ANGLEICH MITTELS DER FEHLERQUADRATMETHODE - POS. PARAMETER
 MINIMALISIERUNG EINER KONVEX-QUADRAT.FUNKTION
 ZEICHNET DAS ERGEBNISDIAGRAMM
 KOMPONENTEN M-ML-ML2----ML6

PHASE 4 ENDERGERBNIS MINIMUM VON GFQS GEFUNDEN

KONTROLLZAHLEN NM NK NH IA NG IDIAG KOO KTR NAUS ITR NSB FH GFQS RFQS
 15 3 3 0 1 1 3 1 1 24 1038 0.820E 00 0.174E-02 0.685E-02

DISS.-KONST. LIGAND HNL NDL = 1 0.166E-03
 LIGAND HNA NDA = 0 0.0

GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN KOMPONENTE 1 2 3
 ANFANGSWERTE 1.222E 02 2.031E 05
 ENDWERTE 2.532E 02 4.840E 04
 M.CC.FEHLER 6.028E 00 6.630E 03
 MIN.-KENNZIFFER 1 1

EXT.-MODULN
 1. WELLENLAENGE 9085 A ANFANGSWERTE 1960.000 1459.363 95.666
 GEW.-FAKTOR 1.000E 00 ENDWERTE 1960.000 958.017 2166.019
 M.CC.FEHLER 0.0 376.252 97.090
 MIN.-KENNZIFFER 0 1 1
 2. WELLENLAENGE 9875 A ANFANGSWERTE 283.000 806.606 1256.666
 GEW.-FAKTOR 2.000E 00 ENDWERTE 283.000 1907.264 64.189
 M.CC.FEHLER 0.0 41.216 81.442
 MIN.-KENNZIFFER 0 1 1
 3. WELLENLAENGE 9935 A ANFANGSWERTE 70.400 295.009 796.996
 GEW.-FAKTOR 1.000E 00 ENDWERTE 70.400 771.522 0.0
 M.CC.FEHLER 0.0 40.239 0.0
 MIN.-KENNZIFFER 0 1 1

MESS- UND RECHENWERTE

IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)	EX(4)	CME	CHNL	CL	CHNA	CA	ED(1)	ED(2)	ED(3)	ED(4)
1	1.500	0.839	0.130	0.032	0.0	4.546E-04	2.000E-03	8.560E-06	0.0	0.0	-0.0000	-0.0003	-0.0007	0.0
2	2.000	0.992	0.134	0.035	0.0	4.546E-04	2.000E-03	2.678E-05	0.0	0.0	-0.0028	0.0002	0.0008	0.0
3	2.500	0.875	0.142	0.038	0.0	4.546E-04	2.000E-03	8.201E-05	0.0	0.0	0.0028	-0.0022	-0.0007	0.0
4	2.772	0.871	0.154	0.044	0.0	4.546E-04	2.000E-03	1.475E-04	0.0	0.0	0.0132	-0.0021	0.0001	0.0
5	2.875	0.859	0.159	0.042	0.0	4.546E-04	2.000E-03	1.829E-04	0.0	0.0	0.0087	-0.0034	-0.0046	0.0
6	3.000	0.850	0.166	0.046	0.0	4.546E-04	2.000E-03	2.358E-04	0.0	0.0	0.0107	-0.0054	-0.0045	0.0
7	3.125	0.838	0.177	0.050	0.0	4.546E-04	2.000E-03	3.011E-04	0.0	0.0	0.0118	-0.0053	-0.0052	0.0
8	3.250	0.821	0.190	0.057	0.0	4.546E-04	2.000E-03	3.801E-04	0.0	0.0	0.0059	-0.0047	-0.0036	0.0
9	3.375	0.801	0.205	0.063	0.0	4.546E-04	2.000E-03	4.731E-04	0.0	0.0	0.0068	-0.0037	-0.0037	0.0
10	3.500	0.782	0.220	0.070	0.0	4.546E-04	2.000E-03	5.794E-04	0.0	0.0	0.0055	-0.0036	-0.0031	0.0
11	3.531	0.763	0.233	0.080	0.0	4.546E-04	2.000E-03	6.544E-04	0.0	0.0	-0.0010	-0.0005	0.0025	0.0
12	3.750	0.735	0.254	0.088	0.0	4.546E-04	2.000E-03	8.217E-04	0.0	0.0	-0.0042	0.0001	0.0016	0.0
13	3.875	0.705	0.270	0.098	0.0	4.546E-04	2.000E-03	1.0493E-04	0.0	0.0	-0.0171	0.0021	0.0055	0.0
14	4.000	0.686	0.286	0.106	0.0	4.546E-04	2.000E-03	1.112E-02	0.0	0.0	0.0015	-0.0006	-0.0008	0.0
15	4.041	0.691	0.254	0.102	0.0	4.546E-04	2.000E-03	1.114E-03	0.0	0.0	-0.0111	0.0097	0.0023	0.0

PHASE 5AUFPRUF EMALER FUER ERGEBNISDIAGRAMM

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Vorbemerkungen

In allen Fällen, in denen die aufgeführten Größen durch rechnerische Verfahren ermittelt werden konnten, wird im folgenden stets der arithmetische Mittelwert

$$\bar{W} = \frac{\sum_i W_i}{i}$$

und der mittlere Fehler des Mittelwerts

$$\bar{F} = \pm \sqrt{\frac{\sum_i (W_i - \bar{W})^2}{i(i-1)}}$$

angegeben.

Wenn die Ergebnisse in der Form $\log \beta_n$, $\log K_{ex}$ etc. geschrieben werden, so handelt es sich um die Mittelwerte $\overline{\log \beta_n}$, $\overline{\log K_{ex}}$ etc. .

Das Programm KOMPLEX 1, mit dem die spektralfotometrischen Titrations ausgewertet werden, verwendet die Gauß'sche Fehlerquadratmethode und gibt ebenfalls neben den optimierten Zahlenwerten für die Stabilitätskonstanten deren mittleren Fehler an.

Bei den teilweise oder ausschließlich grafischen Verfahren zur Ermittlung der Summen- und sukzessiven Stabilitätskonstanten bei der Chelatextraktion ("limiting value"-Methode (46)) und zur Bestimmung der Adduktstabilitätskonstanten bei der synergistischen Extraktion ("curve fitting"-Methode (70,71)) wird auf die Angabe von Fehlergrenzen verzichtet. Es liegt auf der Hand, daß beim Vergleich einer Meßkurve mit einer errechneten Kurvenschar Ablesefehler auftreten können, die auch das Endergebnis beeinflussen. Die zahlenmäßige und exakte Erfassung solcher Fehler ist aber schwerlich möglich.

Die grafisch ermittelten Werte können natürlich auch keine so große Genauigkeit für sich in Anspruch nehmen wie die berechneten. Sie geben bei der "limiting value"-Methode allenfalls eine befriedigende Abschätzung der Größenordnung der jeweiligen Stabilitätskonstanten an. Bei der "curve fitting"-Methode steht im Vordergrund die Möglichkeit, verschiedene nach dem gleichen Verfahren erhaltene (also mit dem selben systematischen Fehler behaftete) Größen miteinander zu vergleichen und Tendenzen aufzuzeigen - etwa die Änderung der Adduktstabilitätskonstanten in Abhängigkeit von Struktur und Polarität der Adduktbildnermoleküle.

4.2. Nichtsynergistische Extraktionen

4.2.1. Extraktion drei-, vier- und sechswertiger Actiniden mit 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolonen-5

4.2.1.1. Dreiwertige Actiniden

Wie in Abschnitt 2.3. ausgeführt ist, werden die experimentellen Ergebnisse in der Form $\log q = f(\text{pH})$ im Diagramm aufgetragen, wobei der Zusammenhang zwischen pH und Konzentration der Chelatbildner-Anionen in guter Näherung durch die Beziehung $-\log [L^-] = \text{const.} - \text{pH}$ wiedergegeben wird. Aus der Steigung N der Kurve läßt sich dann die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe bestimmen.

Die Extraktionskurven (Abb. 3-13) zeigen sämtlich die Steigung $N = 3$. Daraus ergibt sich, daß in allen Fällen 1:3-Chelate vom Typ $M(\text{Pyrazolonrest})_3$ extrahiert wurden.

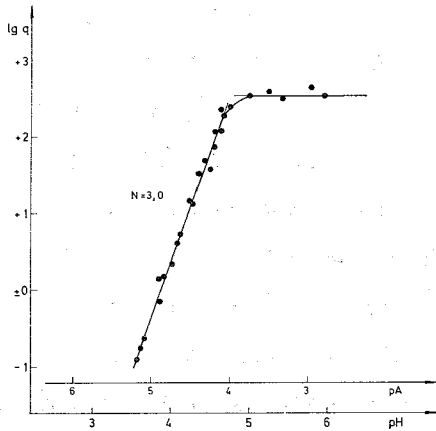


Abbildung 3:

Extraktion von Ac^{3+} mit
0,1M HPMBP/ $CHCl_3$
($\mu = 0,1$; $T = 25^{\circ}C$)

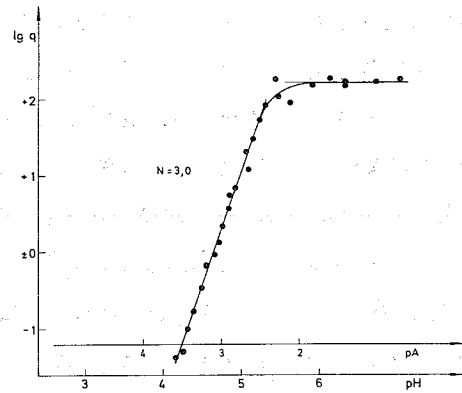


Abbildung 4:

Extraktion von Ac^{3+} mit
0,1M HPMAP/ $CHCl_3$
($\mu = 0,1$; $T = 25^{\circ}C$)

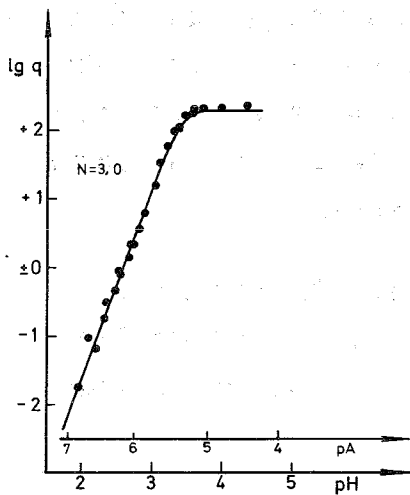


Abbildung 5:

Extraktion von Am^{3+} mit
0,1M HPMBP/ $CHCl_3$
($\mu = 0,1$; $T = 25^{\circ}C$)

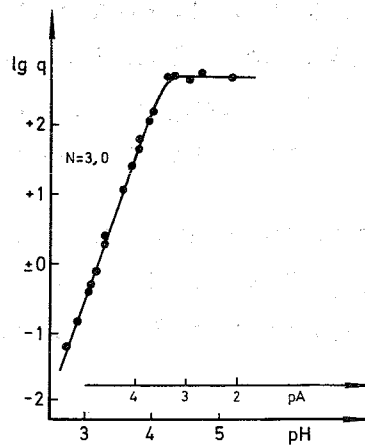


Abbildung 6:

Extraktion von Am^{3+} mit
0,1M HPMAP/ $CHCl_3$
($\mu = 0,1$; $T = 25^{\circ}C$)

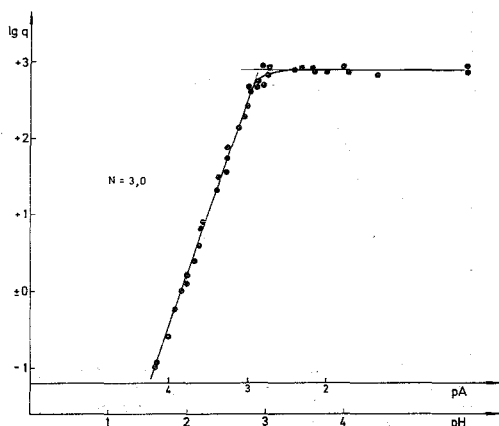


Abbildung 7:

Extraktion von Am^{3+} mit
0,1M HPMTFP/ CHCl_3
($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

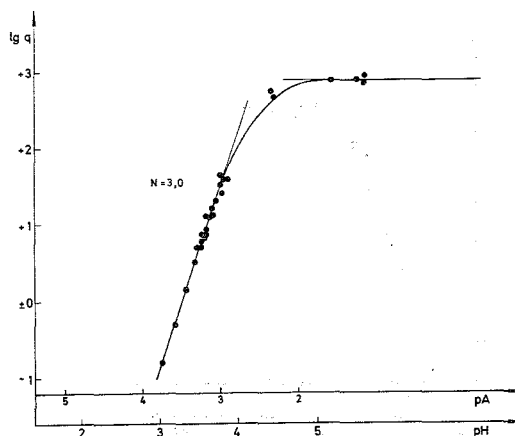


Abbildung 8:

Extraktion von Am^{3+} mit
0,01M HPMTFP/ CHCl_3
($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

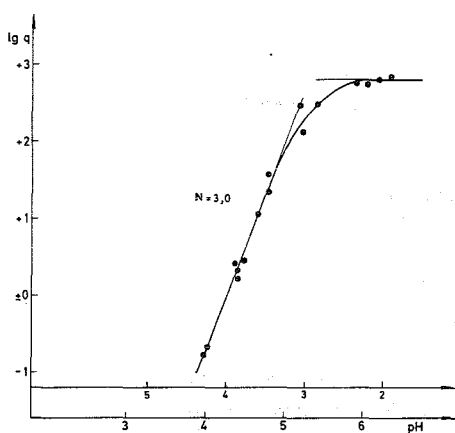


Abbildung 9:

Extraktion von Am^{3+} mit
0,01M HPMTCP/ CHCl_3
($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

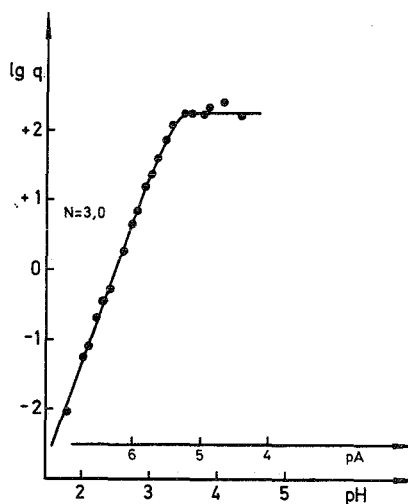


Abbildung 10:

Extraktion von Cm^{3+} mit
0,1M HPMBP/ CHCl_3
($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

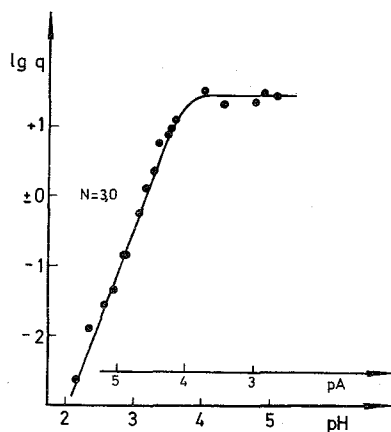


Abbildung 11:

Extraktion von Cm^{3+} mit
0,1M HPMAP/ CHCl_3
($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

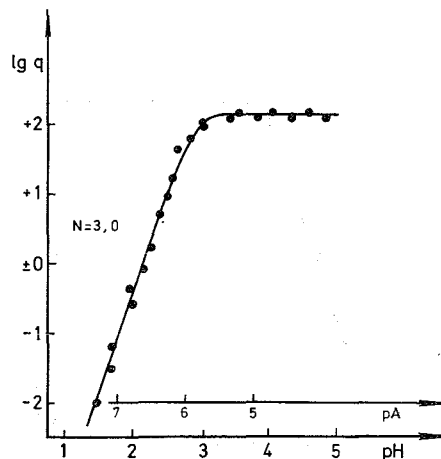


Abbildung 12:

Extraktion von Cf^{3+} mit
0,1M HPMBP/ CHCl_3
($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

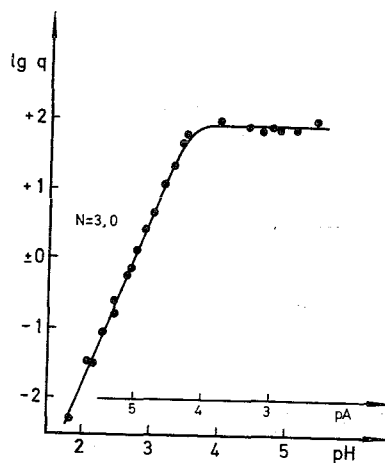


Abbildung 13:

Extraktion von Cf^{3+} mit
0,1M HPMAP/ CHCl_3
($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

Die einzige Ausnahme in dieser Reihe bildet das System $\text{Am}^{3+}/0,01\text{M HPMCP}$ (Abb. 14), wo die Steigung $N=2$ auftritt. Dieser Effekt läßt auf die Bildung eines basischen Chelats der Zusammensetzung $\text{Am}(\text{PMCP})_2(\text{OH})$ schließen.

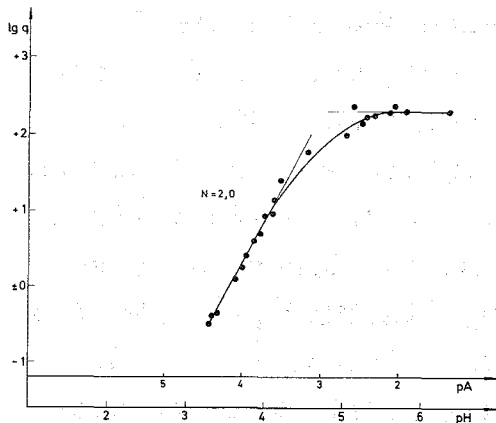


Abbildung 14:

Extraktion von Am^{3+} mit
 $0,01\text{M HPMCP}/\text{CHCl}_3$
($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

4.2.1.2. Vier- und sechswertige Actiniden

Beim Thorium läßt sich im Extraktionssystem $\text{Th}^{4+}/0,1\text{M HPMBP}$ (Abb. 15) die Steigung $N = 4$ beobachten. Das deutet auf die Bildung eines 1:4-Chelates $\text{Th}(\text{PMBP})_4$ hin.

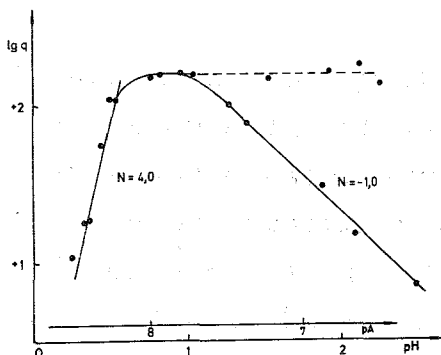


Abbildung 15:

Extraktion von Th^{4+} mit
 $0,1\text{M HPMBP}/\text{CHCl}_3$
($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)
gestrichelte Linie:
mit Zusatz von Aliquat

Das System $\text{Th}^{4+}/\text{HPMBP}$ stellt insofern eine Besonderheit in der Reihe der untersuchten Systeme dar, als die $\log q$ -Werte

im beobachteten pH-Bereich nach dem Erreichen eines kleinen Plateaus mit maximalem und konstantem $\log q$ -Wert wieder abfallen. Die Erklärung hierfür ist die Reextraktion des Thorium-Chelates in die wäßrige Phase bei höheren pH-Werten. Dieser Effekt, der von Mirza und Aziz (18) auch bei der Extraktion von Sr^{2+} und Ba^{2+} mit HPMBP beobachtet wird, kann auf die Bildung eines anionischen Chelates der Zusammensetzung $[\text{Th}(\text{PMBP})_5]^-$ zurückgeführt werden. In diesem Chelat hat Thorium die Koordinationszahl $\text{KZ} = 10$. Da die stabilsten Chelate vierwertiger Actiniden die Koordinationszahl $\text{KZ} = 8$ oder $\text{KZ} = 10$ aufweisen, ist die Bildung eines 1:5-Chelates beim Thorium wahrscheinlich. Einen weiteren Anhaltspunkt für die Zusammensetzung $[\text{Th}(\text{PMBP})_5]^-$ gibt die Steigung $N = -1$ der Reextraktionskurve (siehe Abb. 15). Infolge seines ionischen Charakters wird ein solches 1:5-Chelat nicht mehr in die organische Phase extrahiert, was die Reextraktion erklärt.

Es kann gezeigt werden, daß die Reextraktion des Thoriums nicht stattfindet, wenn der organischen Phase eine kleine Menge eines langkettigen aliphatischen tertiären Amins (Aliquat 336 S) zugesetzt wird. Diese Verbindung bildet nachweislich Komplexe mit negativ geladenen Chelaten. Diese Komplexe sind ihrerseits wieder elektrisch neutral und werden in die organische Phase extrahiert. Bei Zusatz von Aliquat bleibt demzufolge die Reextraktion des Th^{4+} aus, wie aus Abbildung 15 hervorgeht.

Die Extraktion des Thoriums erfolgt, wie aus Abbildung 15 ersichtlich ist, schon bei pH-Werten deutlich unter $\text{pH} = 1$. In diesem Bereich vermochte die Glaselektrode des verwendeten pH-Meßgerätes nur noch sehr ungenau und vor allem nicht mehr reproduzierbar zu messen. Die aus dieser Extraktionskurve abgeleiteten Daten wie $\text{pH}_{1/2}$, Stabilitätskonstante β_4 und Extraktionskonstante K_{ex} gelten also nur unter großen Vorbehalten und wurden in der Aufstellung eingeklammert; sie haben lediglich das Gewicht von Schätzwerten.

In den Abbildungen 16, 17, 18 und 19 werden die Extraktionen des sechswertigen Urans mit HPMBP und HPMAP grafisch dargestellt.

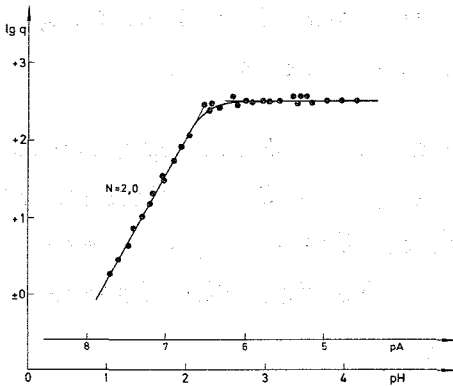


Abbildung 16:

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

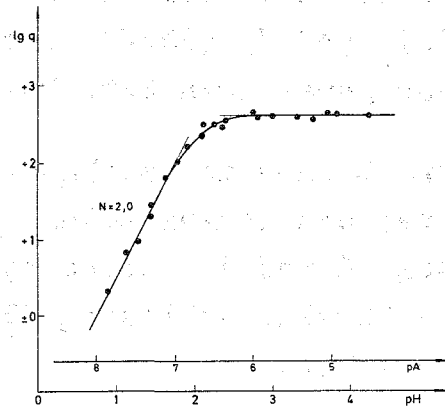


Abbildung 17:

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

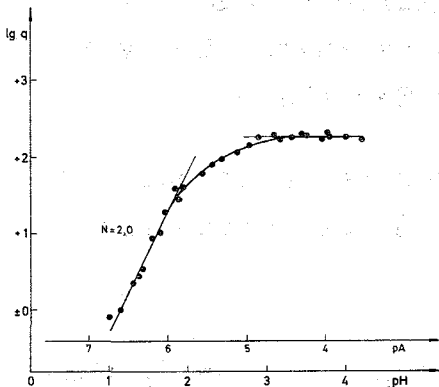


Abbildung 18:

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

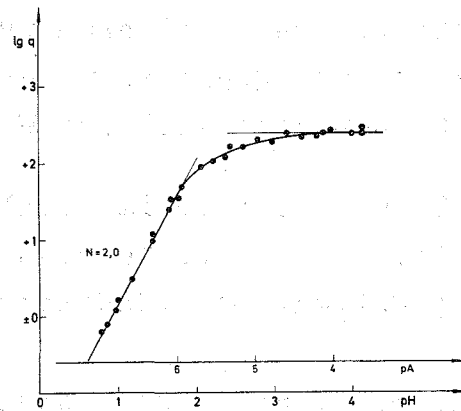


Abbildung 19:

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

Uran liegt im sechswertigen Zustand in Form eines zweifach positiv geladenen UO_2^{2+} -Ions vor, dem Uranyl-Ion UO_2^{2+} . Aus der Ionenladung läßt sich schließen, daß die gebildeten Chelate die Zusammensetzung UO_2L_2 haben müssen. Tatsächlich wird das auch in allen Fällen bestätigt. Es werden die Chelate $UO_2(PMBP)_2$ und $UO_2(PMAP)_2$ extrahiert, wie aus der Steigung $N = 2$ der jeweiligen Extraktionskurven zu ersehen ist.

Die Extraktionen des sechswertigen Urans mit HPMBP und HPMAP wurden bei den Ionenstärken $\mu = 0,1$ und $\mu = 1,0$ durchgeführt. Abbildung 16 und 18 zeigen die bei Ionenstärke $\mu = 0,1$ erhaltenen Kurven, Abbildung 17 und 19 die Kurven für Ionenstärke $\mu = 1,0$.

Wenn man die entsprechenden Extraktionskurven miteinander vergleicht, so zeigt sich, daß sowohl der $pH_{1/2}$ -Wert als auch der Verteilungskoeffizient λ_N des Metallchelates bei verschiedenen Ionenstärken differieren, und zwar wird λ_N mit steigender Ionenstärke größer, während der $pH_{1/2}$ -Wert mit wachsender Ionenstärke abnimmt. Nimmt man beide Effekte zusammen, so stellt man fest, daß die höhere Ionenstärke sich positiv auf die Extraktion auswirkt: das Metallchelate wird bereits bei kleineren pH-Werten gebildet, und die Extraktion des Chelates in die organische Phase wird verbessert. Den Vergleich der Werte zeigt Tabelle 8.

Diese Effekte stehen im Einklang mit den Betrachtungen in Abschnitt 2.5.2., wo bereits der Einfluß der Ionenstärke auf die Extraktion diskutiert wurde.

Tabelle 8: Einfluß der Ionenstärke auf $pH_{1/2}$ - und λ_N -Wert bei der Extraktion von UO_2^{2+} mit 0,1M HPMBP

Ionenstärke	$pH_{1/2}$ -Wert	λ_N
0,1	0,86 +)	316
1,0	0,74	398

+) extrapoliert

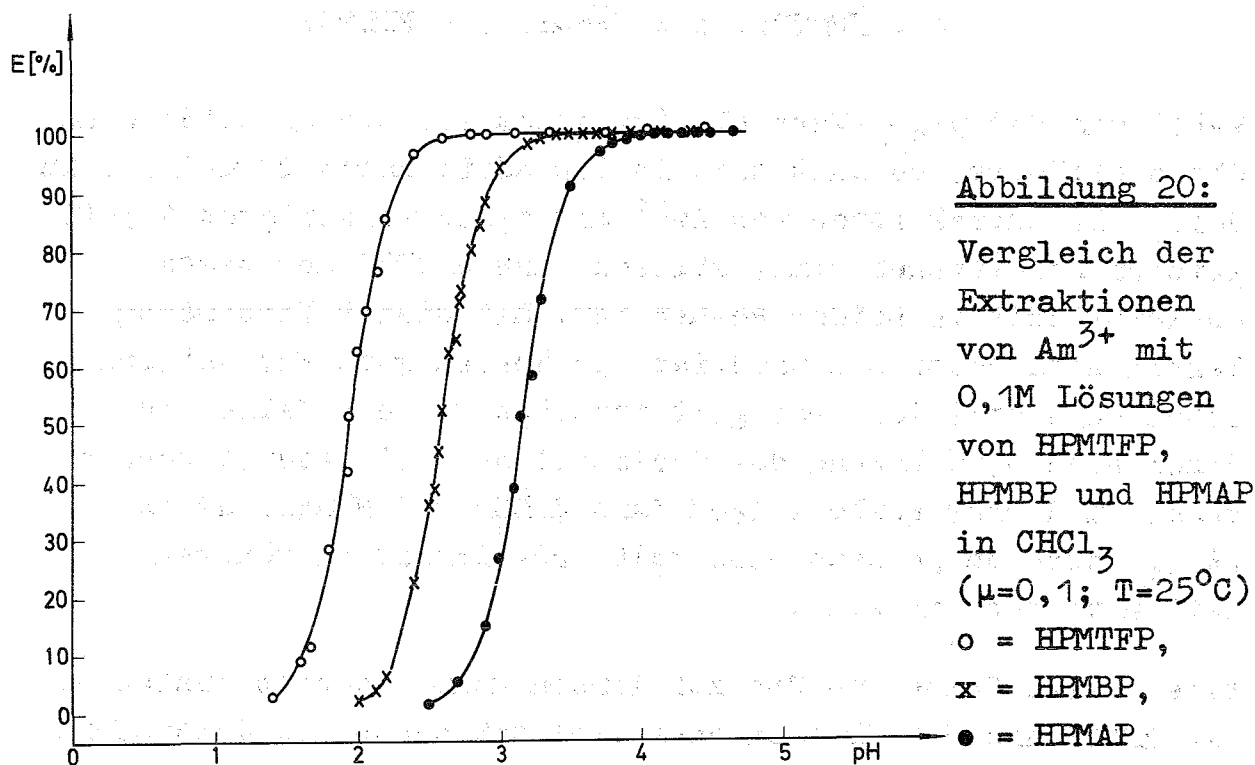
4.2.2. Zusammenfassende Diskussion der Extraktionsergebnisse mit 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolonen-5

Mit allen Chelatbildnern werden die erwarteten Chelate extrahiert, mit dreiwertigen Actiniden 1:3-Chelate, mit vierwertigem Thorium ein 1:4-Chelat und mit sechswertigem Uran, das als Uranyl-Ion UO_2^{2+} vorliegt, 1:2-Chelate.

Die einzige Ausnahme in der untersuchten Reihe bildet das HPMCP, mit dem vermutlich Hydroxo-Komplexe der Zusammensetzung $M^{3+}(PMCP)_2(OH)$ extrahiert werden.

In den Abbildungen 21, 22 und 23 werden Vergleiche angestellt, die zum einen die Extraktion von dreiwertigem Americium mit sämtlichen untersuchten Chelatbildnern, zum andern die Extraktion sämtlicher untersuchten Metallionen mit dem Chelatbildner HPMBP zum Gegenstand haben.

Die zum Vergleich gewählten Kurven stellen die extrahierte prozentuale Metallmenge (E%) als Funktion des pH-Wertes dar.



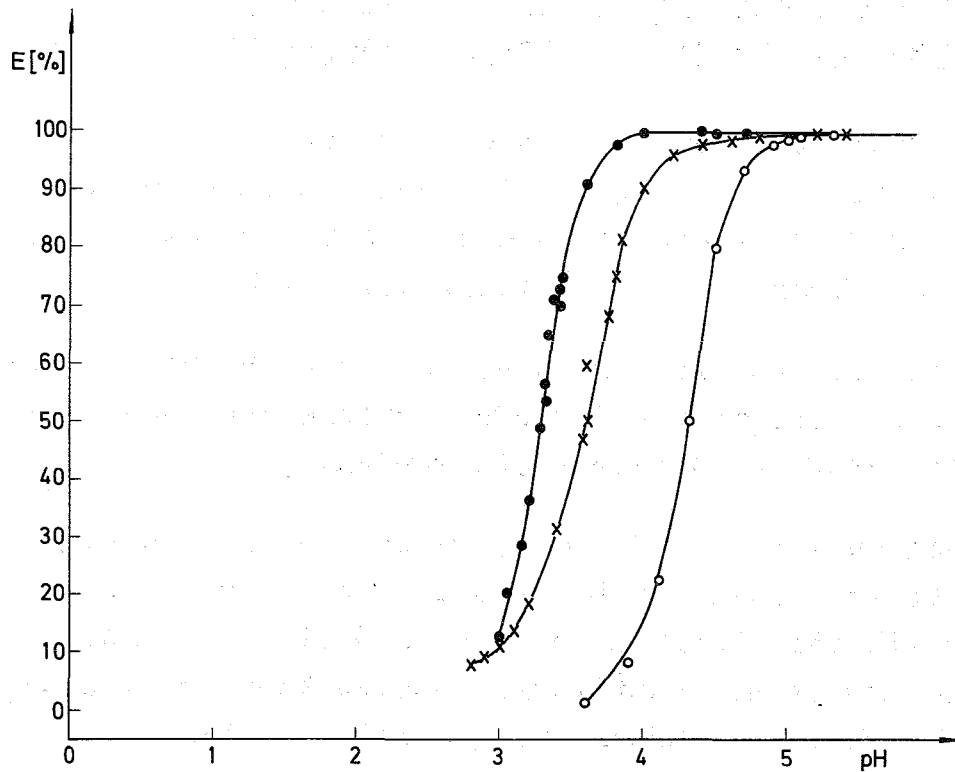


Abbildung 21: Vergleich der Extraktionen vom Am^{3+} mit 0,01M Lösungen von HPMTFP, HPMCP und HPMTCP in CHCl_3 ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)
o = HPMTFP, x = HPMCP, ● = HPMTCP

Wählt man den $\text{pH}_{1/2}$ -Wert als Kriterium für die Qualität eines Chelatbildners, so läßt sich in den Abbildungen 20 und 21, in denen die Extraktionen von Am^{3+} mit allen verwendeten 1,3-Diketonen aufgetragen sind, ablesen, daß HPMTFP der beste Chelatbildner in beiden Reihen ist. Mit dieser Verbindung lassen sich schon bei niedrigen pH-Werten gute Extraktionsraten (E%) erzielen. Das gilt zunächst für die Fälle, in denen eine 0,1M Lösung des Chelatbildners eingesetzt werden kann. In dieser Reihe folgen dann HPMBP und HPMAP, deren $\text{pH}_{1/2}$ -Werte um je etwa eine halbe pH-Einheit zu höheren Werten verschoben sind.

Eine zweite Reihe von Chelatbildnern kommt dadurch zustande, daß HPMCP und HPMTCP sich sehr viel schlechter in Chloroform lösen als HPMTFP, HPMBP und HPMAP. Es konnte lediglich mit 0,01M Lösungen dieser beiden Verbindungen extrahiert werden.

Eine Vergleichsmöglichkeit ergibt sich anhand der Extraktion des HPMTFP, die sowohl mit 0,1M als auch mit 0,01M Lösung ausgeführt wurde.

Tabelle 9: $pH_{1/2}$ -Werte bei der Extraktion von Am^{3+} mit verschiedenen Chelatbildnern

Chelatbildner	Konzentration	$pH_{1/2}$ -Wert
HPMTFP	0,1M	1,94
HPMBP	0,1M	2,59
HPMAP	0,1M	3,19
HPMTFP	0,01M	3,28
HPMCP	0,01M	(3,51) ⁺
HPMTCP	0,01M	4,29

⁺) nicht repräsentativ, siehe Text

Auch in der Reihe der Extraktionen mit 0,01M Lösungen erweist sich das HPMTFP überlegen; der $pH_{1/2}$ -Wert liegt um etwa eine Einheit niedriger als bei HPMTCP. Die dritte Verbindung in dieser Reihe, HPMCP, läßt sich mit den anderen schlecht vergleichen, da die extrahierte Spezies sich grundlegend von der bei den anderen Chelatbildnern unterscheidet.

Wenn man den Versuch unternimmt, die $pH_{1/2}$ -Werte auf jeweils gleiche Chelatbildnerkonzentrationen zu extrapolieren, was anhand der Differenz der Werte zwischen 0,1M und 0,01M HPMTFP möglich erscheint, so lautet die Reihenfolge der Chelatbildner, gemessen am Kriterium des $pH_{1/2}$ -wertes: HPMTFP > HPMBP > HPMTCP > HPMAP. Die Reihe HPMTFP > HPMTCP > HPMAP steht im Einklang mit den entsprechenden pK-Werten (s. Tab. 5). Daß sich das HPMBP als so guter Chelatbildner erweist, ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß durch den aromatischen, elektronenschiebenden Benzolring im Vergleich zu den elektronenziehenden CF_3 - bzw. CCl_3 -Gruppen zwar der pK-Wert

erhöht wird, daß der Benzolring aufgrund seiner Hydrophobie aber auch den Verteilungskoeffizienten zwischen Chloroform und Wasser stark erhöht (siehe Tab. 6), womit eine viel bessere Löslichkeit des Chelates in der organischen Phase und demzufolge ein leichter Übertritt in die Chloroform-Lösung schon bei niedrigen pH-Werten möglich ist.

Die Abbildung 22 vergleicht die Extraktionen aller untersuchten Actiniden-Ionen mit HPMBP.

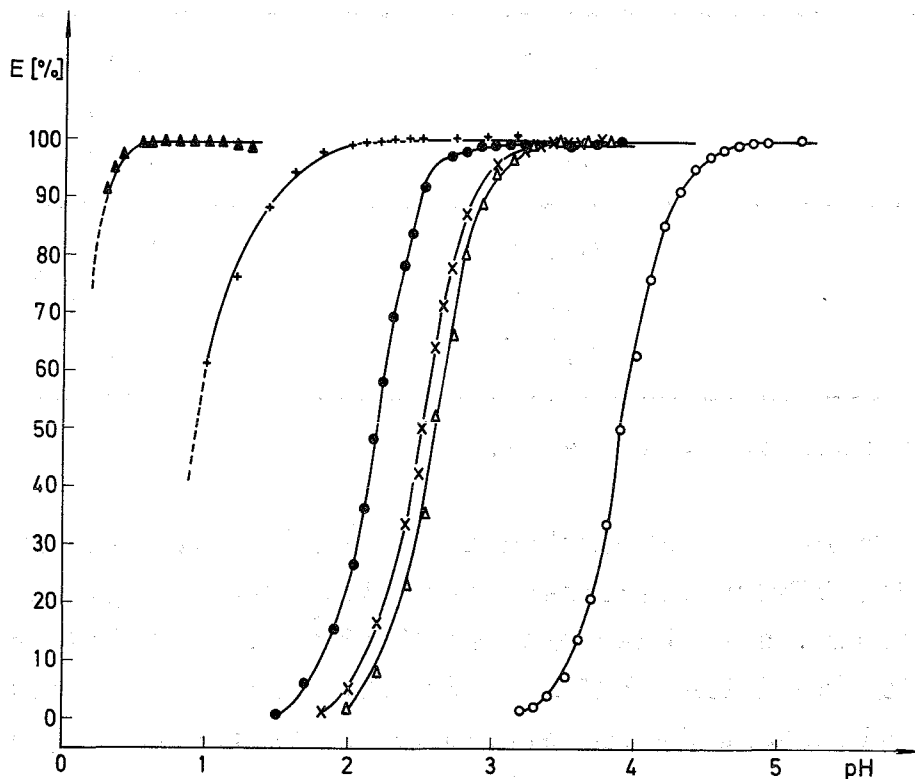


Abbildung 22: Vergleich der Extraktionen von Ac^{3+} , Am^{3+} , Cm^{3+} , Cf^{3+} , Th^{4+} und UO_2^{2+} mit 0,1M HPMBP ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)⁺⁾
▲ = Th^{4+} , + = UO_2^{2+} , ● = Cf^{3+} , x = Cm^{3+} ,
Δ = Am^{3+} , o = Ac^{3+}
^{+) Ausnahme: $\mu = 1,0$ bei Th^{4+}}

Die Ergebnisse bestätigen die Dyrssensche Beziehung aus Abschnitt 2.5.1.. Wie erwartet, werden die dreiwertigen Actiniden - ebenfalls mit dem $\text{pH}_{1/2}$ -Wert als Kriterium - in der Reihenfolge $\text{Cf} > \text{Cm} > \text{Am} > \text{Ac}$ extrahiert. Der kleine

Abstand zwischen Cm und Am rührt von der geringen Differenz der beiden Ionenradien her.

Bestätigt wird ebenfalls die Reihenfolge $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+}$, in der die verschiedenen Wertigkeitsstufen der Actinidenionen extrahiert werden. So lautet die Reihenfolge insgesamt: $Th^{4+} > UO_2^{2+} > Cf^{3+} > Cm^{3+} > Am^{3+} > Ac^{3+}$. Diese Tendenz wird in Tabelle 10 noch einmal dargestellt.

Tabelle 10: $pH_{1/2}$ -Werte bei der Extraktion verschiedener Actinidenionen mit 0,1M HPMBP ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ C$)⁺)

Metallion	$pH_{1/2}$ -Wert
Th ⁴⁺	(0,02) ++) +++)
UO ₂ ²⁺	0,86 ++)
Cf ³⁺	2,16
Cm ³⁺	2,50
Am ³⁺	2,59
Ac ³⁺	3,92

+) Ausnahme: $\mu = 1,0$ bei Th⁴⁺

++) extrapolierte Werte

+++) mit Einschränkungen, siehe Abschnitt 4.2.1.2.

4.3. Berechnung der Stabilitätskonstanten und Extraktionskonstanten der untersuchten Chelate

4.3.1. Bestimmung der Summenstabilitätskonstante β_n und der Extraktionskonstante K_{ex} nach einer numerischen Methode

Im Abschnitt 2.8.2.1. wird die Grundlage für die folgenden Berechnungen von Stabilitätskonstanten aufgeführt.

Die Berechnung der Extraktionskonstanten K_{ex} erfolgt nach deren Definitionsgleichung in Abschnitt 2.2..

Nach diesen Ausdrücken werden die entsprechenden Größen berechnet. Dazu diente eine elektronische Rechenmaschine vom Typ WANG 700 B mit alphanumerischer Ausgabeinheit. Für diese Maschine wurden eigene Programme erstellt und auf Magnetbändern gespeichert. Die Stabilitätskonstanten konnten mit dem Programm BETA, die Extraktionskonstanten mit dem Programm KAEX berechnet werden. Beide Programme können vom Verfasser erhalten werden.

Tabelle 11: Berechnete Summenstabilitätskonstanten $\log \beta_n$ und Extraktionskonstanten $\log K_{ex}$ der untersuchten Am^{3+} -Chelate mit verschiedenen Chelatbildnern ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ C$; $CHCl_3$ als Lösungsmittel)

Chelatbildner	Konzentration	Chelat	$\log \beta_3$	$\log K_{ex}$
HPMBP	0,1M	$Am(PMBP)_3$	$16,49 \pm 0,05$	$-4,43 \mp 0,07$
HPMAP	0,1M	$Am(PMAP)_3$	$12,23 \pm 0,06$	$-5,22 \mp 0,02$
HPMTFP	0,1M	$Am(PMTFP)_3$	$9,70 \pm 0,03$	$-2,88 \mp 0,04$
HPMTFP	0,01M	$Am(PMTFP)_3$	$8,71 \pm 0,03$	$-6,87 \mp 0,03$
HPMTCP	0,01M	$Am(PMTCP)_3$	$7,47 \pm 0,09$	$-6,75 \mp 0,10$

Tabelle 12: Berechnete Summenstabilitätskonstanten $\log \beta_3$ und Extraktionskonstanten $\log K_{ex}$ der untersuchten Chelate dreiwertiger Actinidenionen mit HPMBP und HPMAP ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ C$, 0,1M Chelatbildner/ $CHCl_3$)

Metallion	Chelatbildner	Chelat	$\log \beta_3$	$\log K_{ex}$
Cf^{3+}	HPMBP	$Cf(PMBP)_3$	$17,78 \pm 0,12$	$-3,25 \mp 0,12$
	HPMAP	$Cf(PMAP)_3$	$13,48 \pm 0,10$	$-4,68 \mp 0,10$

Tabelle 12: Fortsetzung

Metall- ion	Chelat- bildner	Chelat	$\log \beta_3$	$\log K_{ex}$
Cm^{3+}	HPMBP	$Cm(PMBP)_3$	$16,81 \pm 0,04$	$-4,24 \bar{\pm} 0,07$
	HPMAP	$Cm(PMAP)_3$	$12,82 \pm 0,08$	$-5,87 \bar{\pm} 0,08$
Am^{3+}	HPMBP	$Am(PMBP)_3$	$16,49 \pm 0,05$	$-4,43 \bar{\pm} 0,07$
	HPMAP	$Am(PMAP)_3$	$12,23 \pm 0,06$	$-5,22 \bar{\pm} 0,02$
Ac^{3+}	HPMBP	$Ac(PMBP)_3$	$11,58 \pm 0,03$	$-8,79 \bar{\pm} 0,04$
	HPMAP	$Ac(PMAP)_3$	$6,65 \pm 0,02$	$-10,99 \bar{\pm} 0,02$

Tabelle 13: Berechnete Summenstabilitätskonstanten $\log \beta_n$ und Extraktionskonstanten $\log K_{ex}$ der untersuchten Chelate vier- und sechswertiger Actinidenionen mit HPMBP und HPMAP ($\mu = 0,1$ bzw. $\mu = 1,0$; $T = 25^\circ C$; $0,1M$ Chelatbildner/ $CHCl_3$)

Metall- ion	Chelat- bildner	Chelat	Ionen- stärke	n	$\log \beta_n$	$\log K_{ex}$
Th^{4+}	HPMBP	$Th(PMBP)_4$	1,0	4	$(32,76 \pm 0,24)$	$(3,63 \pm 0,27)^+)$
UO_2^{2+}	HPMBP	$UO_2(PMBP)_2$	0,1	2	$12,85 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,03$
UO_2^{2+}	HPMAP	$UO_2(PMAP)_2$	0,1	2	$10,90 \pm 0,09$	$-0,18 \bar{\pm} 0,03$
UO_2^{2+}	HPMBP	$UO_2(PMBP)_2$	1,0	2	$13,57 \pm 0,14$	$0,63 \pm 0,11$
UO_2^{2+}	HPMAP	$UO_2(PMAP)_2$	1,0	2	$11,13 \pm 0,04$	$0,02 \pm 0,04$

+)) mit Einschränkungen, siehe Abschnitt 4.2.1.2.

4.3.2. Bestimmung der Summen- und der sukzessiven Stabilitätskonstanten nach einer grafischen Methode

Die Grundlagen dieses Verfahrens sind in Abschnitt 2.8.2.2. aufgeführt.

Tabelle 14: Nach der "limiting value"-Methode bestimmte Summenstabilitätskonstanten von Am^{3+} , Cm^{3+} und Cf^{3+} -Chelaten und Vergleich mit den berechneten Werten

Metall- ion	Chelat- bildner	$\log \beta_3$ "limiting value"	$\log \beta_3$ rechnerisch
Am^{3+}	HPMBP	16,4	$16,49 \pm 0,05$
	HPMAP	12,9	$12,23 \pm 0,06$
Cm^{3+}	HPMBP	16,7	$16,81 \pm 0,04$
	HPMAP	12,9	$12,82 \pm 0,08$
Cf^{3+}	HPMBP	17,8	$17,78 \pm 0,12$
	HPMAP	13,6	$13,48 \pm 0,10$

Wie aus Tabelle 14 hervorgeht, geben die nach der "limiting value"-Methode erhaltenen Werte zwar die richtige Größenordnung der Stabilitätskonstanten wieder, sind aber nicht sehr genau und außerdem mit einem schwer erfaßbaren prinzipiellen Fehler durch das grafische Verfahren behaftet (siehe Abschnitt 4.1.). Auf die grafische Ermittlung der Summenstabilitätskonstanten bei den übrigen Systemen wurde daher verzichtet.

In Tabelle 15 sind die grafisch ermittelten sukzessiven und Summenstabilitätskonstanten bei der Extraktion von Cm^{3+} und Cf^{3+} mit 0,1M HPMAP aufgeführt.

Tabelle 15: Grafisch ermittelte sukzessive und Summenstabilitätskonstanten bei der Extraktion von Cm^{3+} und Cf^{3+} mit 0,1M HPMAP

Metallion	sukzessive Stabilitätskonstante	Summen- Stabilitätskonstante
Cm^{3+}	$\log K_1 = 4,7$	$\log \beta_1 = 4,7$
	$\log K_2 = 4,3$	$\log \beta_2 = 9,0$
	$\log K_3 = 3,9$	$\log \beta_3 = 12,9$
Cf^{3+}	$\log K_1 = 5,3$	$\log \beta_1 = 5,3$
	$\log K_2 = 4,3$	$\log \beta_2 = 9,6$
	$\log K_3 = 4,0$	$\log \beta_3 = 13,6$

Anhand dieser Werte kann jedoch allgemein festgestellt werden, daß die Bildungstendenz beim 1:1-Chelat am stärksten ist, und daß bei der Anlagerung weiterer Chelatbildner-Moleküle diese Tendenz abnimmt. Die Genauigkeit dieser Zahlenwerte ist unbefriedigend, so daß keine quantitativen Aussagen aus ihnen abzuleiten sind. Das Verfahren wird auf die anderen untersuchten Systeme daher nicht angewendet.

4.3.3. Vergleich und Auswertung der Stabilitätskonstanten

Wie aus Tabelle 11 zu erkennen ist, überstreichen die Stabilitätskonstanten der Chelate des Am^{3+} mit 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolon-5 rund zehn Größenordnungen. Die mit Abstand stabilsten Chelate bildet das HPMBP, das neben einem relativ niedrigen pK-Wert den in der Reihe der untersuchten 1,3-Diketone höchsten Verteilungskoeffizienten zwischen organischer und wäßriger Phase aufweist. Alle anderen untersuchten Verbindungen haben zwar niedrigere pK-Werte, vor allem jedoch deutlich niedrigere Verteilungskoeffizienten, wodurch die Extraktion der gebildeten Chelate in die organische Phase gegenüber HPMBP verschlechtert wird.

Tabelle 12 zeigt die erwartete Reihenfolge der Chelatstabilität bei den dreiwertigen Actinidenionen. Die Ac^{3+} -Chelate sind die schwächsten, zum Cf hin nimmt die Stabilität deutlich zu. Die nahe beieinander liegenden Werte bei Am und Cm erklären sich aus der geringen Differenz der Ionenradien der beiden Elemente. In der Tabelle 13 ist vor allem die Zunahme der Stabilitätskonstanten mit wachsender Ionenstärke bemerkenswert. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ausführungen in Abschnitt 4.2.1.2..

4.4. Bewertung der untersuchten Chelatbildner für Extraktionsverfahren

Wenn man die in den Abbildungen 20, 21 und 22, sowie in den Tabellen 11, 12 und 13 dargestellten Ergebnisse unter dem Gesichtspunkt vergleicht, einen oder mehrere Chelatbildner für die praktische Anwendung, etwa für die Abtrennung von Transuranelementen aus bestrahlten Kernbrennstoffen, zu finden, so kann man folgende Schlüsse ziehen:

Vor allem zwei der untersuchten Chelatbildner erscheinen geeignet, und zwar

- a) HPMBP, das in dieser Reihe mit deutlichem Vorsprung die stabilsten Chelate bildet, weil der Verteilungskoeffizient dieser Verbindung zwischen organischer und wäßriger Phase verhältnismäßig hoch und der pK-Wert verhältnismäßig niedrig ist. Das letztere bedeutet, daß schon bei relativ niedrigen pH-Werten eine Extraktion zu beobachten ist. HPMBP ist dem viel zitierten und auch praktisch angewendeten Thenoyltrifluoraceton (HTTA) überlegen, sowohl was die Stabilität der Chelate als auch was die $pH_{1/2}$ -Werte betrifft. Einen Vergleich zeigt Tabelle 16. Ein weiterer Vorteil des HPMBP liegt in der sehr einfachen Darstellung aus käuflichen Chemikalien. Tatsächlich bereitet die Synthese von HPMBP die geringsten Schwierigkeiten von allen besprochenen analogen Verbindungen, die Reinigung durch Umkristallisieren - falls erforderlich - führt zu einem sehr reinen Produkt.

- b) HPMTFP, das zwar keine besonders stabilen Chelate bildet, mit dem aber schon aus recht sauren Lösungen extrahiert werden kann. Die entsprechenden Werte gehen aus Tabelle 16 hervor. HPMTFP ist in der Darstellung etwas schwieriger und vor allem teurer, könnte aber dort gute Dienste leisten, wo in verhältnismäßig sauren Lösungen gearbeitet werden muß, um störende Einflüsse zu eliminieren (Hydrolyse u.ä.).

Tabelle 16: Vergleich der Extraktionsdaten bei der Extraktion von Am^{3+} mit einigen 1,3-Diketonen

Chelatbildner	Chelat	$\text{pH}_{1/2}$ -Wert	Stabilitätskonstante $\log \beta_3$ ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)
HPMBP	$\text{Am}(\text{PMBP})_3$	3,19	$16,49 \pm 0,05$
HPMTFP	$\text{Am}(\text{PMTFP})_3$	1,94	$9,70 \pm 0,03$
HTTA	$\text{Am}(\text{TTA})_3$	3,35	$13,20 \pm 0,15$ (48)

Die drei übrigen untersuchten Chelatbildner werden wohl kaum praktisches Interesse erregen, da ihre Eigenschaften deutlich gegenüber denen der oben angeführten Verbindungen zurückstehen und die Darstellung auch keine Vorteile aufweist. Allenfalls könnte HPMPA billiger darzustellen sein; es ist aber bei der Extraktion dem HPMBP unterlegen.

Vor einer möglichen Anwendung in größerem als Tracer-Maßstab muß allerdings die Strahlenstabilität der untersuchten Verbindungen geprüft werden, um festzustellen, ob die Fähigkeit zur Chelatbildung auch unter dem Einfluß größerer α -, β - oder γ -Strahlungsdichten erhalten bleibt.

In jüngster Zeit veröffentlichte eine russische Forschergruppe ein Verfahren zur Abtrennung von Transplutoniumelementen aus bestrahlten Targets (77a), bei denen $\text{Am}(\text{VI})$ mit 0,05M HPMBP und 0,025M TOPO in Cyclohexan aus 0,1M HNO_3 ex-

trahiert und damit von Cm(III) getrennt werden kann. Nähere Einzelheiten wurden jedoch noch nicht mitgeteilt.

4.5. Synergistische Effekte bei der Extraktion von Am^{3+} mit HPMBP in Gegenwart verschiedener Adduktbildner

In Abschnitt 2.7. werden die theoretischen Grundlagen für die synergistischen Extraktionen geschildert. Abschnitt 2.6.3. erläutert die Ermittlung der Zusammensetzung der Adduktchelate; auf die Bestimmung der Adduktstabilitätskonstanten wird in Abschnitt 2.8.3. eingegangen.

4.5.1. Extraktion mit Methyl-isobutyl-keton (MIBK, Hexon)

Fügt man der 0,1M Lösung von HPMBP in CHCl_3 definierte wachsende Mengen von MIBK zu und extrahiert das Americium bei immer dem selben pH-Wert von 2,4, so ergibt sich eine Kurve mit dem Grenzwert der Steigung $N = 2$, wenn man die $\log q$ -Werte über dem Logarithmus der Adduktbildnerkonzentration aufträgt. Daraus kann man laut Abschnitt 2.6.3. die Bildung eines Adduktchelates der maximalen Zusammensetzung $\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot 2 \text{MIBK}$ ableiten.

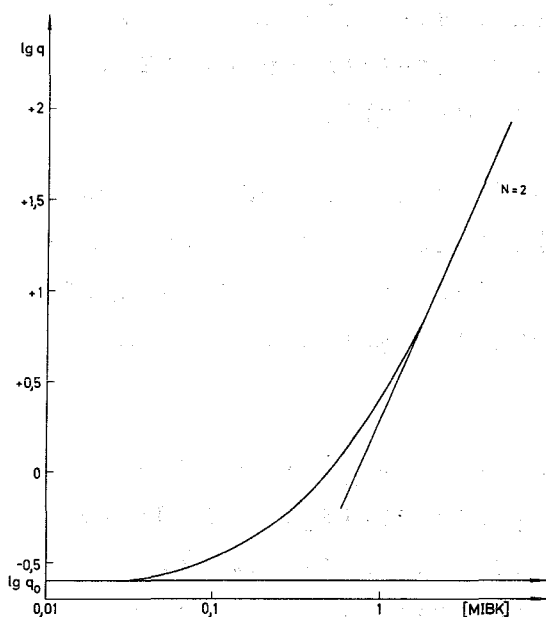


Abbildung 23:

Synergistischer Effekt im System $\text{Am}^{3+}/0,1\text{M HPMBP}/\text{CHCl}_3\text{-MIBK}$ ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,4$)

Diese Technik ist auch bei der synergistischen Extraktion mit den anderen Adduktbildnern die gleiche. Sie wird deshalb nicht bei jedem System eigens erläutert.

Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.8.3. ergeben sich folgende Adduktstabilitätskonstanten:

Tabelle 17: Adduktstabilitätskonstanten von $\text{Am}(\text{PMBP})_3$ mit MIBK

Adduktchelate	Stabilitätskonstante
$\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot \text{MIBK}$	$\log \beta_1' = 0,59$
$\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot 2 \text{ MIBK}$	$\log \beta_2' = 0,96$

4.5.2. Synergistische Wirksamkeit einiger phosphorhaltiger Adduktbildner

Im System $\text{Am}^{3+}/0,1\text{M HPMBP}/\text{CHCl}_3$ ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,4$) wurde das Extraktionsverhalten von fünf weiteren Adduktbildnern untersucht. Dabei handelte es sich sämtlich um Phosphorverbindungen, die sich allerdings in ihrer Molekülstruktur teilweise stark unterschieden. Es wurde versucht, zwischen Molekülbau und Extraktionsverhalten Zusammenhänge aufzufinden.

4.5.2.1. Vergleich der Extraktionen von $\text{Am}(\text{PMBP})_3$ in Gegenwart von Tri-n-butyl-phosphat (TBP) und Tributylphosphinoxid (TBPO)

Bei der Extraktion mit TBP (Abb. 24) ergibt sich die maximale Steigung $N = 2$, es werden also die erwarteten Adduktchelate $\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot \text{TBP}$ und $\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot 2 \text{ TBP}$ extrahiert. Nicht den Erwartungen entspricht hier das TBPO (Abb. 25). Es wird nämlich nur ein 1:1-Chelat $\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot \text{TBPO}$ gebildet. Außerdem läßt sich bei diesem System ein antagonistischer Effekt feststellen.

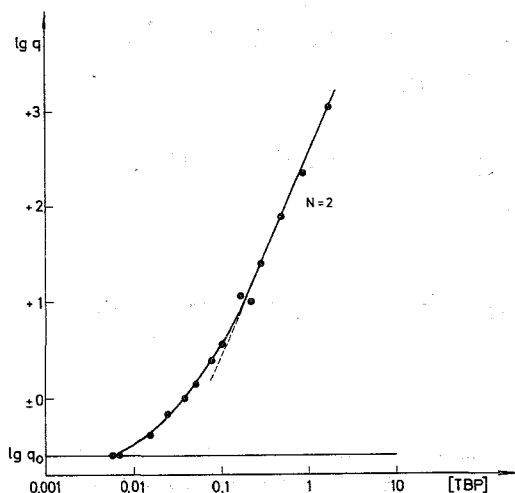


Abbildung 24:

Synergistischer Effekt bei der Extraktion mit Tributylphosphat im System $\text{Am}^{3+}/0,1\text{M}$ HPMBP/ CHCl_3 ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,4$)

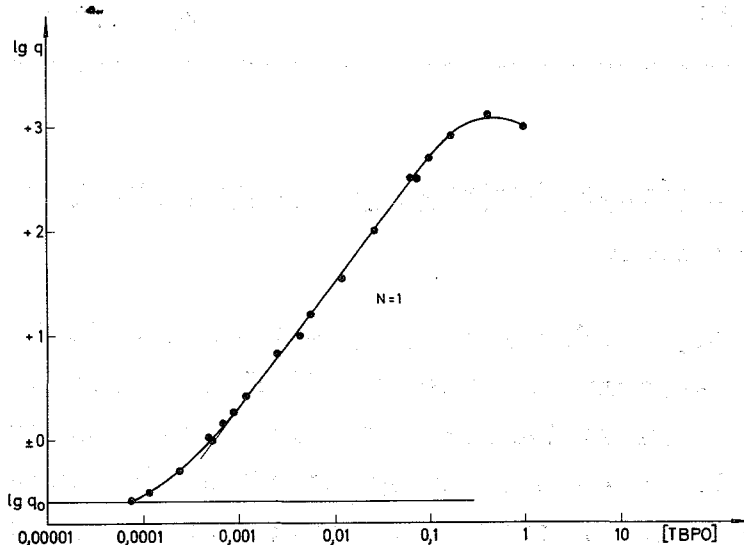


Abbildung 25: Synergistischer Effekt bei der Extraktion in Gegenwart von Tributylphosphinoxid (TBPO) im System $\text{Am}^{3+}/0,1\text{M}$ HPMBP/ CHCl_3 ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,4$)

Es fällt auf, daß die synergistische Wirkung des TBPO schon bei einer um eine Größenordnung niedrigeren Konzentration als beim TBP einsetzt. Offenbar ist die Donorwirkung des Phosphinoxids durch die Hyperkonjugation der σ -Elektronen der Alkylgruppen mit den π -Systemen der P=O-Bindung bzw. den freien π -Orbitalen des Sauerstoffes deutlich stärker als die des Phosphorsäureesters. Dadurch vermag das Phosphin-

oxid schon in sehr geringer Konzentration ein Wassermolekül aus dem Chelat zu verdrängen. Allerdings bleibt es bei der Verdrängung eines Moleküls, und die Stabilität des Adduktchelates ist relativ gering. Umgekehrt kann der Phosphorsäureester beide H_2O -Moleküle ersetzen, dies aber erst bei höheren Konzentrationen. Die gebildeten Adduktchelate sind stabiler als beim TBPO. Sicherlich besitzt der Ester eine höhere Polarität als das Phosphinoxid, was die Anlagerung erleichtert. Dafür ist die Donorwirkung beim Phosphinoxid höher. Die Konkurrenz zwischen Polarität und Donorwirkung liefert dieses einigermaßen überraschende Ergebnis. Die ermittelten Adduktstabilitätskonstanten zeigt Tabelle 18.

Tabelle 18: Minimale synergistische Konzentration und Adduktstabilitätskonstanten vom $Am(PMBP)_3 \cdot nL$ mit TBP und TBPO

Adduktbildner	minimale synergistische Konzentration	$\log B_1'$	$\log B_2'$
TBP	$6,7 \cdot 10^{-3} M$	0,77	2,0
TBPO	$7,5 \cdot 10^{-4} M$	0,22	---

4.5.2.2. Vergleich der Extraktionen von $Am(PMBP)_3$ mit Tributylphosphinoxid (TBPO), Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Triphenylphosphinoxid (TPPO)

Bei der Extraktion mit diesen drei Verbindungen (Abb. 25, 26, 27, 28), die alle der Stoffklasse der Phosphinoxide angehören, können die aufgrund der gemeinsamen Strukturmerkmale zu erwartenden Ähnlichkeiten gefunden werden: Im wesentlichen bilden sich 1:1-Adduktchelate; bei TOPO und TPPO zeigt die Kurve kurz vor dem Auftreten des Antagonismus in einem schmalen Bereich noch die Steigung $N = 2$, was auf 1:2-Adduktchelate hinweist.

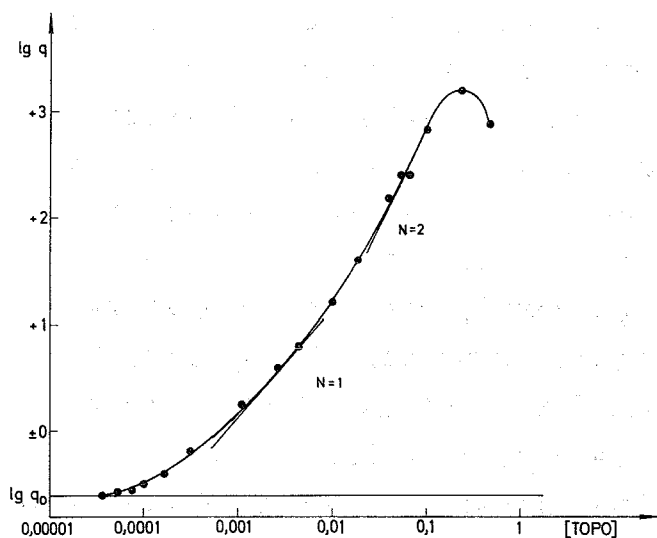


Abbildung 26:

Synergistischer Effekt bei der Extraktion in Gegenwart von Trioctylphosphinoxid (TOPO) im System $\text{Am}^{3+}/0,1\text{M HPMBP}/\text{CHCl}_3$ ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,4$)

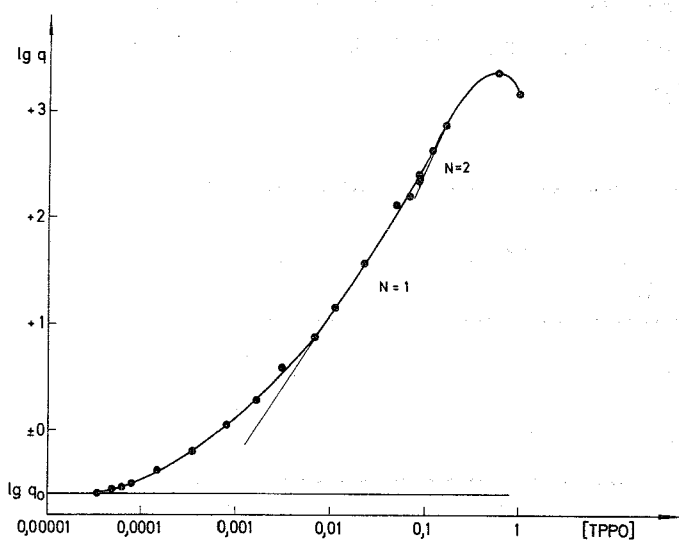


Abbildung 27:

Synergistischer Effekt bei der Extraktion in Gegenwart von Triphenylphosphinoxid (TPPO) im System $\text{Am}^{3+}/0,1\text{M HPMBP}/\text{CHCl}_3$ ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,4$)

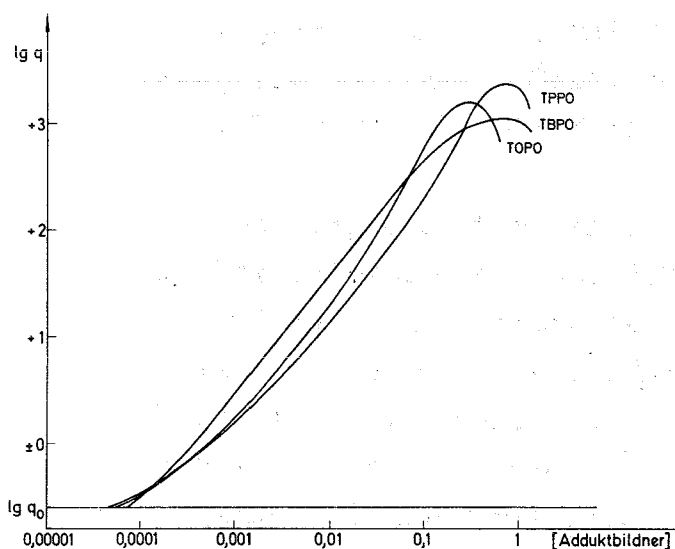


Abbildung 28:

Vergleich der synergistischen Extraktionen in Gegenwart von TBPO, TOPO und TPPO im System $\text{Am}^{3+}/0,1\text{M HPMBP}/\text{CHCl}_3$ ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,4$)

Bei allen drei Phosphinoxiden ist deutlich ein antagonistischer Effekt zu beobachten, d.h. ein Absinken des log q-Wertes mit steigender Adduktbildnerkonzentration. Auch das erklärt sich aus der chemischen Ähnlichkeit dieser Verbindungen.

Wenn man die Adduktstabilitätskonstanten der drei Phosphinoxide vergleicht, was in Tabelle 19 geschieht, so lautet die Reihenfolge TOPO > TPPO > TBPO. In dieser Reihenfolge nimmt auch die Donorwirkung ab, denn die Hyperkonjugation ist beim TBPO schwächer als beim TOPO, und das mesomeriestabilisierte aromatische π -System des TPPO wird nicht in dem Maße an einer derartigen "Elektronenwanderung" teilnehmen.

Auch die minimalen synergistischen Konzentrationen zeigen diese Reihenfolge an.

Tabelle 19: Minimale synergistische Konzentrationen und Adduktstabilitätskonstanten von $\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot n\text{L}$ mit TOPO, TPPO und TBPO

Adduktbildner	minimale synergistische Konzentration	$\log B_1'$	$\log B_2'$
TOPO	$3,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$	0,9	7,6 +)
TPPO	$5,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$	0,88	15 +)
TBPO	$7,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$	0,22	---

+) Diese Zahlenwerte sind sehr ungenau. Die Steigung $N = 2$ ist bei beiden Systemen nur in einem kleinen Bereich festzustellen. Dies verringert die Ablesegenauigkeit sehr stark.

4.5.2.3. Vergleich der Extraktionen von $\text{Am}(\text{PMBP})_3$ mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Trioctylphosphinsulfid (TOPS)

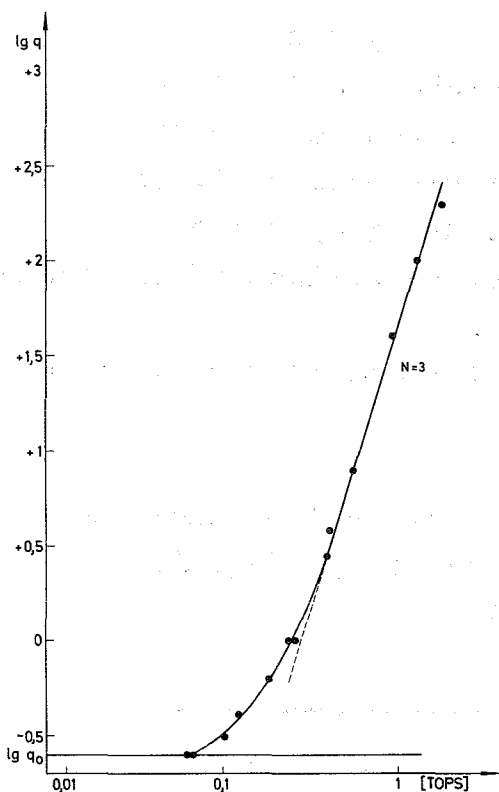


Abbildung 29:

Synergistischer Effekt bei der Extraktion in Gegenwart von Trioctylphosphinsulfid (TOPS) im System $\text{Am}^{3+}/0,1\text{M HPMBP}/\text{CHCl}_3$ ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,4$)

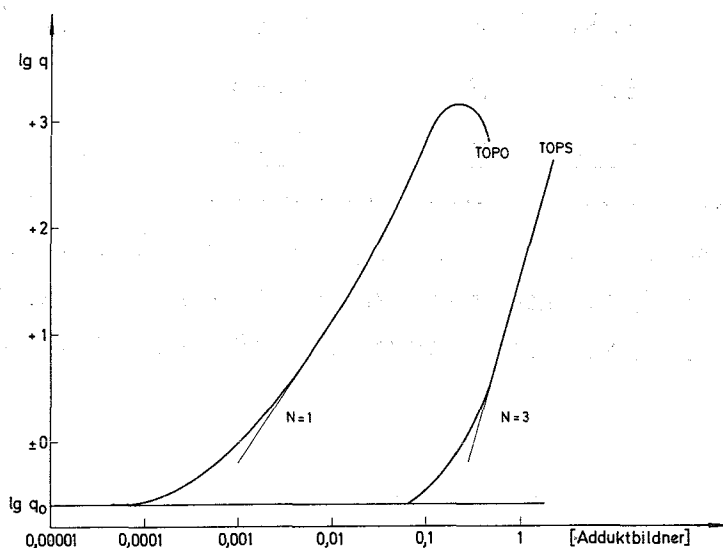


Abbildung 30: Vergleich der synergistischen Extraktion in Gegenwart von TOPO und TOPS im System $\text{Am}^{3+}/0,1\text{M HPMBP}/\text{CHCl}_3$ ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,4$)

Die synergistische Extraktion mit TOPO wurde bereits im vorangegangenen Abschnitt besprochen. Einen bemerkenswerten Unterschied zu dieser zeigt die Extraktionskurve in Abbildung 30, in der die synergistische Extraktion mit TOPS dargestellt ist. Einerseits beginnt die synergistische Wirksamkeit des TOPS erst bei viel höheren Konzentrationen, während schon geringste Mengen TOPO diesen Effekt zeigen, andererseits weist die Steigung $N = 3$ auf Adduktchelate der Zusammensetzung $\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot 3\text{TOPS}$ hin.

Eigentlich müßte man beim Übergang vom Sauerstoff zum Schwefel eine steigende Donorwirkung erwarten, da die formalen Ionenradien vom O^{2-} -Ion (1,40 Å) zum S^{2-} -Ion (1,84 Å) zunehmen (78) und damit die Bindung der freien Elektronenpaare lockerer wird. Sicherlich ist auf diese Weise die Steigung $N = 3$ erklärlich. Für die erst bei recht hohen Adduktbildnerkonzentrationen einsetzende synergistische Wirksamkeit muß aber ein anderer Effekt verantwortlich gemacht werden:

In Abschnitt 1.3. wurde erwähnt, daß man die Actiniden - in diesem Falle das $\text{Am}(\text{III})$ - zu den "harten" Komplexbildnern rechnet. Die stabilsten Komplexe bilden sich nun, wenn zwei "harte" Partner zusammentreffen. Die Kombinationen "hart"- "weich", "weich"- "hart" und "weich"- "weich" ergeben Komplexe geringerer Stabilität. Da das TOPS aber wesentlich "weicher" ist als das TOPO, bildet es bedeutend schwächere Adduktchelate als dieses, und dies erst bei deutlich höherer Konzentration. Das geht auch aus Tabelle 20 hervor:

Tabelle 20: Minimale synergistische Konzentrationen und Adduktstabilitätskonstanten von $\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot n\text{L}$ mit TOPO und TOPS

Adduktbildner	minimale synergistische Konzentration	$\log B_1'$	$\log B_2'$
TOPO	$3,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$	0,9	7,6
TOPS	$6,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$	-1,35	-1,0

Die Abbildung 31 bietet noch einmal eine Gesamtübersicht über alle in diesem Kapitel besprochenen synergistischen Extraktionen.

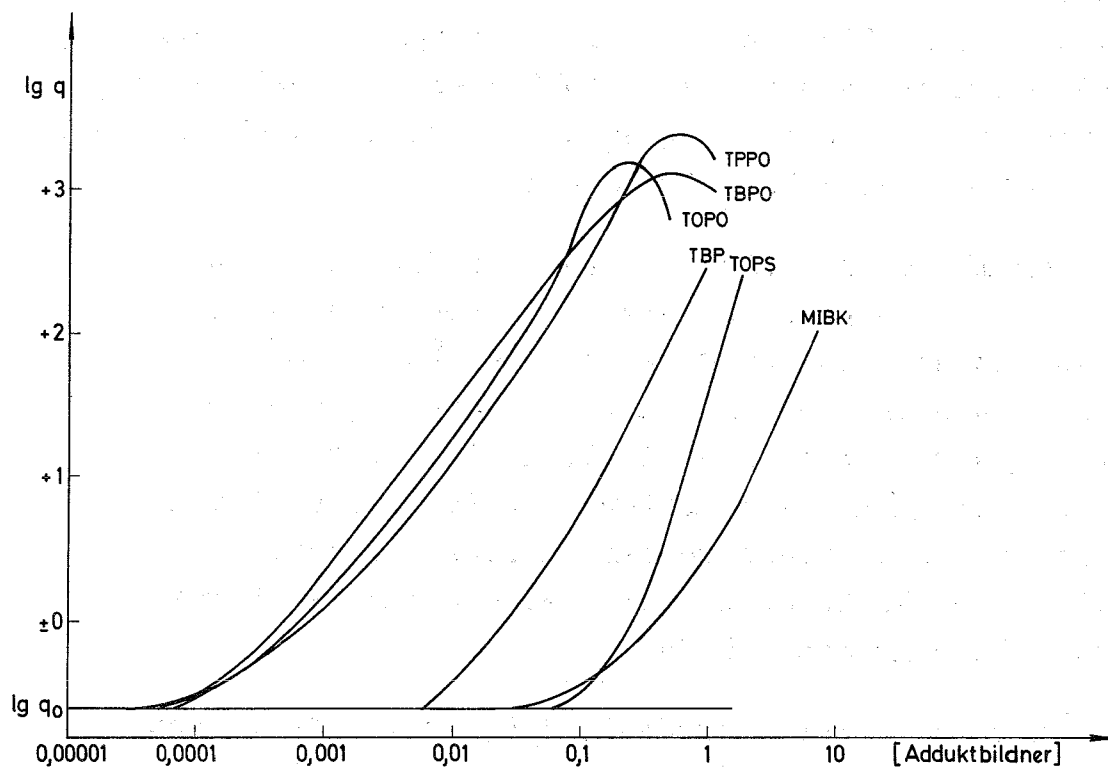


Abbildung 31: Übersicht über die synergistischen Extraktionen mit TOPO, TPPO, TBPO, TBP, MIBK und TOPS im System $\text{Am}^{3+}/0,1\text{M HPMBP}/\text{CHCl}_3$ ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,4$)

4.6. Spektralfotometrische Untersuchungen

4.6.1. Chelatbildung des fünfwertigen Neptuniums mit HPMAP

Mit steigendem pH-Wert nimmt die Extinktion der scharfen Absorptionsbande des hydratisierten NpO_2^+ bei 9805-9810 Å deutlich ab. Es erscheint bei 9875 Å eine Absorptionsbande, auf deren langwelliger Flanke beim Übereinanderzeichnen aller Spektren noch eine Schulter zu erkennen ist (Abb. 32).

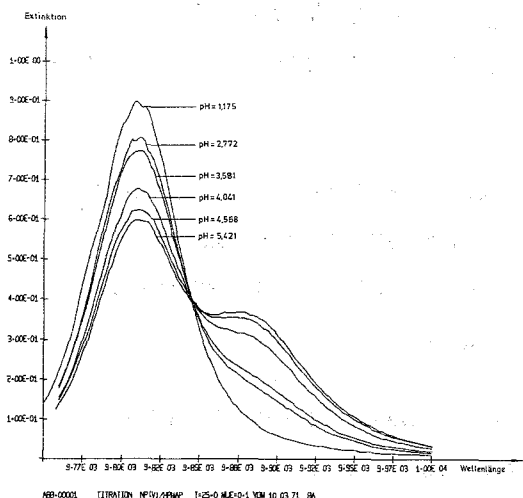


Abbildung 32:

Absorptionsspektrum von NpO_2^+ in Gegenwart von HPMAP als Funktion des pH-Werts.
 $([\text{HPMAP}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l};$
 $[\text{Np(V)}] = 4,546 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l};$
 $T = 25^\circ\text{C};$ Schichtdicke =
 $50,0 \text{ mm})$

Aus den erhaltenen zwei isosbestischen Punkten, die allerdings in der Praxis nicht scharf zu sehen sind, sowie aus den gelungenen Versuchen, Werte für 1:1- und 1:2-Chelate zu berechnen, kann geschlossen werden, daß beide Chelate auftreten. Die berechneten Stabilitätskonstanten zeigt Tabelle 21.

Tabelle 21: Berechnete Stabilitätskonstanten der NpO_2^+ -Chelate mit HPMAP ($\mu = 0,1; T = 25^\circ\text{C}$)

Spezies	Stabilitätskonstante
$\text{NpO}_2(\text{PMAP})$	$\log B_1 = 2,42 \pm 0,08$
$\text{NpO}_2(\text{PMAP})_2^-$	$\log B_2 = 4,69 \pm 0,82$

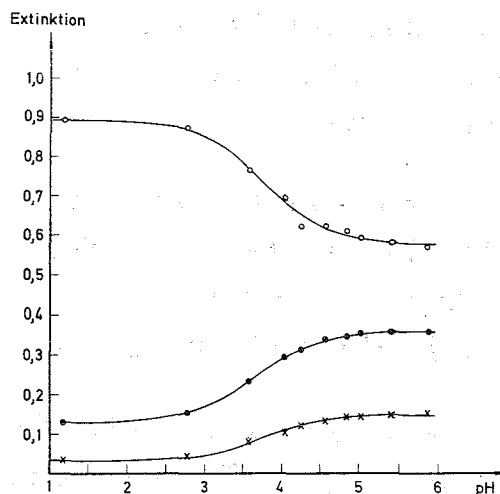


Abbildung 33:

Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Extinktionswerten der Np(V) -HPMAP-Chelate. Ausgezogene Kurve: berechnete Extinktion, o = gemessene Extinktion

Die Berechnung erfolgte auf der IBM 360/65 des Kernforschungszentrums mit dem Programm PHOTO 4 (77) in der Version KOMPLEX 1. Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus der ausgedruckten Liste.

Wie aus den oben aufgeführten Werten zu ersehen ist, lassen sich für beide Chelate Stabilitätskonstanten errechnen. Allerdings ist der Wert beim 1:2-Chelat nicht sehr genau, wie die große Fehlerbreite erkennen läßt.

Insgesamt zeigt sich, daß, wie erwartet, die Stabilitätskonstanten für Np(V) etwa halb so groß sind wie die entsprechenden Werte bei U(VI).

Auch mit den anderen Chelatbildnern wurde versucht, auf dem Weg über spektralfotometrische Messungen die Stabilitätskonstanten der entsprechenden Np(V)-Chelate zu ermitteln. Leider mußten die Versuche in allen Fällen abgebrochen werden, da sich entweder - wie bei HPMBP - infolge der zu geringen Wasserlöslichkeit keine genügende Chelatbildnerkonzentration erreichen ließ oder - wie im Falle des HPMTFP - zwar die Konzentration genügend groß, die Chelatbildung aber gar nicht zu erkennen war. Das ist nicht verwunderlich, wenn man - wie aus Tabelle 11 zu entnehmen ist - berücksichtigt, daß die Stabilitätskonstanten der HPMTFP-Chelate um mehrere Größenordnungen kleiner sind als die der HPMAP-Chelate.

4.6.2. Chelatbildung des dreiwertigen Americiums mit HPMAP

Abbildung 34 zeigt, daß bei höheren pH-Werten die Extinktion der Absorptionsbande des freien Am^{3+} abnimmt, und daß sich bei höheren Wellenlängen neue Absorptionsmaxima andeuten. Die spektralfotometrische Titration läßt sich in dem vorliegenden Fall nicht zu Ende führen. Ab einem pH-Wert von etwa 3 fängt die Lösung nämlich an, trübe zu werden, was weitere optische Messungen verhindert. Offenbar ist Hydrolyse eingetreten. Mit den wenigen Meßwerten, die in diesem kleinen pH-Bereich vorlagen, konnten auch mit dem Programm KOMPLEX 1 keine Stabilitätskonstanten errechnet werden.

Auf die Gründe dieses Fehlschlages wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

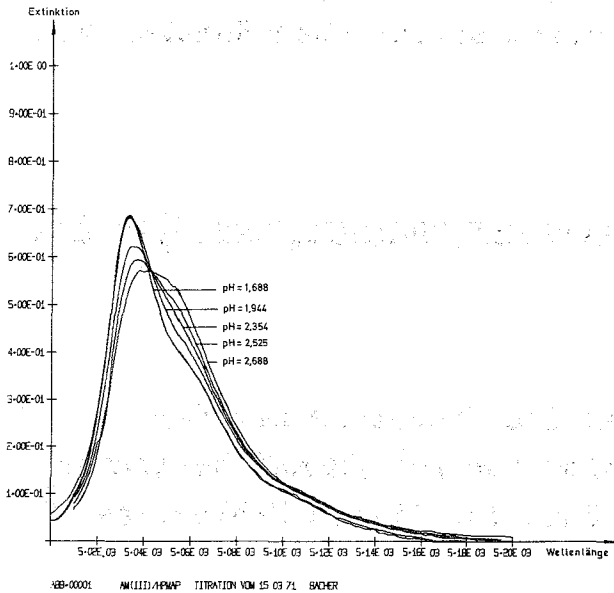


Abbildung 34:

Absorptionsspektrum von Am^{3+} in Gegenwart von HPMAP als Funktion des pH-Werts ($[\text{HPMAP}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$; $[\text{Am(III)}] = 3,65 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$; $T = 25^\circ\text{C}$; Schichtdicke = 50,0 mm)

Um zu zeigen, wie eine spektralfotometrische Titration in ihrer grafischen Darstellung aussehen kann, wurde eine Abbildung aus der Arbeit von Eberle (2) übernommen.

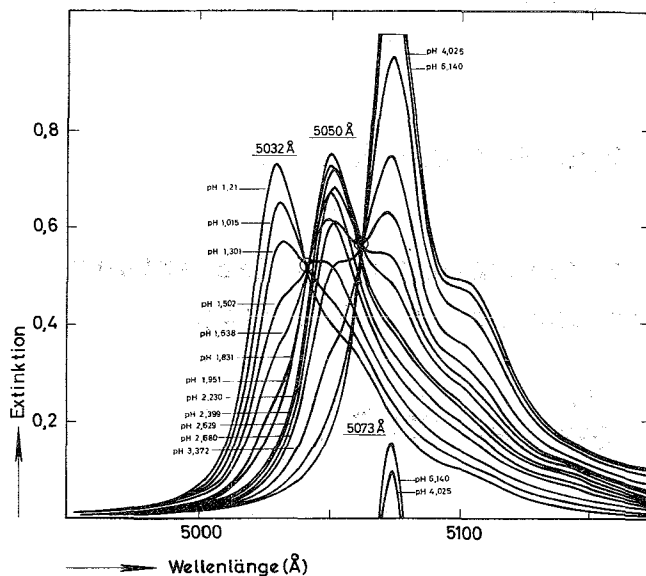


Abbildung 35:

Absorptionsspektrum im System $\text{Am(III)}/\text{Nitrilotriessigsäure}/\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Am(III)}] = 0,0017 \text{ Mol/l}$; $[\text{H}_3\text{NTE}] = 0,01 \text{ Mol/l}$) (nach (2))

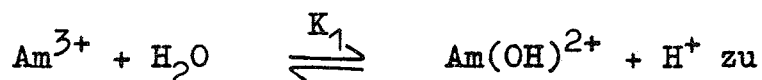
Deutlich sind in dieser Abbildung außer dem Peak des Am^{3+} noch drei weitere Absorptionsbanden zu erkennen, die den sukzessiv gebildeten 1:1-, 1:2- und 1:3-Chelaten zugeordnet werden können. Auf der langwelligen Flanke des Peaks des 1:3-Komplexes ist sogar noch ein weiteres Absorptionsmaximum zu vermuten, das für einen anionischen Komplex vom Typ $\text{Am}(\text{L}_4)^-$ spricht

4.7. Vergleichende Untersuchung der angewendeten Methoden

4.7.1. Spektrofotometrie

Im Abschnitt 4.6.2. wurde über den Mißerfolg bei der spektrofotometrischen Titration von Am^{3+} /HPMAP berichtet. Hier soll nun kurz auf die Gründe für diesen Fehlschlag eingegangen werden.

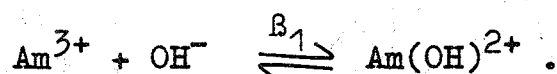
Désiré, Hussonois und Guillaumont (80) untersuchten die Hydrolyse verschiedener dreiwertiger Actinidenionen und bestimmten deren Hydrolysenkonstanten. So ergab sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$K_1 = \frac{[\text{Am}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Am}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]} = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

bzw. $K_1' = \frac{[\text{Am}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Am}^{3+}]} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} .$

Will man hieraus die "Stabilitätskonstante" B_1 des $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$ berechnen, so ist dies möglich anhand der Gleichung



Hieraus ergibt sich:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Am}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Am}^{3+}][\text{OH}^-]}$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß die beiden Konstanten über das Ionenprodukt des Wassers K_W zusammenhängen, und zwar ist

$$\beta_1 = \frac{K_1}{K_W} = 6,6 \cdot 10^7 \text{ Mol/l}$$

und damit

$$\log \beta_1 = 7,82 .$$

Hier wurde also die Hydrolyse als ein Spezialfall der Komplexbildung des Am^{3+} -Ions, und zwar mit dem OH^- -Ion als Liganden, aufgefaßt, und die Stabilitätskonstante des 1:1-Komplexes wurde berechnet.

Um nun die Komplexbildung des Am^{3+} mit OH^- einerseits und mit HPMAP andererseits vergleichen zu können, muß die erste Stabilitätskonstante β_1 des $\text{Am}(\text{PMAP})^{2+}$ -Chelates bekannt sein. Analog Abschnitt 4.3.2., Tabelle 15 läßt sich diese zu $\log \beta_1 = 4,5$ abschätzen.

Vergleicht man die Werte für die erste Stufe der Komplexbildung des Am^{3+} mit OH^- -Ionen und mit HPMAP:

$$\text{OH}^-: \quad \log \beta_1 = 7,82$$

$$\text{HPMAP}: \quad \log \beta_1 = 4,5 ,$$

so sieht man sofort, daß der $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$ -Komplex beträchtlich stabiler ist als das $\text{Am}(\text{PMAP})^{2+}$ -Chelat.

Bei der Untersuchung der Chelatbildung des Am^{3+} mit HPMAP in wäßriger Lösung wird sich also bevorzugt der $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$ -Komplex bilden, d.h. die Hydrolyse hat Vorrang vor der Chelatbildung. Auch bei einigen anderen Chelatbildnern ist das der

Grund für das Versagen der Versuche zur spektralfotometrischen Bestimmung von Stabilitätskonstanten (81).

Dieser Fall läßt sich ohne Schwierigkeiten verallgemeinern. Generell ist aus dem Gesagten zu folgern, daß nur dann die Chelatbildung bevorzugt ist, wenn die Stabilitätskonstante des Metallchelates größer ist als die entsprechende Stabilitätskonstante des Hydrolyseproduktes. C. Keller bringt in seinem Buch (82) eine Liste der β_1 -Werte von Am^{3+} -Komplexen mit einer Reihe von organischen Verbindungen. In jedem Fall ist dabei die erste Stabilitätskonstante des Am^{3+} -Komplexes deutlich höher als die erste Stabilitätskonstante des Am^{3+} -Hydroxids.

4.7.2. Ionenaustausch

Auch über Ionenaustauschmessungen wurde versucht, zu den Stabilitätskonstanten der untersuchten Chelate zu gelangen. Allerdings war der Erfolg noch geringer als bei der spektralfotometrischen Methode. Bei der grafischen Darstellung der Meßwerte streuten die Punkte derart, daß eine Änderung des Verteilungskoeffizienten des Metalls als Funktion des pH-Werts nicht zu erkennen war. Damit konnte auch keine Chelatbildung definitiv festgestellt werden. Dies galt für Untersuchungen sowohl am dreiwertigen Americium wie auch am sechswertigen Uran. Da das gleiche negative Ergebnis aus einer anderen Untersuchung am hiesigen Institut mit 1,3-Diketonen ebenfalls resultierte (83), lag es nahe, die spezielle Struktur dieser Verbindungen für das Versagen der Versuche verantwortlich zu machen.

Die Vermutung, daß eine chemische Reaktion zwischen Chelatbildner und Ionenaustauscherharz eingetreten sei, wurde experimentell nachgeprüft. Sie konnte jedoch durch das Experiment nicht bestätigt werden.

Demzufolge muß auch hier angenommen werden, daß infolge der Hydrolyse keine Chelatbildung auftritt. Das läßt sich nach

den Erläuterungen im vorigen Abschnitt auch leicht verstehen. Das bedeutet, daß nicht nur auf spektralfotometrischem, sondern auch auf dem Wege über den Ionenaustausch keine Stabilitätskonstanten für die Chelatbildung der meisten Actinidenionen mit den untersuchten Pyrazolonderivaten zu ermitteln sind.

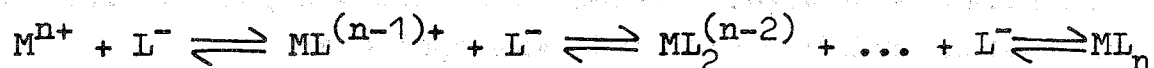
4.7.3. Extraktion

Aus den vorigen beiden Abschnitten geht hervor, daß bei Spektralfotometrie wie beim Ionenaustausch die Hydrolyse der Actinidenionen mit der Chelatbildung konkurriert, und zwar beim Am^{3+} so stark, daß mit den besprochenen Chelatbildnern keine Reaktion mehr stattfinden kann.

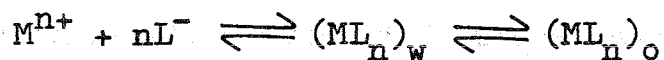
Die Frage liegt nahe, warum dann bei der Extraktion derartige Schwierigkeiten nicht auftreten, und warum die Bestimmung der Stabilitätskonstanten auf diesem Wege in allen Fällen möglich ist.

Dafür gibt es folgende Gründe:

Bei der Extraktion läßt sich die Reaktionsfolge so formulieren:



und



(siehe dazu auch Abschnitt 2.1. und 2.2.).

Im Gleichgewicht sind alle möglichen Komplexe, wenn auch zum Teil in sehr geringen Konzentrationen, vorhanden. Eine endliche Menge des Neutralkomplexes ML_n kann man also immer voraussetzen. Da aber bei der Extraktion ein Zweiphasensystem vorliegt, und da sich der Neutralkomplex bevorzugt in der organischen Phase löst, wird dieser in die organische Phase *e x t r a h i e r t* und damit aus dem Gleichgewicht entfernt. Somit bildet sich der Neutralkomplex laufend nach und liegt schließlich in der

organischen Phase in einer Konzentration vor, die es gestattet, seinen Verteilungskoeffizienten zu messen.

Ein möglicherweise auch oder bevorzugt gebildeter Hydroxokomplex ist in der organischen Phase nicht löslich. Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß die endgültige Einstellung des Gleichgewichts bei der Extraktion eine gewisse Zeit benötigt. Diese Zeit wird in Extremfällen zu etwa 20 min angegeben (48).

Unter Berücksichtigung aller besprochenen Untersuchungsmethoden kann man also sagen:

Bei den Komplexbildungsuntersuchungen in homogener Phase, wo alle denkbaren Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte in einer Lösung vorliegen, ist die Hydrolyse als Konkurrenzreaktion nicht zu vernachlässigen. Sie kann so stark wirksam werden, daß die Komplexbildung unterdrückt wird.

Ein Maß dafür ist die Differenz zwischen der Hydrolysenkonstante des Zentralions und der Stabilitätskonstante des vermuteten Komplexes.

Das gilt in dieser Arbeit für spektralfotometrische und Ionenaustauschverfahren, läßt sich aber auch auf andere Verfahren in homogener Phase, wie etwa die potentiometrische Titration nach Bjerrum (59), extrapolieren.

Bei Reaktionen in Mehrphasensystemen, wie etwa bei der Extraktion, wo eine organische und eine wäßrige Phase vorliegen, die sich nicht vermischen, kann eine elektroneutrale Verbindung mit stark lipophilem Charakter, wie es die 1:n-Chelate eines Metallions M^{n+} mit organischen Liganden sind, infolge der Löslichkeit in der organischen Phase in diese überführt und somit aus dem Gleichgewicht entfernt werden. In einem solchen Zweiphasensystem, wie es bei der Extraktion vorliegt, kann der Einfluß der Hydrolyse vernachlässigt werden, falls diese nicht zur Bildung des Hydroxids $M(OH)_n$ führt, das durch Ausfällung das Gleichgewicht verschieben würde.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Verwendete Chelatbildner, Adduktbildner und Lösungsmittel

5.1.1. Darstellung der Chelatbildner

Alle verwendeten Chelatbildner sind durch Acylierung von käuflichem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 zugänglich.

Dabei wurde bei den ersten Versuchen eine konventionelle Claisen-Kondensation des entsprechenden Esters mit dem Pyrazolon durchgeführt, katalysiert durch Natriumäthylat oder Natriumamid (84,85). Jensen (86) entwickelte eine Darstellungsmethode, wobei der Pyrazolon-Grundkörper mit dem entsprechenden Säurechlorid oder -anhydrid in Dioxan umgesetzt wird. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Pyridin dienen als säurebindende Mittel.

1-Phenyl-3-methyl-4-trichloracetyl-pyrazolon-5 (HPMTCP) wurde in dieser Arbeit erstmals synthetisiert, während alle anderen Verbindungen bereits aus der Literatur (86) bekannt waren.

Am Beispiel des HPMTCP soll die genaue Darstellungsvorschrift wiedergegeben werden.

5.1.1.1. Darstellung von 1-Phenyl-3-methyl-4-trichloracetyl-pyrazolon-5

30 g des käuflichen 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 werden in 200 ml Dioxan unter ständigen Rühren mittels eines Rührmotors und unter leichtem Erwärmen gelöst. In diese Lösung werden 24 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eingetragen. Man läßt die Suspension erkalten, stellt das Reaktionsgefäß in ein Eisbad und gibt tropfenweise 20 ml Trichloracetylchlorid zu. Es bildet sich der gelbliche Niederschlag des Calciumkomplexes des HPMTCP. Während des Zutropfens ist auf gute Kühlung zu achten, da sonst Nebenprodukte entstehen oder das Endprodukt als Öl anfällt.

Wenn alles Säurechlorid zugegeben ist, erhitzt man zum Sieden (Rückflußkühler!) und rührt die Mischung dann so lange, bis sie sich auf Raumtemperatur abgekühlt hat.

Man saugt den Niederschlag rasch ab und schlämmt ihn in Dioxan auf. Die Aufschlammung gießt man langsam unter Rühren in ca. 1 l 2N HCl, wobei mit Eis gekühlt wird. Die Salzsäure zerstört den Ca-Komplex, und das HPMTCP scheidet sich als flockiger, gelblich-weißer Niederschlag ab. Nach einigen Stunden Stehenlassen in der Kälte saugt man ab und trocknet an der Luft.

Beim Umkristallisieren aus n-Heptan erhält man die weiße Diketo-Verbindung, aus Methanol/Wasser (1:1, mit einer Spur HCl) die gelblich-weiße Enolverbindung.

5.1.1.2. Identitätsprüfung der hergestellten Chelatbildner

Soweit die Schmelzpunkte aus der Literatur (86) bekannt waren, konnten die synthetisierten Verbindungen anhand dieser Daten auf Reinheit bzw. Identität überprüft werden. Zusätzlich wurden noch Elementaranalysen durchgeführt, und zwar für HPMBP und HPMAP C-H-N-Analysen, für HPMCP und HPMTCP C-H-Cl-Analysen und für HPMTFP eine C-H-N-F-Analyse. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21a zusammengestellt.

5.1.2. Bestimmung des pK-Werts der Chelatbildner

Der jeweilige pK-Wert wurde durch Titrieren einer wäßrigen Chelatbildnerlösung ($\mu = 0,1$ bzw. $\mu = 1,0$) mit 0,1N NaOH ermittelt. Wegen der geringen Löslichkeit der Chelatbildner in Wasser konnten nur mit gesättigten Lösungen befriedigende Werte erhalten werden.

5.1.3. Bestimmung des Verteilungskoeffizienten λ der Chelatbildner zwischen Wasser und Chloroform

Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wurde jeweils eine definierte Menge Chelatbildner eingewogen und in Chloroform gelöst. Diese Lösung wurde 24 Stunden lang mit

Tabelle 21a: Analysendaten der synthetisierten Chelatbildner

Chelat- bildner	%C		%H		%N		%Halogen		Fp [°C]	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	Lit. (86)
HPMBP	73,4	73,4	4,8	5,04	10,06	10,08	----	----	91,5	92
HPMAP	66,8	66,6	6,0	5,6	13,6	12,96	----	----	57	58
HPMCP	55,8	54,8	5,03	4,87	-----	-----	13,8	13,4	138,8	138,8
HPMTCP	39,8	41,4	2,7	2,68	-----	-----	29,8	30,6	135	-----
HPMTFP	53,3	53,4	3,32	3,33	10,42	10,4	21,26	21,1	144,4	144

der selben Menge Wasser ($\mu = 0,1$; $T = 25^{\circ}\text{C}$) zur Gleichgewichtseinstellung gerührt. Danach wurde die Extinktion der wäßrigen Phase gemessen. Aus der Extinktion konnte über Eichkurven die Konzentration der Chelatbildner in der wäßrigen Phase und daraus der Verteilungskoeffizient $\lambda = c_o/c_w$ errechnet werden. Abbildung 37 zeigt die UV-Spektren der verschiedenen Chelatbildner in undissoziiertem Zustand. Bei allen Verbindungen treten zwischen 2250 \AA und 2600 \AA charakteristische Banden auf, deren Extinktion konzentrationsabhängig ist.

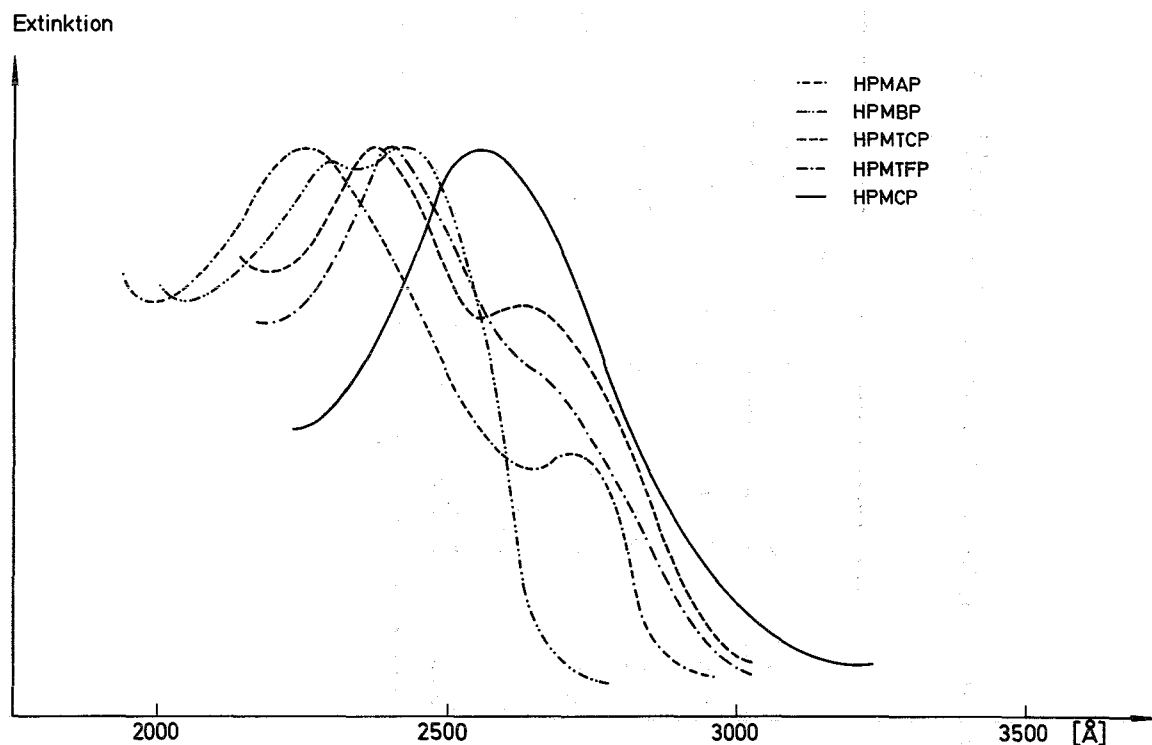


Abbildung 37: UV-Spektren der verwendeten Chelatbildner

Diese Konzentrationsabhängigkeit geht aus Abbildung 38 hervor. Die lineare Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration und die Tatsache, daß mit verschwindender Konzentration alle Geraden dem Nullpunkt zustreben, weist darauf hin, daß das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt ist.

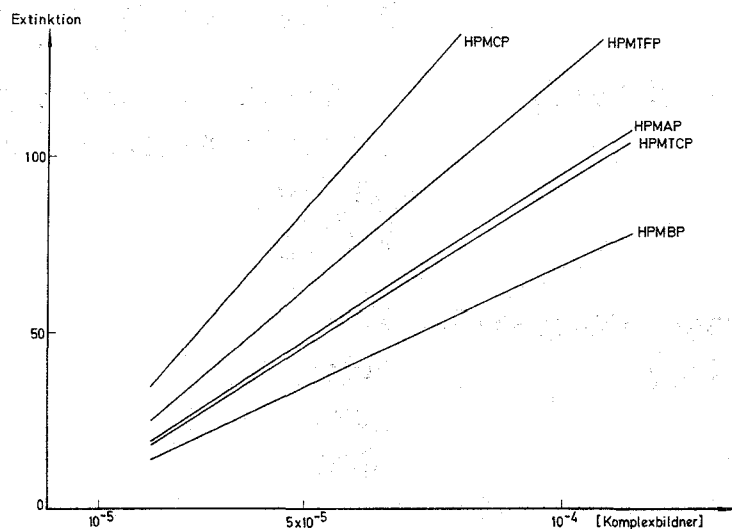


Abbildung 38: Eichkurven zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten der verwendeten Chelatbildner zwischen CHCl_3 und Wasser ($\mu = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$)

5.1.4. Adduktbildner und Lösungsmittel

Sämtliche Substanzen waren von p.a. Qualität, so daß sich eine weitere Reinigung erübrigte.

Chloroform wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser von dem zur Stabilisierung zugesetzten Alkohol befreit. Wasser wurde vor der Verwendung doppelt destilliert.

5.1.5. Bezugsquellen der verwendeten Chemikalien

Merck, Darmstadt

Dioxan
Ca(OH)₂
Acetylchlorid
Benzoylchlorid
Monochloracetylchlorid
Trichloracetylchlorid
n-Heptan
CHCl₃
MIBK

	TBP
	Puffer- und Normallösungen
Fluka, Buchs (Schweiz)	1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5
	Trifluoracetanhydrid
	NH_4ClO_4
	NaClO_4
Eastman Organic Chemicals, Rochester (USA)	TBPO
	TOPO
	TOPS
	TPPO

5.2. Verwendete Radionuklide

Die bei den Extraktions- und Ionenaustauschversuchen eingesetzten schweren Elemente waren sämtlich radioaktiv. Da sie aber in Tracermengen (10^{-5} bis 10^{-8} Mol/l) verwendet wurden, genügten einfache Strahlenschutzmaßnahmen, um Kontaminationen und Inkorporationen zu vermeiden. So konnte in normalen chemischen Abzügen gearbeitet werden.

Beim Umgang mit größeren Mengen an radioaktivem Material - etwa zur Reinigung der hochaktiven Vorratslösungen - fanden die Operationen in einer Glove-Box statt, die über Filter an das Laborentlüftungssystem angeschlossen war, und in der ein leichter Unterdruck herrschte. Zum Schutz gegen energiereiche γ -Strahlung war die Box teilweise mit Bleiblech verkleidet. Auch bei den spektralfotometrischen Versuchen mußte eine Box benutzt werden, da die Konzentrationen der radioaktiven Lösungen hier beträchtlich höher lagen als bei der Extraktion.

5.2.1.3. Uran-233

Da das von der USAEC gelieferte $^{233}\text{U}_3\text{O}_8$ bereits mehrere Jahre gelagert war, mußten die Tochternuklide des U-232, das zu etwa 2,5 % enthalten war und eine kurze Halbwertszeit besitzt, entfernt werden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Th-228, Ra-224 und Bi-212.

Zur Reinigung wurde das Uranoxid in 8N HNO_3 gelöst und auf eine Anionenaustauschersäule (Dowex 1-X8/200-400 mesh) gegeben. Danach wurde mit 8N HNO_3 nachgewaschen. Radium, das nicht adsorbiert wird, läuft sofort durch, U(VI) wird schwach und Thorium stärker adsorbiert. Die Waschlösung wurde in kleinen Portionen gesammelt und von jeder Portion die Aktivität gemessen. Radium-, Uran- und Thoriumfraktion ließen sich so leicht von einander unterscheiden und trennen. Die Uranfraktion wurde gesammelt und durch mehrmaliges Extrahieren mit Hexon und Rückextraktion mit 0,1N HNO_3 gereinigt.

Zur Kontrolle der radiochemischen Reinheit wurde vor und nach der Reinigung ein α -Spektrum aufgenommen (Abb. 39 u. 40). Es zeigt sich, daß Ra-224 und Bi-212 bei der Reinigung völlig entfernt wurden, während Th-228 um den Faktor 8 angereichert war. Der Thorium-Gehalt nach der Reinigung betrug noch 0,6 Promille der Gesamtaktivität und war damit vernachlässigbar klein.

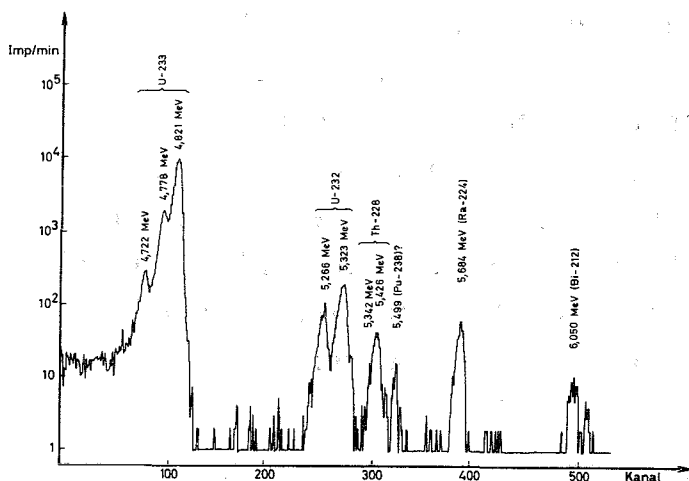


Abbildung 39:

α -Spektrum des verwendeten Urans vor der Reinigung

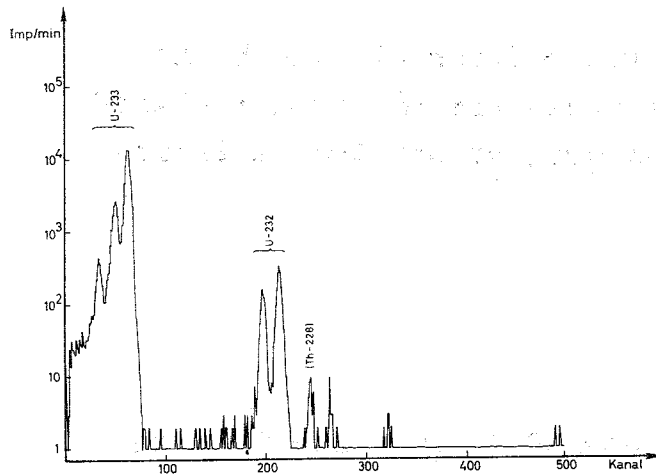


Abbildung 40:

α -Spektrum des verwendeten Urans nach der Reinigung

5.2.1.4. Neptunium-237

Das vorhandene NpO_2 , das von der USAEC stammt, wurde zunächst durch Abrauchen mit konzentrierter HClO_4 zu Np(VI) oxidiert. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die intensiv rosa gefärbte NpO_2^{2+} -Lösung mit einem Überschuß an Hydroxylamin reduziert. Dabei schlug die Farbe in das intensive Grün des fünfwertigen $\text{Np(NpO}_2^+)$ um. Aus dieser Lösung wurde mit NH_3 sofort Np(V) -Hydroxid gefällt und der Niederschlag zur Entfernung eventuell adsorbierten Hydroxylamins mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Hydroxidniederschlag wurde in 0,1N HClO_4 gelöst und spektralfotometrisch auf Reinheit kontrolliert. Es zeigte sich lediglich der Np(V) -Peak bei 9805 Å, während kein Np(IV) -Peak nachzuweisen war. Die Vorratslösung wurde auf eine NpO_2^+ -Konzentration von $1,1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l verdünnt.

5.2.1.5. Americium-241

AmO_2 aus einer Lieferung der USAEC wurde mit HClO_4 mehrmals abgeraucht, um eventuelle störende organische Komplexbildner, die von der Abtrennung herrühren konnten, zu entfernen. Danach wurde in 0,1N HClO_4 aufgenommen.

5.2.1.6. Curium-244

Eine seit längerer Zeit vorhandene Vorratslösung konnte übernommen werden. Allerdings mußte die Lösung eingedampft und nach 5.2.1.5. behandelt werden, um eventuelle Radio-lyseprodukte zu entfernen.

5.2.1.7. Californium-252

Zweimal stellte die USAEC je etwa 0,1 µg Cf-252 in Form einer salpetersauren Lösung zur Verfügung. Die Aufarbeitung erfolgte analog 5.2.1.6..

5.2.2. Konzentrationen der radioaktiven Lösungen und radio-chemische Daten der eingesetzten Nuklide

Tabelle 22 zeigt, welche Konzentrationen die hergestellten Vorratslösungen besaßen. Sie wurden bei allen Nukliden außer Np durch Radioaktivitätsmessungen ermittelt, bei Np und Am aus spektralfotometrischen Messungen.

Bei Versuchen wurden mit Ausnahme der spektralfotometrischen Titrationsen die wäßrigen Phasen mit nur einigen µl der Vorratslösung markiert, so daß die Konzentrationen hierbei noch um 2-3 Größenordnungen geringer waren.

5.3. Meßeinrichtungen

5.3.1. pH-Messungen

Zur pH-Messung diente ein Knick-pH-Meter, dessen Glaselektrode (Einstabmeßkette der Firma Schott und Gen., Mainz) mit Puffern nach Vorschrift des National Bureau of Standards, Washington, geeicht wurde. Die pH-Messungen der wäßrigen Phase mußten vor und nach den Versuchen durchgeführt werden, da durch die bei

Tabelle 22: Konzentrationen und radiochemische Daten der verwendeten Nuklide

	Ac-227	Th-234	U-233	U-232	Np-237	Am-241	Cm-244	Cf-252
Konzentration der Vorratslösung Mol/l	10^{-3}	10^{-3}	$6 \cdot 10^{-3}$		$1,1 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}
Konzentration bei den Versuchen Mol/l	10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}		$2,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-6}	10^{-7}	10^{-9}
Spezifische Aktivität (89) Zerf./min μ g	$1,604 \cdot 10^8$	$5,140 \cdot 10^{10}$	$2,103 \cdot 10^4$	$4,752 \cdot 10^7$	$1,565 \cdot 10^3$	$7,857 \cdot 10^6$	$1,862 \cdot 10^8$	$1,189 \cdot 10^9$
(89) Ci/ μ g	$7,290 \cdot 10^{-5}$	$2,336 \cdot 10^{-2}$	$9,560 \cdot 10^{-9}$	$2,160 \cdot 10^{-5}$	$7,114 \cdot 10^{-10}$	$3,449 \cdot 10^{-6}$	$8,305 \cdot 10^{-5}$	$5,405 \cdot 10^{-4}$
(89) $T_{1/2}$ a	21,8	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^5$	72	$2,14 \cdot 10^6$	433	18,11	2,65
(89) Zerfallsart	β^- (98,6%) α (1,4%)	β^-	α SF(1,3 $\cdot 10^{-10}$ %)	α SF(9 $\cdot 10^{-11}$ %)	α SF(2 $\cdot 10^{-10}$)	α SF(1,5 $\cdot 10^{-10}$ %)	α SF(1,3 $\cdot 10^{-4}$ %)	α SF(3,2%)

SF = Spontanspaltung

der Chelatbildung freiwerdenden H^+ -Ionen stets eine Verschiebung zu niedrigeren pH-Werten eintritt.

Bei den potentiometrischen Titrationsen zur pK-Wert-Bestimmung wurde ein Beckmann-Research-pH-Meter verwendet.

5.3.2. Radioaktivitätsmessungen

Für α -Messungen stand ein Zählgerät mit Probenwechsler und Methan-Durchflußzähler der Firma Friesecke und Höpfner zur Verfügung, später ein vollautomatischer Meßplatz der selben Firma mit Gasdurchflußzähler, Steuergerät, automatischem Probenwechsler und Kienzle-Drucker (Friesecke-Höpfner, Typ LB 250-1 und LB 271, geliefert von Firma Bertold, Wildbad) γ -Messungen konnten mit dem ersten Gerät durch Anschluß eines NaJ(Tl)-Szintillationsdetektors ausgeführt werden.

5.3.2.1. Messung des Ac-227

Ac-227 zerfällt mit einer Halbwertszeit von 21,7 a durch β^- -Emission (98,8 %) und durch Emission von α -Teilchen (1,2 %). Die niedrige β_{\max}^- -Energie von 45 keV und niedrige γ -Energien sowie der geringe Anteil des α -Zerfalls erschweren die direkte Messung der Ac-227-Aktivität. Offene Präparate mit ausreichend geringer Schichtdicke sind aus den Extraktionsproben nur sehr schwierig herzustellen und verursachen Kontaminationen und Fehler durch das entweichende Rn-219.

Unter den Tochterprodukten emittieren Ra-223 und vor allem Pb-211 energiereiche γ -Quanten. Dabei hat Ra-223 - abgesehen von Th-227 (18,2 d) - mit 11,6 d die längste Halbwertszeit in der Reihe der stark α -aktiven Folgeprodukte des Ac-227 und ist deren Mutter, so daß alle gut meßbaren Ra-Töchter mit ihm im radioaktiven Gleichgewicht (90,91) stehen. Aus der γ -Aktivität des Ra-223 und der ihm folgenden Nuklide

kann also auf die Aktivität des Ac-227 geschlossen werden, wenn sich das radioaktive Gleichgewicht zwischen Ac-227 und Ra-223 eingestellt hat.

Abbildung 41 zeigt das Anwachsen der Th-227- und der Ra-223-Aktivität aus einer zunächst von allen Folgeprodukten befreiten Lösung von Ac-227 (siehe Abschnitt 5.2.1.1.). Das Gleichgewicht hat sich nach 100 Tagen zu 97,6 % und nach 150 Tagen zu 99,7 % eingestellt.

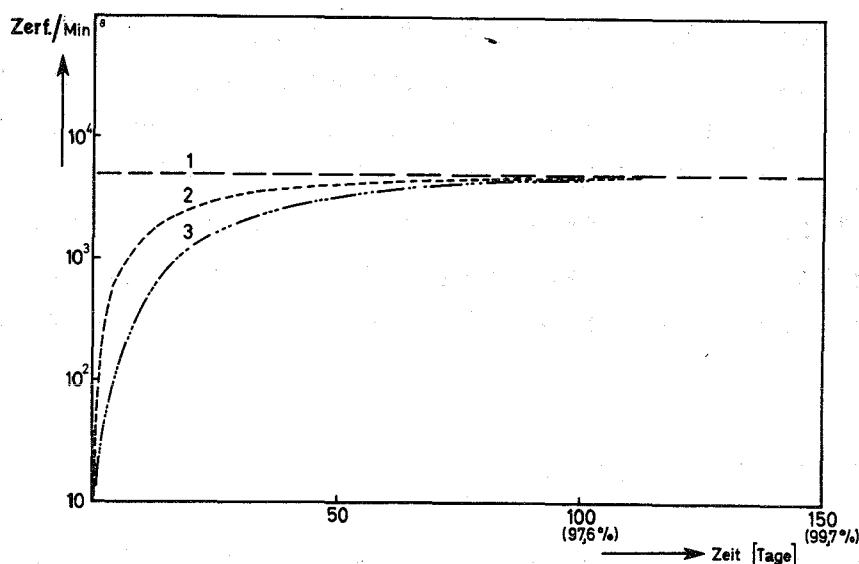


Abbildung 41: Anstieg der Aktivität der Folgeprodukte Th-227 ($t_{1/2} = 18,2$ d; Kurve 2) und Ra-223 ($t_{1/2} = 11,6$ d; Kurve 3) in einer frisch abgetrennten reinen Lösung von Ac-227 (Kurve 1: radioaktives Gleichgewicht) (nach (48))

Für die Bestimmungen wurden jeweils 2 ml beider Phasen in verschlossenen Reagenzglaschen acht Monate lang gelagert und dann im NaJ(Tl)-Szintillationszähler ihre γ -Aktivität gemessen. Vor dem Einlagern wurde das CHCl_3 abgedampft und durch 0,1N HCl ersetzt.

5.3.2.2. Messung von Th-234, U-233, Am-241, Cm-244 und Cf-252

Th-234 und Am-241 können sowohl durch α - wie durch γ -Messung bestimmt werden.

Für die γ -Messung wurden von beiden Phasen Proben von je 0,5 ml entnommen und deren Aktivität im NaJ(Tl)-Szintillationszähler gemessen. Die Aktivität der organischen Phase mußte dabei mit dem Faktor 1,15 (48) multipliziert werden, um die stärkere Absorption der niederenergetischen γ -Quanten in der dichteren organischen Lösung zu kompensieren. Zur Ermittlung der α -Aktivität diente folgendes Verfahren:

Von jeder Phase wurden 0,5 ml auf Edelstahlschälchen gegeben, die Flüssigkeit unter der IR-Lampe eingedampft und die Schälchen dann auf dem Spiegelbrenner geblüht. So entstanden rückstandsfreie Präparate, da das zugegebene Inertsalz NH_4ClO_4 sich beim Glühen vollständig zersetzt.

5.3.3. Spektralfotometrische Messungen

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren stand ein Cary 14 Recording Spectrophotometer zur Verfügung, dessen Küvettenraum thermostatisiert werden konnte. An dieses Spektralfotometer war eine Digitaleinheit mit Lochstreifendrucker angeschlossen, die es erlaubte, die gemessenen Spektren in Form eines Lochstreifens mit Hilfe geeigneter Rechenprogramme auf einer IBM 360/65-Großrechenanlage direkt auszuwerten.

An das Spektralfotometer war eine Glove-Box angebaut, wobei ein spezieller Küvettenraum aus V4A-Stahl mit Quarzfenstern in den Cary-Küvettenraum eingebaut werden konnte, um auch radioaktive Proben kontaminations sicher direkt von der Glove-Box aus zur Messung zu bringen. Für die Messungen wurden 5 cm Quarzküvetten verwendet.

5.4. Arbeitsweise bei der Extraktion

In dem vom Alkohol durch Ausschütteln mit Wasser befreiten Chloroform wurden die Chelatbildner bzw. bei den synergistischen Extraktionen zusätzliche Addukt bildner zu definierten

Konzentrationen gelöst. Diese Lösung wurde mit der gleichen Menge wäßriger NH_4ClO_4 -Lösung ($\mu = 0,1$ bzw. $1,0$) durch Rühren mit einem Magnetprüher ins Gleichgewicht gesetzt. Dadurch konnten zusätzliche pH-Änderungen während der Extraktion vermieden werden. Nach Trennung der beiden Phasen wurde die wäßrige Lösung mit Tracer-Mengen des jeweiligen Radionuklides "markiert", mit NH_3 oder HClO_4 der gewünschte pH-Wert eingestellt, und je 10 ml dieser Lösung in ein mit Schliff versehenes Zentrifugengläschen einpipettiert. So konnten nacheinander alle gewünschten pH-Werte verifiziert werden.

Nach der pH-Einstellung wurden zu den wäßrigen Phasen je 10 ml der organischen Lösung gegeben und die beiden Phasen zur Einstellung des Gleichgewichts etwa zwei Stunden im thermostatisierten Gefäß bei 25°C gerührt. Anschließend wurden die Phasen durch Zentrifugieren getrennt und in der wäßrigen Phase der pH-Wert gemessen, der als pH-Wert der Extraktion angenommen und der Berechnung der Extraktionsdaten zugrundegelegt wurde. Zur Bestimmung der Verteilungsquotienten wurden beiden Phasen Proben entnommen und deren Aktivität gemessen, wobei zur Vermeidung von Vermischungen und Kontaminationen sehr sorgfältig und sauber gearbeitet werden mußte.

5.5. Arbeitsweise bei der spektralfotometrischen Titration

In einen 25 ml-Meßkolben wurden die berechneten Mengen Inertsalz (NaClO_4) und Chelatbildner eingewogen, 1 ml der NpO_2^+ - bzw. Am^{3+} -Vorratslösung zugegeben und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Diese Lösung wurde in ein spezielles, mit Magnetprüher versehenes und auf 25°C thermostatisiertes Titrationsgefäß gebracht. Durch Zugabe kleiner Volumina ($\leq 0,005$ ml) gesättigter NaOH -Lösung mittels eines spitzen Glasstabes wurde die Lösung unter ständigem Rühren schrittweise auf die gewünschten pH-Werte eingestellt. Bei geeigneten pH-Werten wurde mit einer Pipette ein Teil der

Lösung in eine 5 cm-Quarz-Küvette gefüllt und das Absorptionsspektrum der Lösung aufgenommen. Nach Rückgabe des Küvetteninhaltes in das Titrationsgefäß konnte die Titration fortgesetzt werden. Durch Verwendung stets derselben Pipette und Küvette während einer Titration wurde eine Verdünnung bzw. ein Verlust von Titrationslösung vermieden. Gleiche Zusammensetzung der Lösung in Titrationsgefäß, Pipette und Küvette läßt sich durch mehrmaliges Hin- und Herpipettieren erreichen. Eine Kontrolle ist dadurch gegeben, daß die Lösung im Titriergefäß vor Entnahme und nach Wiedertzugabe der Meßprobe denselben pH-Wert aufweisen muß. Die Verdünnung durch die zugesetzte Natronlauge beträgt am Ende der Titration höchstens 0,5 % und kann bei der Berechnung vernachlässigt werden.

5.6. Arbeitsweise bei den Ionenaustauschversuchen

In 50 ml-Kautexfläschchen wurden jeweils ($50 \pm 0,5$) mg Ionenaustauscherharz (Dowex X 8 200-400 mesh) eingewogen. Danach wurden je 20 ml einer 10^{-2} M Chelatbildnerlösung ($\mu = 0,1$) einpipettiert, die bereits mit dem betreffenden Radionuklid markiert war. Durch Zugabe kleinster Mengen HClO_4 oder NH_3 konnten in den einzelnen Fläschchen die verschiedenen geeigneten pH-Werte eingestellt werden. In einer thermostatisierten Apparatur wurden die Fläschchen 48 Stunden lang bei ($25 \pm 0,5$) $^\circ\text{C}$ geschüttelt, damit das Verteilungsgleichgewicht sich einstellen konnte. Mit einer Glaselektrode wurde vor und nach der Gleichgewichtseinstellung der pH-Wert der Lösung gemessen. Ebenfalls vor und nach der Gleichgewichtseinstellung wurden der wäßrigen Lösung Proben entnommen und deren Radioaktivität gemessen. Aus den Aktivitäten der beiden Proben konnte der Verteilungskoeffizient des Metalls zwischen wäßriger Phase und Harz ermittelt werden. Dazu war allerdings nötig, in einem Vorversuch festzustellen, wieviel von dem Radionuklid auch ohne Komplexbildung am Harz adsorbiert wurde. Dieser Vorversuch lief analog dem bereits geschilderten Versuch ab, jedoch war der wäßrigen Lösung kein Chelatbildner zugesetzt.

Die ermittelten Verteilungskoeffizienten können grafisch gegen den pH-Wert aufgetragen werden. Es sollte sich eine erkennbare Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom pH-Wert ergeben.

Einzelheiten über die Berechnungsmethode für Verteilungskoeffizienten bei Ionenaustauschuntersuchungen sowie über die Theorie des Ionenaustausches und über die Berechnung von Komplexdaten aus Ionenaustauschmessungen können der Arbeit von S.H. Ali (96) entnommen werden.

Um nachzuprüfen, ob die verwendeten Chelatbildner und das Ionenaustauscherharz miteinander unter den Versuchsbedingungen reagieren, wurde wie folgt verfahren:

Zu immer der selben Menge Ionenaustauscherharz (50 mg Dowex X 8, 50-100 mesh) wurden jeweils 20 ml verschieden konzentrierter wäßriger Chelatbildnerlösung gegeben (außer der Chelatbildnerkonzentration kann auch noch der pH-Wert und damit die Anionenkonzentration variiert werden). Dann wird 48 Stunden gerührt, um das Gleichgewicht sich einstellen zu lassen.

Vor dem Einpipettieren und nach der Gleichgewichtseinstellung wird ein UV-Spektrum der Lösung aufgenommen. Dabei gilt die Aufmerksamkeit besonders der für die Chelatbildner charakteristischen Bande um 2500 Å. Eine chemische Reaktion zwischen Chelatbildner und Harz müßte sich in einer Veränderung der Lage und/oder Intensität dieser Bande äußern.

Sind Lage und Intensität der Bande nach dem Versuch unverändert, so kann daraus geschlossen werden, daß keine Reaktion stattgefunden hat (was im Experiment beobachtet wurde, siehe Kapitel 4.7.2.).

6. ZUSAMMENFASSUNG

1. Das Verhalten verschiedener Actinidenionen in wäßriger Lösung in Gegenwart von verschiedenen, in 4-Stellung acylierten Derivaten des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 wurde unter Verwendung von Extraktions-, Ionenaustausch- und spektralfotometrischen Verfahren untersucht.

Folgende Chelatbildner wurden eingesetzt:

- a) 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon-5 (HPMBP)
- b) 1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazolon-5 (HPMAP)
- c) 1-Phenyl-3-methyl-4-chloracetyl-pyrazolon-5 (HPMCP)
- d) 1-Phenyl-3-methyl-4-trichloracetyl-pyrazolon-5 (HPMTCP)
- e) 1-Phenyl-3-methyl-4-trifluoracetyl-pyrazolon-5 (HPMTFP)

Für die Extraktionsversuche wurden die Chelatbildner in Chloroform gelöst.

2. Bei Extraktionsversuchen zeigte sich, daß die Überführung der Actinidenionen in die organische Phase unter Verwendung dieser speziellen Klasse von Komplexbildnern bei weitaus geringeren pH-Werten erfolgt als bei den "klassischen" Komplexbildnern wie Acetylaceton, Thenoyltrifluoraceton oder 8-Hydroxychinolin. Daher läßt sich z.B. die Hydrolyse als Konkurrenzreaktion zurückdrängen oder gar verhindern. Als quantitatives Maß für die Extrahierbarkeit dient der $\text{pH}_{1/2}$ -Wert. Die für die untersuchten Systeme erhaltenen Daten sind ($T = 25^\circ\text{C}$; HL/CHCl_3)

Metallion	Komplexbildner	Ionenstärke	$\text{pH}_{1/2}$ -Wert
Th^{4+}	HPMBP	1,0	0,02
UO_2^{2+}	HPMBP	0,1	0,86
	HPMAP	0,1	0,90
Cf^{3+}	HPMBP	0,1	2,16
	HPMAP	0,1	2,78
Cm^{3+}	HPMBP	0,1	2,50
	HPMAP	0,1	3,12
Am^{3+}	HPMBP	0,1	2,59

Fortsetzung

Metallion	Komplexbildner	Ionenstärke	pH _{1/2} -Wert
Am ³⁺	HPMAP	0,1	3,19
	HPMTFP	0,1	1,94
Ac ³⁺	HPMBP	0,1	3,92
	HPMAP	0,1	4,65

Die pH_{1/2}-Werte steigen erwartungsgemäß vom Cf³⁺ zum Ac³⁺ an. Die geringe Differenz bei den Werten für Cm³⁺ und Am³⁺ beruht auf den sehr ähnlichen Ionenradien. Die Metallionen werden in der Reihenfolge M⁴⁺ > MO₂²⁺ > M³⁺ extrahiert. Insgesamt lautet die Reihenfolge: der pH_{1/2}-Werte Th⁴⁺ > UO₂²⁺ > Cf³⁺ > Cm³⁺ > Am³⁺ > Ac³⁺.

- Die dreiwertigen Actiniden werden als 1:3-Chelate, Th⁴⁺ als 1:4-Chelat und das sechswertige Uran in Form seines Dioxo-kations UO₂²⁺ (Uranyl-ion) als 1:2-Chelat extrahiert. Die einzige Ausnahme bildet das System Am³⁺/HPMCP, in dem aus der Form der Extraktionskurve auf die Bildung eines basischen Chelates Am(PMCP)₂(OH) geschlossen wird.
- Beim Vergleich der Extraktion vom Am³⁺ mit verschiedenen Chelatbildnern zeigen sich folgende Tendenzen:

Chelatbildner	Konzentration der CHCl ₃ -Lösung Mol/l	pH _{1/2} -Wert
HPMTFP	0,1	1,94
HPMBP	0,1	2,59
HPMAP	0,1	3,19
HPMTFP	0,01	3,28
HPMTCP	0,01	4,29

Wegen seines niedrigen pK-Werts ist HPMTFP der effektivste Komplexbildner, wenn nach dem pH_{1/2}-Wert geurteilt wird.

Abgesehen vom HPMBP ergibt sich die erwartete Reihenfolge $\text{HPMTFP} > \text{HPMTCP} > \text{HPMAP}$. Im gleichen Sinn ändern sich die pK-Werte dieser Verbindungen. HPMBP extrahiert deshalb so gut, weil der Einfluß des hohen Verteilungskoeffizienten den des höheren pK-Wertes überwiegt. Die vollständige Reihenfolge der Chelatbildner, mit dem $\text{pH}_{1/2}$ -Wert als Kriterium, ist: $\text{HPMTFP} > \text{HPMBP} > \text{HPMTCP} > \text{HPMAP}$.

5. Die Stabilitätskonstanten der gebildeten Chelate wurden nach einer numerischen und nach einer grafischen Methode ("limiting value") bestimmt.
6. Beim Vergleich der Stabilität verschiedener Americiumchelate zeigt sich, daß HPMBP das stabilste Chelat bildet und daß die Reihenfolge der Stabilität insgesamt lautet: $\text{HPMBP} > \text{HPMAP} > \text{HPMTFP} > \text{HPMTCP}$.

Chelatbildner	Chelat	Konzentration der CHCl_3 -Lösung Mol/l	Stabilitätskonstante $\log \beta_3$ ($\mu=0,1$; $T=25^\circ\text{C}$)
HPMBP	$\text{Am}(\text{PMBP})_3$	0,1	$16,49 \pm 0,05$
HPMAP	$\text{Am}(\text{PMAP})_3$	0,1	$12,23 \pm 0,06$
HPMTFP	$\text{Am}(\text{PMTFP})_3$	0,1	$9,70 \pm 0,03$
HPMTFP	$\text{Am}(\text{PMTFP})_3$	0,01	$8,71 \pm 0,03$
HPMTCP	$\text{Am}(\text{PMTCP})_3$	0,01	$7,47 \pm 0,09$

7. Die durch Extraktion ermittelten Stabilitätskonstanten der Actinidenchelate mit HPMBP und HPMAP sind:

Chelatbildner	Metallion	Chelat	Stabilitätskonstante $\log \beta_n$ ($\mu=0,1$; $T=25^\circ\text{C}$)
HPMBP	Cf^{3+}	$\text{Cf}(\text{PMBP})_3$	$17,78 \pm 0,12$
HPMAP		$\text{Cf}(\text{PMAP})_3$	$13,48 \pm 0,10$

Fortsetzung

Chelat- bildner	Metallion	Chelat	Stabilitätskonstante
			$\log \beta_n$ ($\mu=0,1$; $T=25^\circ\text{C}$)
HPMBP	Cm^{3+}	$\text{Cm}(\text{PMBP})_3$	$16,81 \pm 0,04$
HPMAP		$\text{Cm}(\text{PMAP})_3$	$12,82 \pm 0,08$
HPMBP	Am^{3+}	$\text{Am}(\text{PMBP})_3$	$16,49 \pm 0,05$
HPMAP		$\text{Am}(\text{PMAP})_3$	$12,23 \pm 0,06$
HPMBP	Ac^{3+}	$\text{Ac}(\text{PMBP})_3$	$11,58 \pm 0,03$
HPMAP		$\text{Ac}(\text{PMAP})_3$	$6,65 \pm 0,02$
HPMBP	Th^{4+}	$\text{Th}(\text{PMBP})_4$	$32,76 \pm 0,24$ ($\mu=1,0$)
HPMBP	UO_2^{2+}	$\text{UO}_2(\text{PMBP})_2$	$12,85 \pm 0,03$
HPMAP		$\text{UO}_2(\text{PMAP})_2$	$10,90 \pm 0,09$

Aus diesen Werten lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen:

Bei der Extraktion verschiedener dreiwertiger Actinidenionen mit HPMBP und HPMAP nehmen die Stabilitätskonstanten in der erwarteten Reihenfolge vom Cf zum Ac ab.

Die Stabilitätskonstanten der HPMAP-Chelate liegen bei den dreiwertigen Actiniden stets vier bis fünf Zehnerpotenzen niedriger als bei den HPMBP-Chelaten. Beim sechswertigen Uran beträgt die Differenz nur etwa zwei Zehnerpotenzen.

8. Mit wachsender Ionenstärke steigen die Stabilitätskonstanten der Chelate mit HPMBP und HPMAP an, wie am Beispiel der Systeme $\text{UO}_2^{2+}/\text{HPMBP}/\text{CHCl}_3$ und $\text{UO}_2^{2+}/\text{HPMAP}/\text{CHCl}_3$ demonstriert wurde:

Chelatbildner	Chelat	Ionenstärke (T = 25°C)	Stabilitätskonstante log β_2
HPMBP	UO ₂ (PMBP) ₂	0,1	12,85 ± 0,03
	UO ₂ (PMBP) ₂	1,0	13,57 ± 0,11
HPMAP	UO ₂ (PMAP) ₂	0,1	10,90 ± 0,09
	UO ₂ (PMAP) ₂	1,0	11,13 ± 0,04

9. Von den untersuchten Chelatbildnern kommen nur HPMBP und HPMTFP für eine praktische Anwendung zur Abtrennung einzelner Actinidenionen in Frage. HPMBP bildet bei relativ niedrigen pH-Werten sehr stabile Komplexe mit dreiwertigen Actiniden. Es ist in dieser Hinsicht dem eingeführten HTTA überlegen. HPMTFP extrahiert schon aus ziemlich stark sauren Lösungen und könnte dort eingesetzt werden, wo wegen eventueller Konkurrenzreaktionen in stark saurer Lösung gearbeitet werden muß.

Chelatbildner	Chelat	pH _{1/2} -Wert	Stabilitätskonstante log β_3 ($\mu=0,1$; T=25°C)
HPMBP	Am(PMBP) ₃	3,19	16,49 ± 0,05
HTTA	Am(TTA) ₃	3,35	13,20 ± 0,15 (48)
HPMTFP	Am(PMTFP) ₃	1,94	9,70 ± 0,03

10. Schon durch Zugabe geringer Mengen eines Adduktbildners wurde eine deutliche Verbesserung der Extraktionswirkung erreicht (synergistischer Effekt).

Dabei reagiert Am(PMBP)₃ mit folgenden Adduktbildnern zu Adduktchelaten von folgender maximaler Zusammensetzung:

Adduktbildner	Adduktchelat
Methylisobutylketon (MIBK, Hexon)	$\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{MIBK}$
Tri-n-butylphosphat (TBP)	$\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{TBP}$
Tri-n-butylphosphinoxid (TBPO)	$\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot \text{TBPO}$
Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO)	$\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot \text{TOPO},$ $(\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{TOPO})$
Triphenylphosphinoxid (TPPO)	$\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot \text{TPPO},$ $(\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot 2\text{TPPO})$
Tri-n-octylphosphinsulfid (TOPS)	$\text{Am}(\text{PMBP})_3 \cdot 3\text{TOPS}$

Die zugehörigen Adduktstabilitätskonstanten wurden nach der "curve fitting"-Methode grafisch bestimmt.

Adduktbildner	Adduktstabilitätskonstanten ($\mu = 0,1; T = 25^\circ\text{C}$)	
	$\log B'_1$	$\log B'_2$
MIBK	0,59	0,96
TBP	0,77	2,0
TBPO	0,22	-----
TPPO	0,88	(15)
TOPO	0,90	(7,6)
TOPS	-1,35	-1,0

11. Bei den synergistischen Extraktionen von Am^{3+} mit HPMBP als Chelatbildner und den Adduktbildnern TBPO, TOPO und TPPO wurde das Auftreten eines antagonistischen Effektes festgestellt.
12. Die Chelatbildung des fünfwertigen Neptuniums mit HPMAP wurde spektralfotometrisch untersucht. Ein 1:1- und ein 1:2-Chelat wurden nachgewiesen und deren Stabilitätskonstanten berechnet ($\mu = 0,1; T = 25^\circ\text{C}$).

Chelat	Stabilitätskonstante
$\text{NpO}_2(\text{PMAP})$	$\log \beta_1 = 2,42 \pm 0,08$
$\text{NpO}_2(\text{PMAP})_2^-$	$\log \beta_2 = 4,69 \pm 0,82$

13. Bei spektralfotometrischen Untersuchungen am dreiwertigen Americium sowie bei den Ionenaustauschmessungen ergaben sich keine reproduzierbaren Ergebnisse. Die Gründe für dieses Verhalten wurden aufgezeigt.
14. Die fünf untersuchten Chelatbildner wurden durch Acylieren von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 mit den entsprechenden Säurechloriden bzw. -anhydriden dargestellt. Die pK-Werte der Chelatbildner wurden durch potentiometrische Titration, die Verteilungskoeffizienten zwischen Chloroform und Wasser aus spektralfotometrischen Messungen bestimmt ($\mu = 0,1$ bzw. $\mu = 1,0$; $T = 25^\circ\text{C}$).

Chelatbildner	Ionenstärke	pK-Wert	Verteilungskoeffizient $\log \lambda (\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O})$
HPMBP	0,1	$4,09 \pm 0,02$	$3,61 \pm 0,05$
HPMBP	1,0	$3,98 \pm 0,03$	$3,69 \pm 0,03$
HPMAP	0,1	$3,78 \pm 0,01$	$2,90 \pm 0,02$
HPMAP	1,0	$3,72 \pm 0,02$	$3,01 \pm 0,04$
HPMCP	0,1	$3,63 \pm 0,04$	$2,64 \pm 0,10$
HPMTCP	0,1	$3,36 \pm 0,03$	$2,36 \pm 0,05$
HPMTEP	0,1	$2,73 \pm 0,04$	$2,49 \pm 0,15$

7. VERWENDETE KURZBEZEICHNUNGEN

A	=	Adduktbildner
E	=	Extinktion
E%	=	Extrahierte Metallmenge in Prozent
HL	=	Chelatbildner allgemein
HPMAP	=	1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazolon-5
HPMBP	=	1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon-5
HPMCP	=	1-Phenyl-3-methyl-4-chloracetyl-pyrazolon-5
HPMTCP	=	1-Phenyl-3-methyl-4-trichloracetyl-pyrazolon-5
HPMTFP	=	1-Phenyl-3-methyl-4-trifluoracetyl-pyrazolon-5
HTTA	=	Thenoyltrifluoraceton
K_i	=	sukzessive Stabilitätskonstante
K_{ex}	=	Extraktionskonstante
L, L ⁻	=	Anion des Chelatbildners
M ⁿ⁺	=	Metallion der Ladung n
MIBK	=	Methylisobutylketon, Hexon
n	=	maximale Ligandenzahl des Metalls für Chelatbildner
N	=	konstante Steigung der Extraktionskurve
o	=	der organischen Phase zugeordnet
pA	=	$-\log L^-$
pH _{1/2}	=	"Halbwerts-pH-Wert": 50 % des Metalls sind in die organische Phase extrahiert
q	=	Verteilungsquotient aller metallhaltigen Spezies zwischen zwei Phasen
TBP	=	Tri-n-butylphosphat
TBPO	=	Tri-n-butylphosphinoxid
TOPO	=	Tri-n-octylphosphinoxid
TOPS	=	Tri-n-octylphosphinsulfid
TPPO	=	Triphenylphosphinoxid
w	=	der wäßrigen Phase zugeordnet
B_n	=	Summenstabilitätskonstante des Metallchelates
B'_n	=	Summenstabilitätskonstante des Adduktchelates
ϵ	=	molarer Extinktionskoeffizient
λ	=	Verteilungskoeffizient des Chelatbildners
λ_N	=	maximaler Verteilungsquotient des Metallchelates
μ	=	Ionenstärke

8. LITERATURANGABEN

1. H. Beyer "Lehrbuch der organischen Chemie" S. Hirzel-Verlag, Leipzig (1967)
2. S.H. Eberle Kernforschungszentrum Karlsruhe Bericht KFK-1136 (1970)
(Habilitationsschrift Universität Karlsruhe)
3. J.C. Reid, M. Calvin J.Am.Chem.Soc. 72, 2948 (1950)
4. H.W. Crandall Report TID-2504 (1953)
5. H.M.N.H. Irving "Solvent Extraction Chemistry" North Holland, Amsterdam (1967)
6. N. Milich, O.M. Petrukhin, Zhur.Neorg.Khim. 9, 2664 (1964)
Y.A. Zolotov Russ.J.Inorg.Chem. (engl. Übersetzung) 9, 1435 (1964)
7. A.E. Comyns Chem.Rev. 60, 115 (1960)
8. C. Deptula J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 277 (1970)
9. Y.A. Zolotov, J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 1679
O.M. Petrukhin, (1970)
L.G. Gavrilova
10. M. Zangen J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 1693 (1966)
11. C.A. Blake, C.F. Baes, Proc. 2nd Intern.Conf. on
K.B. Brown, C.F. Coleman, Peaceful Use of Atomic Energy
J.C. White 28, 289 (1959)
12. S. Jensen Acta Chem.Scand. 13, 1347, 1890 (1959)
13. J. Sun, J. T'ang, Y. He, Yuan Tzu Neng 12, 1038 (1965)
T. Chang, C. Ch'eng, S. He

14. Y.A. Zolotov, M.K. Chmutova,
P.N. Palei Zhur.Anal.Khim. 21, 1217
(1966), J.Anal.Chem. USSR
(engl. Übersetzung)
21, 1079 (1966)
15. M.Y. Mirza Radiochim. Acta 8, 216
(1967)
16. M.K. Chmutova, P.N. Palei,
Y.A. Zolotov Zhur.Anal.Khim. 23, 1476
(1968), J.Anal.Chem. USSR
(engl. Übersetzung)
23, 1298 (1968)
17. Z.K. Karalova, Z.I. Pyzhova Zhur.Anal.Khim. 23, 1564
(1968), J.Anal.Chem. USSR
(engl. Übersetzung)
23, 1381 (1968)
18. M.Y. Mirza, A. Aziz Int.J.Appl.Radiation 20, 135
(1969)
19. Y.A. Zolotov, L.G. Gavrilova J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 3613
(1969)
20. Y.P. Novikov, P.N. Palei,
M.N. Margorina Atomnaya Energiya 26, 66
(1969), Sov.At.En. (engl.
Übersetzung) 26, 79 (1969)
21. M.K. Chmutova,
N.E. Kochetkova Zhur.Anal.Khim. 24, 216
(1969), J.Anal.Chem. USSR
(engl. Übersetzung)
24, 112 (1969)
22. B.F. Myasoedov,
N.P. Molochnikova Zhur.Anal.Khim. 24, 702
(1969), J.Anal.Chem. USSR
(engl. Übersetzung)
24, 547 (1969)
23. Y.A. Zolotov,
L.G. Gavrilova Radiokhimiya 11, 389 (1969)
Radiochimie (franz. Über-
setzung) 11, 370 (1969)

24. A.J. Busev, V.Z. Filip Zhur.Neorg.Khim. 14, 3221
(1969), Russ.J.Inorg.Chem.
(engl. Übersetzung)
14, 1699 (1969)
25. M.K. Chmutova, Zhur.Anal.Khim. 24, 1757
N.E. Kochetkova (1969), J.Anal.Chem. USSR
(engl. Übersetzung)
24, 1427 (1969)
26. N.T. Sizonenko, Zhur.Anal.Khim. 24, 1341
Y.A. Zolotov (1969), J.Anal.Chem. USSR
(engl. Übersetzung)
24, 1082 (1969)
27. M.K. Chmutova, Zhur.Anal.Khim. 24, 216
N.E. Kochetkova (1969), J.Anal.Chem. USSR
(engl. Übersetzung)
24, 112 (1969)
28. Z.K. Karalova, Zhur.Anal.Khim. 25, 909
Z.I. Pyzhova, (1970), J.Anal.Chem. USSR
L.M. Rodionova (engl. Übersetzung)
25, 785 (1970)
29. M.K. Chmutova, Zhur.Anal.Khim. 25, 710
N.E. Kochetkova (1970), J.Anal.Chem. USSR
(engl. Übersetzung)
25, 612 (1970)
30. M.K. Chmutova, Zhur.Anal.Khim. 25, 2357
G.A. Pribylova, (1970), J.Anal.Chem. USSR
N.E. Kochetkova (engl. Übersetzung)
25, 2029 (1970)
31. Z. Kolarik J.Inorg.Nucl.Chem. 33, 1135
(1971)
32. M. Kuhr, H. Musso Angew.Chem. 81, 150 (1969)
33. B. Bock, K. Flatau, Angew.Chem. 83, 239 (1971)
H. Junge, M. Kuhr, H. Musso

34. Handbook of Chemistry and Physics, 51st edition (1970/71)
35. W.C. Davies, W.J. Jones J.Chem.Soc. 131, 33 (1929)
36. J.C. White USAEC Report ORNL-2161 (1956)
37. A.F. Pavlenko, V.D. Khim.Tekhnol.Topl.Masel
Zozulya, A.K. Reshetar, 13, 28 (1969), ref. in
V.N. Chernyshev, V.P. Chem.Abstacts 69, 29031w
Akkermann, Y.A. Ivashchenko (1969)
38. I. Zavara, Y.T. Atomnaya Energiya 21, 83
Chuburhova, R. Tsaletka, (1966), Sov.J.At.En.
T.S. Zvarova, M.R. (engl. Übersetzung)
Shalaevskii, B.V. Shilov 21, 709 (1966)
39. R. Silva, L. Harris, persönliche Mitteilung an
M. Nurmia, K. Eskosla, C. Keller
A. Ghiorso
40. C. Keller, H. Seiffert Inorg.Nucl.Chem. Letters
5, 51 (1969)
41. C. Keller, H. Seiffert Angew.Chem. 81, 294 (1969)
42. G.T. Seaborg "Man Made Transuranium
Elements" Prentice Hall,
London (1963)
43. F. Baumgärtner, Angew.Chem. 80, 661 (1968)
B. Kanellakopulos,
P. Laubereau
44. F. Baumgärtner, E.O. Angew.Chem. 81, 182 (1969)
Fischer, B. Kanellakopulos,
P. Laubereau
45. P. Laubereau, J.H. Burns Inorg.Nucl.Chem. Letters
6, 59 (1970)
46. J. Stary "The Solvent Extraction of
Metal Chelates", Pergamon
Press, London (1964)

47. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L.G. Sillén "Stability Constants" The Chemical Society, London (1957)
48. H. Schreck Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-672 (1967) (Dissertation Universität Karlsruhe)
49. D.P. Mellow, L. Mally Nature 161, 436 (1948)
50. H. Irving, R.I.P. Williams J.Chem.Soc. 154, 3192 (1952)
51. H. Irving J.Chem.Soc. 156, 3494 (1954)
52. C.M. Callahan Anal.Chim.Acta 16, 101 (1957)
53. D. Dyrssen Svensk.Kem.Tid. 68, 212 (1956)
54. L. Genov, G. Kassabow Monatsh. 98, 2 (1967)
55. C. Keller, H. Schreck J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 1121 (1969)
56. D. Feinauer Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-1298 (1970) (Dissertation Universität Karlsruhe)
57. J. Gross Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-1339 (1970) (Dissertation Universität Stuttgart)
58. Oxford English Dictionary, 13th edition, London (1961)
59. J. Bjerrum "Metal Amine Formation in Aqueous Solution", P. Haase und Sohn, Kopenhagen (1941)

60. L.G. van Uitert Thesis, Penn. State College (1951)
61. J. Schubert J.Phys.Colloid.Chem. 52, 340 (1948)
62. R.T. Foley, R.C. Anderson J.Am.Chem.Soc. 70, 1195 (1948)
63. J. Lingane Chem.Rev. 29, 1 (1941)
64. H.L. Riley, V. Gallafant J.Chem.Soc. 153, 2029 (1951)
65. R.M. Keefer J.Am.Chem.Soc. 62, 2951 (1940)
66. J. Rydberg Acta Chem.Scand. 4, 1503 (1950)
67. J. Rydberg Archiv Kemi 5, 413 (1953)
68. J. Rydberg Archiv Kemi 9, 81 (1955)
69. J. Rydberg Archiv Kemi 9, 109 (1955)
70. D. Dyrssen, L.G. Sillén Acta Chem.Scand. 7, 663 (1953)
71. L.G. Sillén Acta Chem.Scand. 10, 186 (1956)
72. D. Dyrssen Nucl.Science Eng. 16, 448 (1963)
73. S.H. Eberle, J.B. Schaefer, E.B. Brandau Radiochimica Acta 10, 91 (1968)
74. F.J.C. Rosotti, H. Rosotti "The Determination of Stability Constants" Mc Graw-Hill Book Company, London (1961)
75. L. Newman, D.N. Hume J.Am.Chem.Soc. 79, 4751, 4976 (1957)
76. K.B. Yatsimirskiy Zhur.Neorg.Khim. 1, 2306 (1956), Russ.J.Inorg.Chem. (engl. Übersetzung) 1, 139 (1956)

77. S.H. Eberle
Kernforschungszentrum
Karlsruhe, Bericht KFK-1286
(1970)
- 77a A.A. Zaytsev, Y.A.
Karelin, V.N. Kosyakov,
I.A. Lebedev, B.F.
Myasoedov, V.M. Nikolaev,
E.G. Chudinov, I.K.
Shvetsov
Proc. 4th United Nations
Int.Conf. on Peaceful Use
of Atomic Energy, Genf
(1971), Paper A/CONF. 49/P/689
78. L. Pauling
"Die Natur der chemischen
Bindung", Verlag Chemie,
Weinheim (1962)
79. H. Schweizer
Kernforschungszentrum
Karlsruhe, Bericht KFK-766
(1968)
80. B. Désiré, M. Hussonois,
R. Guillaumont
Compt.Rend. 269 C, 448 (1969)
81. L. Cilindro
unveröffentlicht
82. C. Keller
"The Chemistry of the Actinide
Elements", Verlag Chemie,
Weinheim (1971)
83. J. Gross
persönliche Mitteilung
84. F. Stoltz
J.Prakt.Chem. 55, 145 (1897)
85. A. Michaelis,
F. Engelhard
Ber. 41, 2668 (1908)
86. S. Jensen
Acta Chem.Scand. 13, 1668 (1959)
87. C. Keller, K.
Mosdzelewski
Radiochim.Acta 7, 185 (1967)
88. D. Dyrssen
Svensk Kem.Tid. 62, 153 (1950)

89. W. Schirmer, N. Wächter Act.Rev. 1, 125 (1968)
90. G. Friedländer, J.W. "Nuclear and Radiochemistry"
Kennedy, J.M. Miller J. Wiley and Sons, New York
(1964)
91. K.H. Lieser (Hrsgb.) "Einführung in die Kern-
chemie", Verlag Chemie,
Weinheim (1969)
92. A.H. Lowrey, C.F. George, Collected Abstr. 8. Int.
P. D'Autonio, J. Karle Congr. Crystallography (1969)
93. J. Karle persönliche Mitteilung an
H. Musso
94. D.E. Williams Acta Crystallogr. 21, 340
(1966)
95. J.P. Schaefer, J.Chem.Soc. A 1966, 528
P.J. Wheatley
96. S.H. Ali Kernforschungszentrum
Karlsruhe, Bericht KFK-580
(1967) (Dissertation
Universität Karlsruhe)

