

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

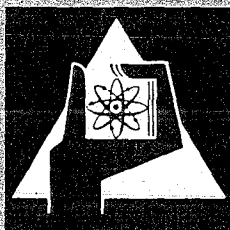
Juli 1972

KFK 1657

Institut für Radiochemie

**Mischkomplexe und höhere Uniligandenkomplexe
des fünfwertigen Neptuniums—
zur Koordinationsfähigkeit des NpO_2^+ -Ions**

H. Stöber



**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

Institut für Radiochemie

Juli 1972

K F K 1657

MISCHKOMPLEXE UND HÖHERE UNILIGANDENKOMPLEXE DES
FÜNFWERTIGEN NEPTUNIUMS -
ZUR KOORDINATIONSFÄHIGKEIT DES NpO_2^+ -IONS

Harald Stöber

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte
Dissertation

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

Zusammenfassung

Komplexverbindungen des fünfwertigen Neptuniums mit einer Ligandensorte ("Uniligandenkomplexe") und mit zwei Ligandensorten ("Mischkomplexe") wurden spektralphotometrisch untersucht und ihre Stabilitätskonstanten bestimmt. Durch Verwendung bestimmter Ligandentypen und Vergleich der gebildeten Komplexe untereinander wurde die maximale Koordinationsfähigkeit des Neptunyl(V) in den untersuchten Komplexbildnerlösungen ermittelt.

Folgende Komplexbildnertypen wurden verwendet: Monokarbonsäuren, Aminokarbonsäuren, Hydroxykarbonsäuren, Dikarbonsäuren, Aminopolykarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Dihydroxybenzole, β -Diketone.

Es ließen sich Uniligandenkomplexe der Zusammensetzung $(\text{NpO}_2)\text{L}$, $(\text{NpO}_2)\text{L}_2$ und $(\text{NpO}_2)\text{L}_3$ nachweisen (L = Ligand). Die maximale Koordinationszahl des Neptunyl(V)-Kations in diesen Verbindungen beträgt wahrscheinlich fünf, jedoch kann die Koordinationszahl sechs nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Bei der Untersuchung der Mischkomplexbildung wurde Nitrilotriessigsäure (H_3NTA) als Erstligand verwendet. Es zeigte sich, daß alle als Zweitkomplexbildner untersuchten Verbindungen Mischkomplexe bilden, welche die allgemeine Zusammensetzung $(\text{NpO}_2)(\text{NTA})(\text{A})$ haben (A = Zweitligand). Eine Anlagerung von mehr als einem Zweitligandenmolekül ließ sich in keinem Fall feststellen. Die maximale Koordinationszahl des Neptunyl(V)-Kations in diesen Mischkomplexen ist fünf.

Abstract

Complex compounds of pentavalent neptunium with one species of ligand ("uniligand complexes") and two species of ligand ("mixed complexes") have been investigated by spectrophotometry and their stability constants have been calculated. The coordination number of pentavalent neptunium was estimated by comparison of the complexes with different types of ligands.

The following types of complexing agents have been studied: monocarboxylic acids, aminocarboxylic acids, hydroxycarboxylic acids, dicarboxylic acids, aminopolycarboxylic acids, tricarboxylic acids, dihydroxybenzene compounds, β -diketones.

It was possible to prove the existence of uniligand complexes of composition $(\text{NpO}_2)\text{L}$, $(\text{NpO}_2)\text{L}_2$, $(\text{NpO}_2)\text{L}_3$ (L = ligand). The maximum coordination number of the neptunyl(V) cation in these compounds probably is five, but coordination number six cannot be excluded with certainty.

In the investigation of mixed complexes nitrilotriacetic acid (H_3NTA) has been used as the primary ligand. It is shown that all secondary ligands investigated form mixed complexes, having the general constitution $(\text{NpO}_2)(\text{NTA})(\text{A})$ (A = secondary ligand). It was not possible to demonstrate the addition of more than one secondary ligand molecule in any case. The maximum coordination number of neptunyl(V) cation in these mixed complex compounds results to be five.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Aufgabenstellung	2
1.3 Nomenklatur	2
2. Untersuchungsmethodik	3
2.1 Grundlagen	3
2.2 Untersuchung von höheren Komplexen der ein- und zweizähnigen Komplexbildner	4
2.3 Untersuchung von Mischkomplexen	4
2.4 Stabilitätskonstanten	8
2.5 Ermittlung der Komplexzusammensetzung	10
2.6 Berechnung der Konzentration der einzelnen Komponenten eines Komplexsystems	10
2.7 Dissoziationskonstanten	11
2.8 Arbeitsbedingungen	12
3. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei Ionenstärke 1	13
4. Ergebnisse	18
4.1 Vorversuche über Uniligandenkomplexe	18
4.1.1 Komplexe der ein- und zweizähnigen Komplexbildner	18
4.1.2 Komplexe der Nitrilotriessigsäure und Iminodiessigsäure	20
4.1.3 Mehrkerniger Komplex der Äthylen- diamintetraessigsäure	21
4.2 Versuche über 1:3-Komplexe der ein- und zweizähnigen Komplexbildner	24
4.3 Mischkomplexe	26
4.3.1 Einzähnige Zweitkomplexbildner	26
4.3.2 Zweizähnige Zweitkomplexbildner	27
4.3.3 Drei- und vierzähnige Zweitkomplexbildner.	35

5.	Diskussion	39
5.1	Spektralphotometrischer Nachweis von 1:3-Uni- ligandenkomplexen des fünfwertigen Neptuniums ..	39
5.2	Spektralphotometrischer Nachweis von Misch- komplexen des fünfwertigen Neptuniums	39
5.3	Zusammensetzung der Mischkomplexe	40
5.4	Stabilitätskonstanten der Mischkomplexe	41
5.5	Die Koordinationszahl des Neptunyl-Kations	41
5.6	Zusammenfassung	47
6.	Experimentelles	49
6.1	Np(V)-Lösung	49
6.2	Spektralphotometrische Messung	49
6.3	Dissoziationskonstantenbestimmung	50
6.4	Versuchseinrichtungen und Hilfsmittel	51
7.	Tabellen	52
8.	Literaturverzeichnis	66

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

In den bisher veröffentlichten Untersuchungen über Komplexe des Neptunyl(V)-Kations in Lösung wurden mit ein- und zweizähligen Liganden nur 1:1- und 1:2-Komplexe gefunden, in denen also das Zentralkation keine höhere Koordinationszahl als vier betätigt (53GRKA, 63ZOAL, 65MOME, 67KEEB, 68EBWE, 68ST). Mit dreizähligen Reaktionspartnern, wie Iminodiessigsäure, sind nur 1:1-Komplexe nachgewiesen worden, in denen drei Donatoratome des Liganden an das Neptunyl-Kation koordiniert sind (70EBWE). Auch mit vier- und mehrzähligen Aminopolykarbonsäuren fand man nur 1:1-Komplexe, in denen der Ligand dreifach gebunden ist, und zwar über eine Iminodiacetatgruppe (69EBWE, 70EBWE). Aus dem Vergleich der Neptunyl(V)-Komplexe folgt, daß offenbar in den 1:1-Aminopolykarbonaten das NpO_2^+ koordinativ ungesättigt ist.

Der Grund dafür liegt in der Struktur des Kations (lineare O=Me=O-Gruppierung), welche ein vollständiges Umfassen durch den Liganden nicht zuläßt und eine Anordnung der koordinierten Donatoratome auf oder in der Nähe der Äquatorebene erfordert (54ELZA, 59ZAPE, 61MGSM, 65BECA, 65PRJE, 68PABA).

In Komplexen des Uranyl(VI) und der anderen Me(VI)-dioxokationen wurden bis zu sechs koordinierte Donatoratome nachgewiesen (54ZA, 59ZAPE, 59ZAPL, 63GOSU, 65TAMU, 67LIKU, 67MINU, 69CAPM).

Das Neptunyl(V)-Kation gleicht geometrisch diesen Kationen. Aufgrund seiner kleineren Ladung sollte es einen größeren Koordinationsradius als das Uranyl(VI)-Kation besitzen, so daß bei ihm eigentlich eine Koordinationszahl von ebenfalls sechs oder mehr, in jedem Fall aber größer als vier, möglich sein sollte (49KRNE).

Demnach wären sowohl die 1:1-Komplexe des Np(V) mit Aminopolykarbonsäuren als auch die 1:2-Komplexe mit zweizähligen Liganden koordinativ ungesättigt, und man müßte erwarten, daß sich in beiden Komplextypen mindestens ein weiteres Donatoratom anlagern läßt. Mit einem vom Erstligand verschiedenen Zweitliganden würden dabei Mischkomplexe entstehen.

1.2 Aufgabenstellung

Es sollte geklärt werden:

1. Lassen sich in Lösungen mit ein- und zweizähnigen Komplexbildnern höher koordinierte Neptunyl(V)-Uniligandenkomplexe als die 1:2-Verbindungen nachweisen?
2. Lassen sich an die dreifach koordinierten 1:1-Komplexe des Neptunium(V) Zweitliganden anlagern und wenn ja, welche? (Bildung von Mischkomplexen). Als Primärligand ist dabei Nitrilotriessigsäure zu verwenden.
3. Welche Koordinationszahl hat das Neptunyl(V) gegebenenfalls in diesen Verbindungen?

Nitrilotriessigsäure wurde als Primärligand verwendet, da hier die 1:1-Verbindung eine hohe Stabilitätskonstante hat und in einem großen pH-Bereich stabil ist. Dadurch kann man die Konzentration der Zweitliganden, die Anionen schwacher Säuren sind, durch Änderung des pH in weitem Bereich variieren.

1.3 Nomenklatur

In dieser Arbeit wird folgende Nomenklatur angewandt:

Komplexbildner	: undissoziierter Reaktionspartner des Zentralkations
Ligand	: Anion des Komplexbildners
Uniligandenkomplex	: Komplex mit einer Komplexbildnerspecies
Mischkomplex	: Komplex mit mehr als einer Komplexbildnerspecies
Primärkomplex	: Uniligandenkomplex, mit dem ein Mischkomplex gebildet werden soll, unter Anlagerung eines vom ersten verschiedenen Liganden
Erstkomplexbildner bzw. Erstligand	: Reaktionspartner für die Bildung des Primärkomplexes
Zweitkomplexbildner bzw. Zweitligand	: Reaktionspartner, der mit dem Primärkomplex unter Bildung eines Mischkomplexes reagiert

2. Untersuchungsmethodik

2.1 Grundlagen

Die Untersuchung der Komplexe erfolgte in dieser Arbeit auf spektralphotometrischem Weg. Eine Komplexbildung des Neptunium(V) in Lösung läßt sich daran erkennen, daß die bei 9804 Å⁰ liegende Absorptionsbande des hydratisierten Neptunyl(V)-Kations nach höheren Wellenlängen verschoben ist (70EB/1). Erhöht man in einer Lösung von Neptunium(V) stufenweise die Ligandenkonzentration, entweder durch Erhöhung des pH, wobei der Komplexbildner stärker dissoziiert, oder durch Zugabe von Komplexbildner bei konstantem pH, so beobachtet man, wenn ein Komplex entsteht, im Absorptionsspektrum eine Abnahme des 9804 Å⁰-Peaks und eine dazu parallel laufende Zunahme der Komplexabsorptionsbande. Werden stufenweise mehrere Ligandenmoleküle an das Zentralkation angelagert, so wachsen die entsprechenden Komplexbanden nacheinander an, wobei jeweils die Bande des vorhergehenden Komplexes wieder zurückgeht. Jede zusätzliche Koordination an das Zentralkation macht sich demnach durch eine weitere Verschiebung der Absorptionsbande nach höheren Wellenlängen bemerkbar. Zur Beurteilung dieser spektralen Veränderungen werden die verschiedenen Spektren, die man bei Untersuchung einer Komplexbildungsreaktion erhalten hat, so übereinandergezeichnet, daß die Wellenlängen übereinstimmen.

Bei starker Verschiebung - es wurden Werte bis zu 274 Å⁰ gefunden - treten voneinander getrennte Peaks sowie isosbestische Punkte auf. Bei schwachen Verschiebungen beobachtet man lediglich eine allmähliche Verlagerung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenlängen, wobei ebenfalls isosbestische Punkte auftreten können. Das Erscheinen eines "isosbestischen Punktes" ist für sich allein ein Beweis für die Entstehung einer neuen Verbindung (63AS).

2.2 Untersuchung von höheren Komplexen der ein- und zweizähnigen Komplexbildner

Das Verfahren besteht darin, zu einer Lösung des 1:2-Komplexes weiteren Ligand in möglichst hoher Konzentration zuzusetzen und das Spektrum auf eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen zu kontrollieren. Wenn nichts derartiges beobachtet wird, ist anzunehmen, daß keine weitere Anlagerung von Ligand erfolgt. Bei den Systemen, die bis zu sehr hohen Ligandenkonzentrationen eine zunehmende schwache Verschiebung zeigen, ohne daß neue, von der ersten getrennte, Absorptionsbanden auftreten (Benzoesäure, Essigsäure, Glykolsäure), muß durch Berechnung geklärt werden, ob 1:3-Komplexe vorliegen oder nicht. Als Komplexbildner wurden hier mehrere der in Tabelle 1 angeführten ein- und zweizähnigen Verbindungen untersucht. Als "einzähnige", "zweizähnige", usw. Komplexbildner werden in dieser Arbeit Verbindungen betrachtet, die eine, zwei, usw. funktionelle Gruppen im Molekül enthalten. Das gilt auch für die Karboxylgruppe, obwohl sie zwei mögliche Donatoratome enthält.

2.3 Untersuchung von Mischkomplexen

Zum Nachweis von Mischkomplexen mit zwei verschiedenen Liganden sind im Prinzip drei Versuche erforderlich: je ein Versuch mit einem der beiden Komplexbildner sowie ein dritter Versuch mit einem Gemisch beider. Mit den Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln, die man für die beiden Uniligandenkomplexe ermittelt hat, kann ein Sollwert der "Meßgröße" für das Gemisch der Komplexbildner unter der Annahme, daß nur Uniligandenkomplexe vorliegen, berechnet werden. Weicht dieser signifikant von den experimentellen Daten aus Versuch drei ab, wird dies der Anwesenheit eines Mischkomplexes zugeschrieben (72EBST). Aus der Größe der Abweichung kann die Stabilitätskonstante und die Zusammensetzung der Mischkomplexe berechnet werden. Als "Meßgröße" für die erwähnten Rechnungen diene in der vorliegenden Arbeit die Lichtabsorption bei bestimmter Wellenlänge (Extinktion).

Das spektralphotometrische Untersuchungsverfahren der Mischkomplexe wurde aufgrund der Vorstellung ausgewählt, daß die $N_p(V)$ -Absorptionsbande sich in jedem Falle verändert, wenn ein wei-

teres Ligandenmolekül an das Zentralkation koordiniert wird, unabhängig davon, ob dieses dem bereits gebundenen Molekül gleicht oder nicht. Sind die neu entstandenen Komplexbanden gegenüber den Absorptionsbanden aller anderen in der Lösung vorhandenen Np(V)-haltigen Species deutlich verschoben, ist dies allein, auch ohne Rechnung, bereits ein Hinweis auf die Komplexbildung.

Die Absorptionsbande des Neptunium(V)-Nitrilotriessigsäure-1:1-Komplexes liegt bei 9905 Å (Abbildung 1). Sie ist gegen die Bande des Np(V)-aquokations um 101 Å verschoben. Der Komplex enthält drei gebundene Donatoratome (70EBWE).

Die Verschiebung bei Entstehung eines Mischkomplexes dürfte somit einige 10 Å je gebundenes Donatoratom betragen.

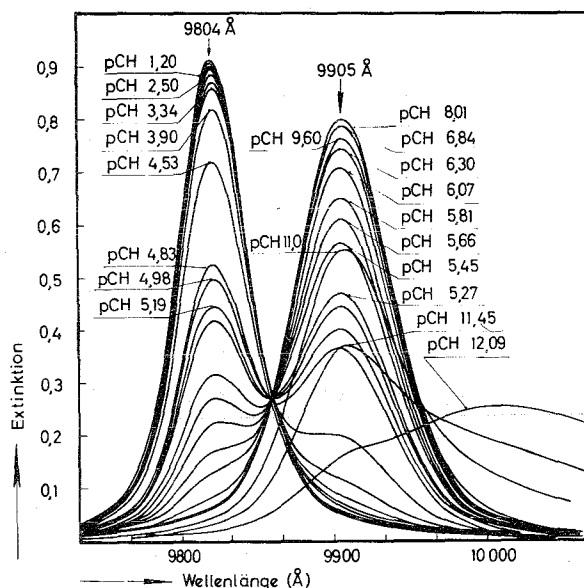


ABBILDUNG 1 Absorptionsspektren des Systems Np(V)/Nitrilotriessigsäure erhalten durch stufenweise Erhöhung des pCH-Wertes, $\mu = 1$; Temp.: $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

$$|\text{NpO}_2^+| = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$|\text{H}_3\text{NTA}| = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

Die Bande bei 10 000 Å entspricht dem Komplex-Hydroxid

Für die Messungen wurden drei Arbeitsweisen angewandt:

1. Es wird das Spektrum des Neptunynitriilotriacetats aufgezeichnet und dann bei konstantem pH - ca. pH 8 bis 9 - stufenweise Zweitligand zugesetzt. Bei diesem pH-Wert ist der Nitriilotriacetat-Komplex vollständig gebildet und unterliegt noch nicht der Hydrolyse, die etwa ab pH 9,5 eintritt (69WE).
2. In einer Lösung, die von vornherein die beiden Komplexbildner enthält, wird, ausgehend von ca. pH 8, der pH-Wert stufenweise weiter erhöht. Dieses Verfahren ist bei der Bildung von starken Komplexen anwendbar, da hier die Hydrolyse bei höherem pH eintritt. Nach jeder Erhöhung der Ligandenkonzentration, bzw. des pH, wird ein Absorptionsspektrum der Lösung aufgenommen.
3. Sollen sehr hohe Konzentrationen an Zweitligand bei konstanter Ionenstärke erreicht werden (bis 1 Mol/l), ist es erforderlich für jeden Meßpunkt einen Ansatz aus der berechneten Menge Neptunium(V), Nitrilotriessigsäure, Zweitkomplexbildner und NaClO_4 herzustellen. Die verschiedenen Lösungen werden auf pH 8 bis 9 gebracht und von jeder ein Absorptionsspektrum aufgenommen.

Häufig wurden in der vorliegenden Arbeit die Verfahren 1 und 2 in einer Meßreihe kombiniert, um optimale spektrale Veränderungen zu erreichen.

Bei jedem der zu untersuchenden Systeme wurde am Beginn der Meßreihe zunächst bei ca. pH 2 die Absorptionsbande des hydratisierten Neptunylkations aufgenommen, um dessen Konzentration zu bestimmen. Eine hohe Konzentration des Zweitliganden war bei schwachen Komplexbildnern erforderlich, um bei der geringen Anlagerungstendenz einen ausreichenden Komplexbildungsgrad zu erreichen. Darüber hinaus wurde in allen Systemen die Endkonzentration an Zweitligand so hoch wie möglich gewählt (bis zu 1 Mol/l, bei einer Konzentration an Neptunyl(V) von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und an Nitrilotriessigsäure von $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l), um die höchstmögliche Koordination an das Zentralkation zu erreichen. Als Zweitkomplexbildner wurden die in Tabelle 1 aufgeführten ein-, zwei- und mehrzähligen Verbindungen untersucht.

TABELLE 1 Verwendete Zweitkomplexbildner für Mischkomplexe

	Abkürzung
<u>1-zählige Komplexbildner</u>	
Benzoessäure	HBS
Essigsäure	HAC
<u>2-zählige Komplexbildner</u>	
Acetylaceton	ACAC
α -Aminoessigsäure	HAAC
α -Aminopropionsäure	HAAPS
α -Aminobuttersäure	HAABS
β -Aminopropionsäure	HBAPS
γ -Aminobuttersäure	HGABS
Brenzcatechin	BRENZ
Glykolsäure	HGLY
Malonsäure	H ₂ MAL
Oxalsäure	H ₂ OX
Phthalsäure	H ₂ PHTHAL
α -Picolinsäure	HAPS
Resorcin	RESOR
Salicylsäure	HSAL
α -Tropolon	ATROP
<u>Mehrzählige Komplexbildner</u>	
Iminodiessigsäure	H ₂ IDA
Zitronensäure	H ₃ CIT

2.4 Stabilitätskonstanten

Für die Berechnung der Stabilitätskonstanten wurde das Rechenprogramm KOMPLEX 1 verwendet (71EB), das aus dem nur für Uniligandenkomplexe bestimmten Programm PHOTO4 entwickelt wurde (70EB/2). Eingabedaten sind die gemessenen Extinktionen, Konzentrationen und pCH-Werte des Versuchs sowie die Stabilitätskonstanten und molaren Extinktionsmoduln der aufgrund der vorhandenen Komplexbildner möglichen Uniligandenkomplexe. Weiter ist ein Schätzwert der Stabilitätskonstanten des Mischkomplexes sowie seiner Extinktionsmoduln einzugeben.

Die Beziehung zwischen Extinktion und den Stabilitätskonstanten, den Ligandenanionenkonzentrationen, der Metallkonzentration und den molaren Extinktionsmoduln ergibt sich aus dem Postulat, daß die Extinktion einer Lösung sich additiv aus den Extinktionen sämtlicher in der Lösung vorhandenen Species zusammensetzt, z.B.:

$$E(\lambda) = E_{M,\lambda} + E_{ML,\lambda} + E_{ML_2,\lambda} + E_{MA,\lambda} + E_{MA_2,\lambda} + E_{MLA,\lambda} \dots$$

Hier bedeuten:

- $E(\lambda)$ = Extinktion bei Wellenlänge λ
 Index M = unkomplexes Metallion
 Index ML = 1:1-Komplex mit Erstligand L
 Index ML_2 = 1:2-Komplex mit Erstligand L
 Index MA = 1:1-Komplex mit Zweitligand A
 Index MA_2 = 1:2-Komplex mit Zweitligand A
 Index MLA = Mischkomplex mit Erstligand L und Zweitligand A

Man erhält hieraus:

$$E(\lambda) = |M_o| \cdot \frac{\epsilon_{M,\lambda} + \sum(\epsilon_{ML_i} \cdot \beta_{L,i} \cdot |L|^i)_{\lambda} + \sum(\epsilon_{MA_j} \cdot \beta_{A,j} \cdot |A|^j)_{\lambda} + \sum(\epsilon_{ML_n A_m} \cdot \beta_{ML_n A_m} \cdot |L|^n \cdot |A|^m)_{\lambda}}{1 + \sum(\beta_{L,i} \cdot |L|^i) + \sum(\beta_{A,j} \cdot |A|^j) + \sum(\beta_{ML_n A_m} \cdot |L|^n \cdot |A|^m)}$$

Hier bedeuten:

$E(\lambda)$	=	Extinktion bei Wellenlänge λ
$ M_o $	=	Gesamte Metallionenkonzentration
ϵ_λ	=	molarer Extinktionsmodul bei Wellenlänge λ
β_i	=	Stabilitätskonstante des Komplexes ML_i
β_j	=	Stabilitätskonstante des Komplexes MA_j
$ L $	=	Konzentration der Anionen des Erstliganden
$ A $	=	Konzentration der Anionen des Zweitliganden
Index M	=	unkomplexes Metallion

Die Gleichung ist hergeleitet unter Voraussetzung der Gültigkeit des Lambert-Beerschen-Gesetzes.

Für den Fall eines 1:1:1-Mischkomplexes des Np(V) mit Nitrilotriessigsäure und einem einwertigen Zweitliganden "A" ergibt sich:

$$E = |Np(V)| \frac{\epsilon_o + \epsilon_1 \cdot \beta_1 |NTA| + \epsilon_2 \cdot \beta_2 |A| + \epsilon_3 \cdot \beta_3 |A|^2 + \epsilon_G \cdot \beta_G |NTA| |A|}{1 + \beta_1 |NTA| + \beta_2 |A| + \beta_3 |A|^2 + \beta_G |NTA| |A|}$$

Hier bedeuten:

Index o	:	NpO_2^+
Index 1	:	$NpO_2(NTA)^{2-}$
Index 2	:	$NpO_2(A)$
Index 3	:	$NpO_2(A)_2^-$
Index G	:	$NpO_2(NTA)(A)^{3-}$

Das Rechenprogramm arbeitet so, daß es diejenige Stabilitätskonstante für den gemischten Komplex " β_G " sucht, mit der die berechnete Extinktion möglichst nahe gleich der gemessenen Extinktion ist, unter Anwendung des Kriteriums der kleinsten Fehlerquadratsumme (70EB/1, S. 167).

Die Fehlerquadratsumme wird wie folgt definiert:

$$FQS = \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{\lambda_1}^{\lambda_n} (E_{\text{experimentell}} - E_{\text{berechnet}})^2$$

i : Index der Meßpunkte

λ : Index der Meßwellenlängen

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten der gemischten Komplexe ist es erforderlich, die Stabilitätskonstanten und molaren Extinktionsmoduln der Uniligandenkomplexe aus beiden Ligandensorten mit bestmöglicher Genauigkeit zu bestimmen. Daher war es in jedem Fall notwendig, die entsprechenden Uniligandenkomplexe spektral-photometrisch zu untersuchen.

2.5 Ermittlung der Komplexzusammensetzung

Entstehen bei der Bildung von Komplexen neue, von der Absorptionsbande der Ausgangsverbindung getrennte Banden, so kann aus ihrer Anzahl bereits auf die Anzahl der stufenweise gebildeten Komplexe geschlossen werden. Deren Zusammensetzung ist damit allerdings noch nicht gegeben. Findet lediglich eine allmähliche Verschiebung des Absorptionsmaximums statt, ohne daß neue getrennte Banden zu erkennen sind, so ist unmittelbar weder die Zahl noch die Zusammensetzung der Komplexe ersichtlich, sondern nur die Tatsache, daß Komplexe gebildet werden. Die vollständige Aufklärung des Reaktionsschemas erfolgt durch Berechnung der Stabilitätskonstanten.

Wie in Abschnitt 2.4 erwähnt, werden diese in der vorliegenden Arbeit nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme ermittelt. Berechnet man die Stabilitätskonstanten für verschiedene Reaktionsschemata, so ist dasjenige "richtig", für das sich die kleinste Fehlerquadratsumme ergibt. Ein Komplex, dessen Stabilitätskonstante zu Null berechnet wird, gilt als nicht existierend, bzw. er kann nicht als nachgewiesen gelten, wenn der Fehler der Stabilitätskonstanten +100% überschreitet.

2.6 Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten eines Komplexsystems

Ein anschauliches Bild der Komplexbildung wird erhalten, indem man die Konzentration der einzelnen Komponenten des Reaktionsschemas als Funktion der Ligandenkonzentration bzw. des pH-Wertes aufträgt.

In den Fällen, in denen keine von der Anfangsbande getrennten Komplexabsorptionsbanden auftreten, kann aus den Konzentrationen

der Einzelkomponenten näherungsweise die Wellenlänge des Absorptionsmaximums für einen bestimmten Komplex ermittelt werden. Es ist dies die Maximumwellenlänge desjenigen Spektrums, für das der höchste Anteil des betrachteten Einzelkomplexes am Gesamtsystem berechnet wurde.

Für den Anteil einer Komponente, z.B. eines Mischkomplexes, erhält man, wenn die Gesamtkonzentration metallhaltiger Species sich wie folgt zusammensetzt:

$$|M_o| = |M| + |ML| + |MA| + |MA_2| + |MLA|$$

M_o = Gesamtmenge metallhaltiger Species

M = Metallkation

ML = 1:1-Komplex mit Ligand L

MA = 1:1-Komplex mit Ligand A

MA_2 = 1:2-Komplex mit Ligand A

MLA = Mischkomplex mit jeweils einem Ligandenmolekül L und A

$$\beta_G = \frac{|MLA|}{|M| \cdot |L| \cdot |A|}$$

$$|MLA| = \frac{\beta_G \cdot |L| \cdot |A|}{1 + \beta_{1L} \cdot |L| + \beta_{1A} \cdot |A| + \beta_{2A} \cdot |A|^2 + \beta_G \cdot |L| \cdot |A|} \cdot |M_o|$$

β_{1L} = Bruttostabilitätskonstante des Komplexes ML

β_{1A} = Bruttostabilitätskonstante des Komplexes MA

β_{2A} = Bruttostabilitätskonstante des Komplexes MA_2

β_G = Bruttostabilitätskonstante des Komplexes MLA

2.7 Dissoziationskonstanten

Da in der Literatur teilweise nur Dissoziationskonstanten bei Ionenstärke 0,1 und kleiner angegeben werden, die vorliegenden Untersuchungen aber durchweg bei Ionenstärke 1 erfolgten, wurden, soweit erforderlich, die pK-Werte der verwendeten Komplexbildner bei dieser Ionenstärke (eingestellt mit $NaClO_4$) bestimmt. Die pK-Werte der Verbindungen, deren Komplexe berechnet wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2 Dissoziationskonstanten

Komplexbildner	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	μ	°C	Literatur
HAC	4,60				1,0	25	68ST
HBS	4,12				1,0	25	d.A.
HAAC	2,43	9,76			1,0	20	64SIMA
HAAPS	2,49	9,79			1,0	20	64SIMA
HAABS	2,31	9,66			1,0	20	64SIMA
HBAPS	3,54	10,20			1,0	25	d.A.
HGABS	4,33	10,81			1,0	25	d.A.
HGLY	3,64				1,0	20	64SIMA
H ₂ OX	1,19	4,21			0,5	25	64SIMA
HSAL	2,88	13,5			1,0	25	d.A.
ACAC	7,60				1,0	25	d.A.
H ₂ IDA	2,54	9,12			0,1	30	64SIMA
H ₃ NTA	1,10	1,99	2,27	8,96	1,0	20	67AN
H ₃ CIT	2,52	3,81	4,91		1,0	20	64SIMA

2.8 Arbeitsbedingungen

Die Messungen wurden bei Ionenstärke 1 durchgeführt, um hohe Ligandenkonzentrationen bei konstanter bzw. nur relativ wenig veränderter Ionenstärke erreichen zu können. Bei mehreren Meßreihen wurde die Endkonzentration an Ligand so hoch eingestellt, daß hier die Ionenstärke über 1 lag. In einem Fall lag die Endionenstärke über 2 (Untersuchung des Systems Np(V)/HAC durch Zusatz von Na-Acetat).

Die Ionenstärke wurde mit NaClO₄ eingestellt, da bisher kein Einfluß der ClO₄⁻ - Ionen auf die Neptunyl(V)-Absorptionsbande festgestellt werden konnte. Offenbar bildet es keine Komplexe mit Neptunyl(V) und kann daher bei den spektralphotometrischen Untersuchungen nicht störend wirken.

Die bei den einzelnen Versuchen verwendeten Neptunium(V)- und Komplexbildnerkonzentrationen sowie die benutzte Küvettengröße sind in den jeweiligen Tabellen im Anhang dieser Arbeit angeführt. Die Versuchstemperatur lag bei allen Messungen bei 25°C.

3. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei Ionenstärke 1

Zur Untersuchung von Komplexgleichgewichten ist die Messung der Konzentration an freien Wasserstoffionen erforderlich. In verdünnten Lösungen mit Ionenstärke $\leq 0,1$ sind die Wasserstoffionen-Aktivitätskoeffizienten in der Regel bekannt (für $\mu = 0,1$: 0,82 - 67AL), so daß man aus der direkt gemessenen H-Ionenaktivität (pH) die gewünschte Größe berechnen kann. Für Ionenstärke 0,1 sind vom National Bureau of Standards, Washington, eine Reihe von Eichpuffern festgelegt worden, die genügend genau sind, um eine Glaselektrode damit eichen zu können (64BA).

Für Ionenstärke 1 gibt es keine den Genauigkeitsansprüchen genügende Eichpuffer und ein H-Ionenaktivitätskoeffizient ist bisher nicht bekannt geworden. Man behilft sich oft mit Vergleichslösungen bekannter Säurekonzentration und Ionenstärke, z.B. hergestellt durch Einwiegen von HClO_4 und NaClO_4 . Diese sind jedoch nur bis zu einer Säurekonzentration von 0,001 m genügend genau herstellbar und nur wenig beständig. Beim Extrapolieren auf einen höheren pH-Bereich ist ein unzulässig großer Fehler zu befürchten.

Es wurde daher untersucht, ob sich eine Glaselektrode mit Puffern von $\mu = 0,1$ so eichen läßt, daß aus ihrem Signal für eine Lösung von $\mu = 1$ der $\text{pCH} = -\lg|\text{H}^+|$ zu berechnen ist. Es hat sich international eingebürgert, bei Lösungen, für die der H-Ionenaktivitätskoeffizient nicht bekannt ist, statt des pH-Wertes den negativen Logarithmus der H-Ionen-K o n z e n t r a t i o n = pCH anzugeben (64BA).

Die EMK einer Glaselektrode bei unterschiedlicher Ionenstärke

Für die Berechnung des pH-Wertes einer Lösung mit $\mu = 0,1$ aus den gemessenen EMK-Werten der Elektrode (für Lösung und geeigneten Eichpuffer) und der Elektrodensteigung S ($\Delta E/\Delta \text{pH}$) gilt:

$$\text{pH} = \text{pH}_{\text{Puffer}} + \frac{E_{\text{Puffer}} - E_{\text{Lösung}}}{S}$$

(EMK als Spannung E in Millivolt |mV| gemessen)

Durch Umformen erhält man:

$$pH = pH_{\text{Puffer}} + \frac{E_{\text{Puffer}}}{S} - \frac{E_{\text{Lösung}}}{S}$$

Da für eine gegebene Elektrode bei gegebener Temperatur und Ionenstärke E_{Puffer} und S feste Größen sind, kann man sie mit der festen Größe pH_{Puffer} zu einer Konstanten K zusammenfassen:

$$pH = K - \frac{E_{\text{Lösung}}}{S}$$

$$\text{mit } K = pH_{\text{Puffer}} + \frac{E_{\text{Puffer}}}{S} = \text{const.}$$

Daraus folgt:

$$E_{\text{Lösung}} = S \cdot K - S \cdot pH$$

wobei $S \cdot K = A$ ebenfalls konstant ist. Für zwei Lösungen mit $\mu = 0,1$ und $\mu = 1$ kann man schreiben:

$$E_{0,1} = A_{0,1} - S_{0,1} \cdot pH \quad (\mu = 0,1)$$

und

$$\begin{aligned} E_1 &= A_1 + S_1 \cdot \lg a_H \\ &= A_1 + S_1 \cdot \lg(c_H \cdot f_H) \\ &= A_1 + S_1 (\lg c_H + \lg f_H) \\ &= A_1 + S_1 \cdot \lg f_H + S_1 \cdot \lg c_H \\ &= A_1^* + S_1 \cdot \lg c_H \end{aligned}$$

$$\text{mit } A_1^* = A_1 + S_1 \cdot \lg f_H$$

(a_H = Wasserstoffionenaktivität; f_H = Wasserstoffionen-Aktivitätskoeffizient)

Daraus folgt:

$$E_1 = A_1^* - S_1 \cdot pCH \quad (\mu = 1)$$

Die Abhängigkeit der EMK der Glaselektrode von der Ionenstärke kann mit der entsprechenden Abhängigkeit der Elektrodenkonstanten A und der Steigung S beschrieben werden, wobei in A^* noch der Aktivitätskoeffizient f_H enthalten ist.

Um die vorliegende Frage der Glaselektrodeneichung klären zu können, mußte der Einfluß der Ionenstärke auf A und S untersucht werden.

Messungen mit der Glaselektrode bei Ionenstärke 1

Es wurden durch genaues Abpipettieren von 0,1 m HCl bzw. NaOH und Einwiegen von festem NaClO_4 Lösungen mit verschiedener H^+ -Ionenkonzentration und Ionenstärke 1 hergestellt und mit einer Glaselektrode gemessen. Parallel dazu wurden Eichpuffer von Ionenstärke 0,1 gemessen. Wie Abbildung 2 zeigt, ergeben sich beim Auftragen der EMK als Funktion des pCH bzw. pH Geraden, die einen vertikalen Abstand von ca. 20 mV haben und nicht genau parallel laufen.

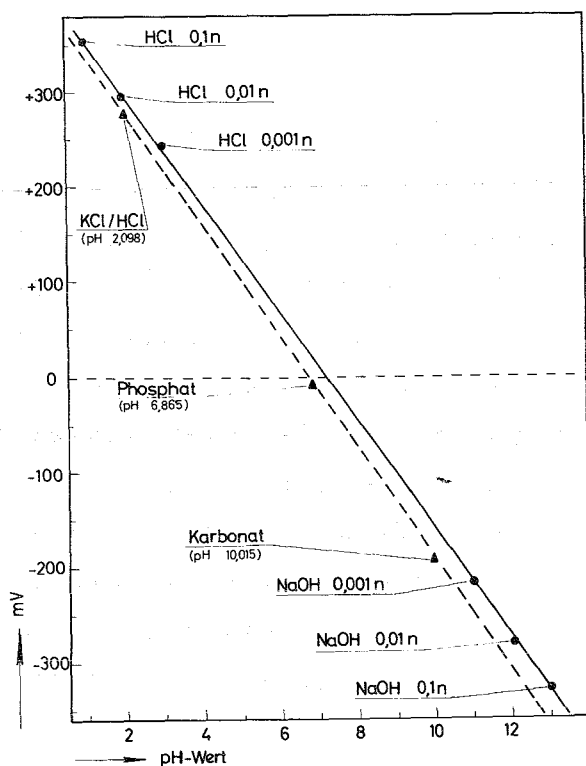


ABBILDUNG 2

Kurve zur Eichung einer Glaselektrode

- ▲--- NBS-Puffer ($\mu=0,1$)
 - HCl- bzw. NaOH-Lösungen mit $\mu=1$ (Ionenstärke mit NaClO_4 eingestellt)
- Temp.: $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Das heißt, daß die Elektrodenkonstante und die Steigung bei verschiedener Ionenstärke verschieden sind. Beide Parameter sind von Glaselektrode zu Glaselektrode anders und verändern sich auch mit der Zeit. Tabelle 3 zeigt, wie sich die Parameter A und S für zwei Glaselektroden unterscheiden.

TABELLE 3 Elektrodenkonstanten für zwei Glaselektroden (25°C)

	Eichpuffer $\mu=0,1$		Lösung $\mu=1$		$\frac{A_1^*}{A_{0,1}}$	$\frac{S_1}{S_{0,1}}$
	$A_{0,1}$ mV	$S_{0,1}$ mV/pH	A_1^* mV	S_1 mV/pH		
Elektrode 1	388,16	59,166	395,01	57,059	1,014	0,961
Elektrode 2	403,37	59,436	409,13	57,148	1,016	0,964

Wesentlich ist, daß offenbar die Quotienten $A_1^*/A_{0,1}$ und $S_1/S_{0,1}$ innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Versuche über mehrere Monate und mit anderen Elektroden ergeben, daß sie zeit- und elektrodenunabhängige Konstanten sind (bei Glaselektroden!). Es genügt also eine Eichung der Glaselektrode mit den verfügbaren Eichpuffern von Ionenstärke 0,1, um mit Hilfe dieser Quotienten die Elektrodenkonstanten für Ionenstärke 1 berechnen zu können. Dafür gilt:

$$A_1^* = g \cdot A_{0,1}$$

$$g = 1,015$$

$$S_1 = f \cdot S_{0,1}$$

$$f = 0,963$$

(für Lösungen, deren Ionenstärke mit NaClO_4 eingestellt wurde!).

Bei Glaselektroden ändert sich die Elektrodenkonstante A innerhalb von Stunden. Es wurden daher vor und nach jeder spektralphotometrischen Meßserie die drei Puffer (KCl/HCl, Phosphat, Karbonat) gemessen und jeweils das Mittel der mV-Ablesungen zur Berechnung von $A_{0,1}$ und $S_{0,1}$ verwendet. Dies geschah mit Hilfe der Ausgleichrechnung, um nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme die Meßpunkte der drei Puffer möglichst genau einer Geraden anzugleichen (65KÜFl, S. 193). Ferner wurde, um die Interpolationsfehler zu verringern, die pCH-Berechnung jeweils auf den Eichpuffer bezogen, dessen pH dem pCH der Meßlösungen am nächsten lag (Referenzpuffer). Die dabei angewandte Berechnungsformel ergibt sich wie folgt:

$$\text{pCH} = K_1 - \frac{E_1}{S_1} \quad K_1 = \frac{A_1^*}{S_1} \quad (\text{für } \mu = 1)$$

$$\text{pH}_{\text{Ref.}} = K_{0,1} - \frac{E_{0,1}}{S_{0,1}} \quad K_{0,1} = \frac{A_{0,1}}{S_{0,1}} \quad (\text{für } \mu = 0,1)$$

$$pCH - pH_{\text{Ref.}} = \frac{A_1^*}{S_1} - \frac{A_{0,1}}{S_{0,1}} - \frac{E_1}{S_1} + \frac{E_{0,1}}{S_{0,1}}$$

Und daraus:

$$pCH = pH_{\text{Ref.}} + \frac{g \cdot A_{0,1}}{f \cdot S_{0,1}} - \frac{A_{0,1}}{S_{0,1}} - \frac{E_1}{f \cdot S_{0,1}} + \frac{E_{0,1}}{S_{0,1}}$$

4. Ergebnisse

4.1 Vorversuche über Uniligandenkomplexe

4.1.1 Komplexe der ein- und zweizähnigen Komplexbildner

Mit allen Liganden, mit Ausnahme von β -Aminopropionsäure und γ -Aminobuttersäure, wurden 1:1- und 1:2-Komplexe nachgewiesen (Tabelle 4). Sie haben die Zusammensetzung NpO_2L und NpO_2L_2 (L = Ligand). Benzoesäure und Essigsäure ergeben sehr schwache 1:2-Komplexe, deren Stabilitätskonstanten nur ungenau berechnet werden konnten. Mit β -Aminopropionsäure konnte nur ein 1:1-Komplex nachgewiesen werden. Die γ -Aminobuttersäure scheint ein so schwacher Komplexbildner zu sein, daß es bisher nicht möglich war, mit ausreichender Genauigkeit eine Stabilitätskonstante zu berechnen. Die spektrale Veränderung deutet jedoch auf die Bildung eines solchen Komplexes hin. Den stabilsten Komplex ergibt Salicylsäure mit $\beta_1 = 1,12 \cdot 10^7$; sie übertrifft also in der Komplexbildungsstärke sogar die dreizähnigen Liganden Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure. Die berechneten Stabilitätskonstanten und beobachteten Wellenlängenverschiebungen der Uniligandenkomplexe sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Spektren der untersuchten Systeme lassen zwei Arten der auf Komplexbildung zurückzuführenden Absorptionsbandenverschiebung erkennen, die in charakteristischer Weise verschieden sind. Mit Essigsäure z.B. beobachtet man bei Erhöhen der Ligandenkonzentration nur eine allmähliche Verschiebung des Bandenmaximums unter Verringerung der Extinktion (Abbildung 3). Die Komplexbande hat offenbar eine große Halbwertsbreite sowie geringe Intensität. Das hat zur Folge, daß sich die Lage des Bandenmaximums nur ungenau bestimmen läßt. Eine näherungsweise Ermittlung des Bandenmaximums erfolgte für den Np(V) -Essigsäure-Komplex und alle anderen Systeme, die diese Art der spektralen Verschiebung zeigen, mit Hilfe der Berechnung der Anteile der verschiedenen Neptunium-haltigen Species, wie in Abschnitt 2.6 beschrieben. Die so erhaltenen Werte der spektralen Verschiebung sind ebenfalls in Tabelle 4 aufgeführt.

Typisch für die Bandenverschiebung mit zweizähnigen Liganden sind die in Abbildung 4 dargestellten Spektren der Np(V) - α -Aminoessigsäure-Komplexe

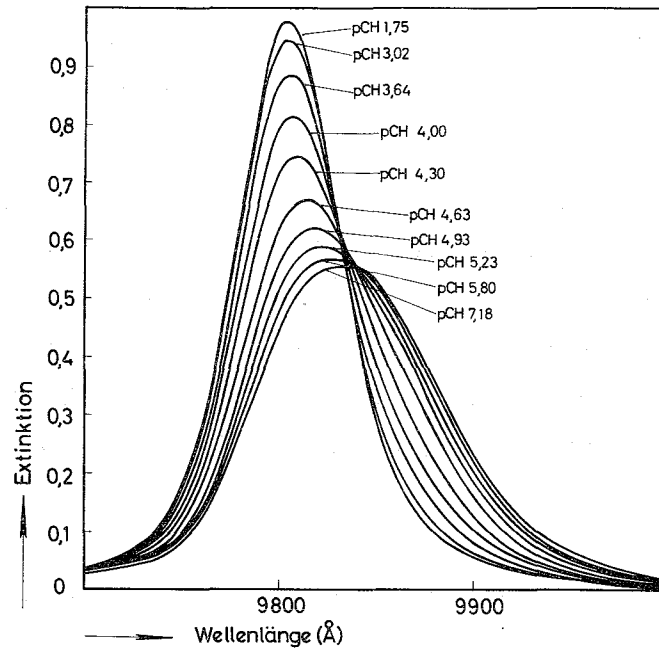


ABBILDUNG 3 Absorptionsspektren des Systems Np(V)/Essigsäure, erhalten durch stufenweise Erhöhung des pCH-Wertes
 $\mu = 1$, Temp.: $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$
 $|\text{NpO}_2^+| = 2,49 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$
 $|\text{HAC}| = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l}$

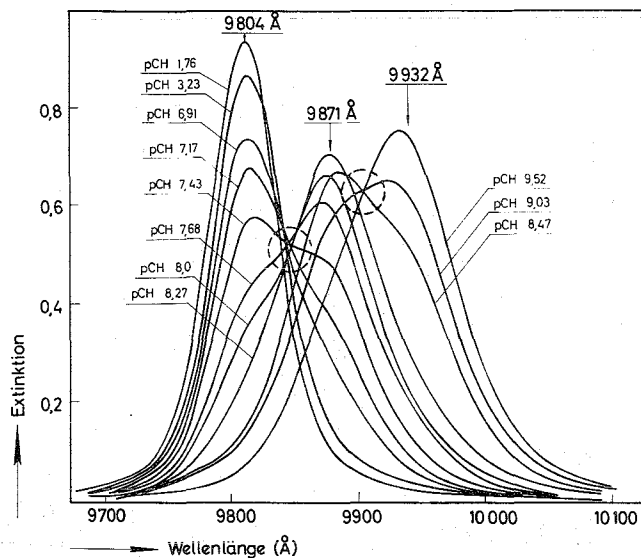


ABBILDUNG 4 Absorptionsspektren des Systems Np(V)/ α -Aminoessigsäure, erhalten durch stufenweise Erhöhung des pCH-Wertes
 $\mu = 1$, Temp.: $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$
 $|\text{NpO}_2^+| = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$
 $|\text{HAAC}| = 1 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l}$

Mit zunehmender Ligandenkonzentration treten nacheinander zwei isolierte Absorptionsbanden bei 9871 Å bzw. 9932 Å auf. Die verschiedenen Spektren schneiden sich in zwei isosbestischen Punkten, wodurch die sukzessive Entstehung von zwei Komplexen direkt angezeigt wird (68EBWE).

Die Wellenlängendifferenz zwischen der Bande des hydratisierten NpO_2^+ -Kations und der Bande des 1:1-Komplexes beträgt für die untersuchten Systeme 67 Å bis 152 Å, die zwischen dieser und der Bande des 1:2-Komplexes 54 Å bis 88 Å. Im Gegensatz zu diesen großen Unterschieden ist die Wellenlängenverschiebung für alle Aminopolykarbonsäuren etwa gleich (95 ± 10 Å) (69WE).

4.1.2 Komplexe der Nitrilotriessigsäure und Iminodiessigsäure

Im Gegensatz zu früheren Messungen wurden auch bei Nitrilotriessigsäure und Iminodiessigsäure 1:2-Komplexe gefunden. Abbildung 5 zeigt die Absorptionsspektren des Systems $\text{Np(V)}/\text{H}_2\text{IDA}$. Es ergibt sich ein den Komplexen der zweizähligen Liganden ähnliches Bild mit zwei isolierten Komplexbanden.

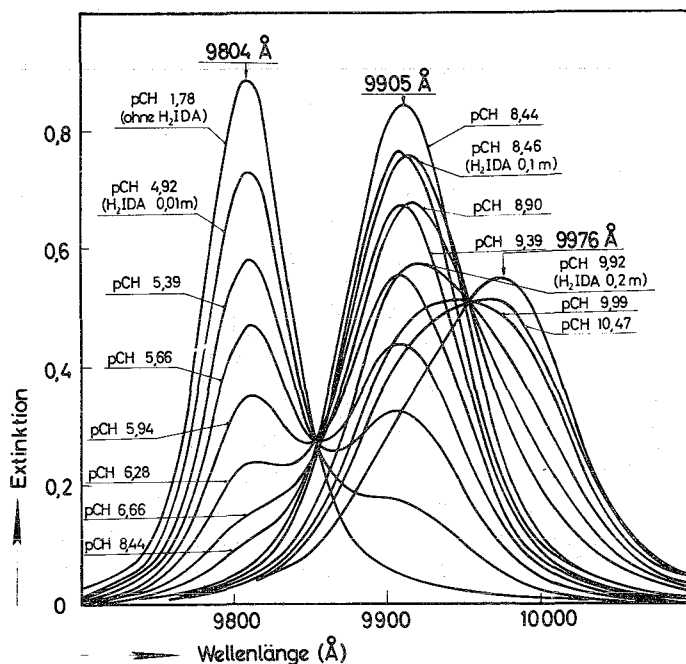


ABBILDUNG 5. Absorptionsspektren des Systems $\text{Np(V)}/\text{Iminodiessigsäure}$, erhalten durch Erhöhung des pCH-Wertes und der Komplexbildnerkonzentration

$$\mu = 1, \text{Temp.: } 25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$$

$$|\text{NpO}_2^+| = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$|\text{H}_2\text{IDA}| = 0 \text{ bis } 2 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/L}$$

Bei Nitrilotriessigsäure ist nur eine äußerst schwache zusätzliche Verschiebung des Neptunynitrilotriacetatpeaks festzustellen. In beiden Fällen ist die Bindung des zweiten Liganden sehr schwach: $K_2:K_1 \leq 10^{-4}$ (Tabelle 4).

4.1.3 Mehrkerniger Komplex der Äthylendiamintetraessigsäure

Um eine Bestätigung der dreifachen Koordination von Aminopolycarbonsäuren an das Neptunylkation zu erhalten, wurde auch das System $\text{NpO}_2^+/\text{EDTA}$ spektralphotometrisch untersucht. Die Konzentration an Neptunium(V) wurde doppelt so hoch wie die der EDTA gewählt. Wie aus Abbildung 6 hervorgeht, verschwand bei Erhöhung des pCH die Bande des hydratisierten Neptunyls vollständig, und es entstand eine einzige neue Bande bei 9894 Å. Daraus muß geschlossen werden, daß je zwei NpO_2^+ -Ionen an ein EDTA-Molekül gebunden werden. Der gebildete Komplex hat also die Zusammensetzung $(\text{NpO}_2)_2\text{EDTA}$.

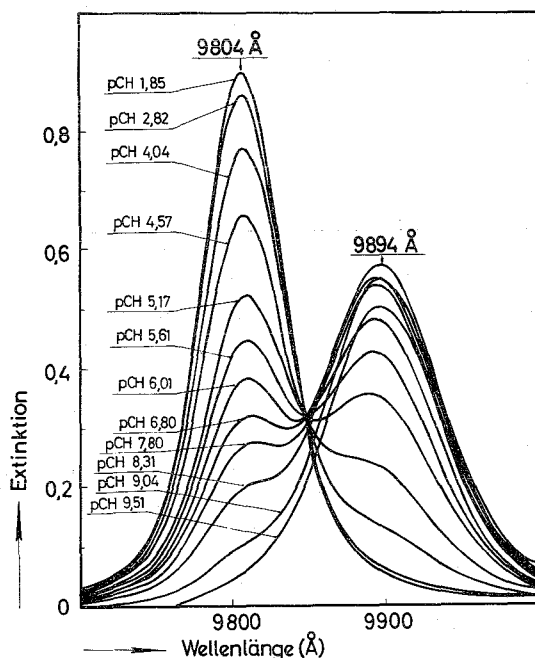


ABBILDUNG 6 Absorptionsspektren des Systems $\text{Np(V)}/\text{Äthylendiamintetraessigsäure}$, erhalten durch stufenweise Erhöhung des pCH-Wertes

$$\mu = 1, \text{ Temp.: } 25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$$

$$|\text{NpO}_2^+| = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$|\text{EDTA}| = 9,62 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

TABELLE 4 Uniligandenkomplexe des Np(V)

	Extinktionsmaximum			1:1-Komplex		1:2-Komplex	
	Np	NpL	NpL ₂	β_1	$\Delta\lambda$	β_2	$\Delta\lambda$
<u>Einzähnige Komplexbildner</u>							
Benzoesäure	9804 Å	~9855 Å	unbestimmt	$6,35 \cdot 10^0$ ($+9,56 \cdot 10^{-1}$)	~51 Å	$1,48 \cdot 10^0$ ($+2,39 \cdot 10^0$)	unbestimmt
Essigsäure	9804 Å	~9857 Å	~9886 Å	$7,66 \cdot 10^0$ ($+8,20 \cdot 10^{-1}$)	~53 Å	$1,68 \cdot 10^1$ ($+4,44 \cdot 10^0$)	~29 Å
<u>Zweizähnige Komplexbildner</u>							
Acetylaceton	9804 Å	9912 Å	10000 Å	$6,66 \cdot 10^3$ ($+2,31 \cdot 10^2$)	108 Å	$3,75 \cdot 10^6$ ($+1,80 \cdot 10^5$)	88 Å
α -Aminoessigsäure	9804 Å	9871 Å	9932 Å	$1,84 \cdot 10^3$ ($+3,04 \cdot 10^1$)	67 Å	$2,00 \cdot 10^5$ ($+5,42 \cdot 10^3$)	61 Å
α -Aminopropionsäure	9804 Å	9874 Å	9931 Å	$1,09 \cdot 10^3$ ($+6,62 \cdot 10^1$)	70 Å	$8,64 \cdot 10^4$ ($+8,30 \cdot 10^3$)	57 Å
α -Aminobuttersäure	9804 Å	9877 Å	9933 Å	$1,06 \cdot 10^3$ ($+5,40 \cdot 10^1$)	73 Å	$3,39 \cdot 10^4$ ($+5,98 \cdot 10^3$)	56 Å
β -Aminopropionsäure	9804 Å	~9866 Å		$1,00 \cdot 10^3$ ($+4,02 \cdot 10^1$)	~62 Å		
γ -Aminobuttersäure	9804 Å	unbestimmt			unbestimmt		
Glykolsäure	9804 Å	~9851 Å	~9878 Å	$2,48 \cdot 10^1$ ($+8,39 \cdot 10^{-1}$)	~47 Å	$4,78 \cdot 10^1$ ($+8,35 \cdot 10^0$)	~27 Å
Oxalsäure	9804 Å	9882 Å	9959 Å	$3,50 \cdot 10^4$ ($+8,07 \cdot 10^2$)	78 Å	$7,22 \cdot 10^7$ ($+6,44 \cdot 10^6$)	77 Å
Salicylsäure	9804 Å	9956 Å	10037 Å	$1,12 \cdot 10^7$ ($+9,45 \cdot 10^5$)	152 Å	$4,19 \cdot 10^{11}$ ($+7,38 \cdot 10^{10}$)	81 Å

Fortsetzung TABELLE 4 Uniligandenkomplexe des Np(V)

	Extinktionsmaximum			1:1-Komplex		1:2-Komplex	
	Np	NpL	NpL ₂	β_1	$\Delta\lambda$	β_2	$\Delta\lambda$
<u>Mehrzählige Komplexbildner</u>							
Iminodiessigsäure	9804 Å	9905 Å	9976 Å	$3,18 \cdot 10^5$ ($+4,94 \cdot 10^3$)	101 Å	$6,21 \cdot 10^6$ ($+4,26 \cdot 10^5$)	71 Å
Nitrilotriessigsäure	9804 Å	9905 Å	~9924 Å	$7,16 \cdot 10^5$ ($+8,84 \cdot 10^3$)	101 Å	$5,85 \cdot 10^6$ ($+5,15 \cdot 10^5$)	~19 Å
Zitronensäure	9804 Å	9874 Å		$2,64 \cdot 10^4$ ($+6,93 \cdot 10^3$)	70 Å		
Äthylendiamintetra- essigsäure	9804 Å	9894 Å (Np ₂ L)					90 Å (Np ₂ L)

NpL : 1:1-Komplex mit Ligand L

NpL₂ : 1:2-Komplex mit Ligand L

Np₂L : 2:1-Komplex mit Ligand L

4.2 Versuche über 1:3-Komplexe der ein- und zweizähligen Komplexbildner

An den Spektren, die mit sehr hohen Ligandenkonzentrationen (bis 1 Mol/l bei einer Konzentration an Neptunyl von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) erhalten wurden, läßt sich bei den Systemen des Np(V) mit α -Aminoessig-, α -Aminopropion- und α -Aminobuttersäure eine zusätzliche schwache Verschiebung der dem 1:2-Komplex zugeordneten Bande nach höherer Wellenlänge feststellen. Gleichzeitig ist ein isosbestischer Punkt zu erkennen. Abbildung 7 zeigt dies am Beispiel des Systems Np(V)/ α -Aminopropionsäure.

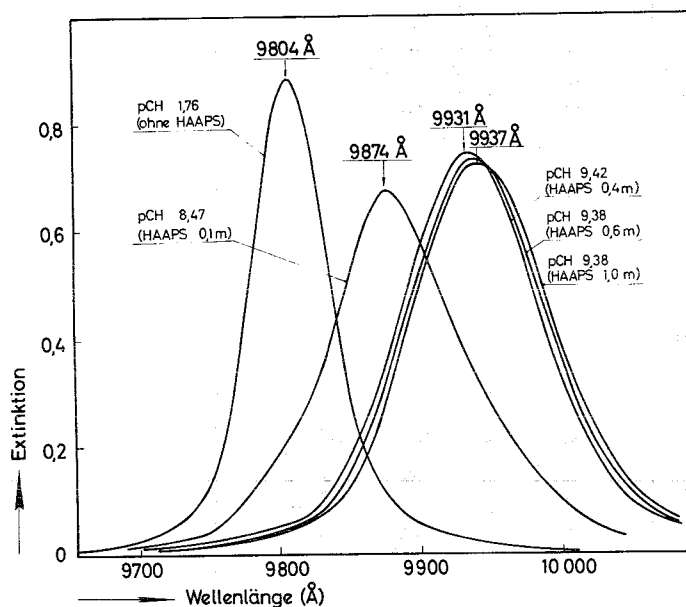


ABBILDUNG 7 Absorptionsspektren des Systems Np(V)/ α -Aminopropionsäure bei hohen Ligandenkonzentrationen, erhalten durch stufenweise Erhöhung der Komplexbildnerkonzentration

$$\mu \approx 1, \text{ Temp.: } 25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$$

$$|\text{NpO}_2^+| = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$|\text{HAAPS}| \text{ bis } 1 \text{ Mol/l}$$

Aus diesem Befund muß auf die Anlagerung eines dritten Ligandenmoleküls an das Neptunylkation geschlossen werden. Die Rechnung ergibt sehr kleine Stabilitätskonstanten (K_3 ca. 0,5 bis 1,5), die mit einem relativ hohen Fehler behaftet sind (Tabelle 5). Beim letzten Meßpunkt liegt das Neptunium bis zu ca. 50% in Form des 1:3-Komplexes vor.

TABELLE 5 Neptunium(V)-1:3-Komplexe

Komplexbildner	K_3	maximaler Anteil
α -Aminoessigsäure	0,65 ($\pm 0,06$)	20%
α -Aminopropionsäure	0,40 ($\pm 0,14$)	10%
α -Aminobuttersäure	1,62 ($\pm 0,78$)	57%

Mit allen übrigen untersuchten ein- und zweizähligen Komplexbildnern konnten in der vorliegenden Arbeit keine 1:3-Komplexe nachgewiesen werden. Es wurde versucht, für die Komplexsysteme mit Benzoesäure, Essigsäure und Glykolsäure, die bis zu den höchsten erreichten Konzentrationen an Ligand eine allmählich zunehmende Verschiebung der Absorptionsbande zeigen, eventuell vorliegende 1:3-Komplexe zu berechnen. Der resultierende Wert für die minimale Fehlerquadratsumme ist jedoch hier größer als bei der Berechnung der 1:2-Komplexe. Daher wird die Existenz der 1:3-Komplexe hier ausgeschlossen (siehe Abschnitt 2.5). Tabelle 6 zeigt die gefundenen Werte der minimalen Fehlerquadratsumme (FQS) für die 1:2- und 1:3-Komplexe.

TABELLE 6 FQS-Werte

System	$\text{NpO}_2\text{L} + \text{NpO}_2\text{L}_2$	$\text{NpO}_2\text{L} + \text{NpO}_2\text{L}_2 + \text{NpO}_2\text{L}_3$
Np(V)/HBS	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$
Np(V)/HAC	$4,13 \cdot 10^{-4}$	$9,22 \cdot 10^{-2}$
Np(V)/HGLY	$5,89 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$

Bei Acetylaceton war auch bei einer Ligandenkonzentration von 1 Mol/l keine zusätzliche spektrale Verschiebung gegenüber der Bande des 1:2-Komplexes festzustellen. Im Falle der Komplexbildner Oxalsäure und Salicylsäure betrug die höchste verwendete Komplexbildnerkonzentration nur 0,1 bzw. 0,5 Mol/l, so daß hier die Bildung der 1:3-Komplexe nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

4.3 Mischkomplexe

Mit allen untersuchten Zweitkomplexbildnern wurde eine Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ /Nitrilotriacetat-Komplexes festgestellt, die entsprechend den Ausführungen in Teil 2 auf die Bildung eines Mischkomplexes hinweist. Für die Komplexsysteme, bei denen keine isolierte Bande für den Mischkomplex auftritt, wurde die Wellenlänge derselben näherungsweise aus den prozentualen Anteilen der verschiedenen Komplexspecies ermittelt (siehe Abschnitt 2.6). Einige Mischkomplexe wurden nur spektralphotometrisch nachgewiesen, eine Messung zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten jedoch nicht ausgeführt. Die spektralen Verschiebungen und Stabilitätskonstanten der Mischkomplexe sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

4.3.1 Einzähnige Zweitkomplexbildner

Abbildung 8 zeigt die Absorptionsspektren, die man bei stufenweiser Zugabe von Acetat zu einer Lösung des $\text{NpO}_2(\text{NTA})^{2-}$ -Komplexes erhält.

Die hier erkennbare Verschiebung zu höheren Wellenlängen beweist, daß ein gemischter Komplex entsteht, da die Absorptionsbanden der Uniligandenkomplexe der Essigsäure unter 9900 \AA liegen. Außerdem tritt ein isosbestischer Punkt auf. Die entsprechenden Spektren mit Benzoesäure sehen gleichartig aus. Es ist jeweils nur die Anlagerung von einem Zweitliganden an den Primärkomplex nachzuweisen. Es gelang nicht, einen eventuell vorliegenden Mischkomplex mit zwei Zweitliganden zu berechnen, da für diesen Fall die minimale Fehlerquadratsumme größer als für den Fall der Anlagerung von nur einem Zweitliganden ist. Soweit bei den Rechnungen Stabilitätskonstanten resultierten, sind sie mit Fehlern behaftet, die größer als $\pm 100\%$ sind (siehe Abschnitt 2.5). Tabelle 7 zeigt die gefundenen FQS-Werte.

TABELLE 7 FQS-Werte

System	$\text{NpO}_2(\text{NTA})\text{A}$	$\text{NpO}_2(\text{NTA})\text{A} + \text{NpO}_2(\text{NTA})\text{A}_2$
$\text{Np(V)}/\text{H}_3\text{NTA}/\text{HBS}$	$4,78 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$
$\text{Np(V)}/\text{H}_3\text{NTA}/\text{HAC}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$3,58 \cdot 10^{-2}$

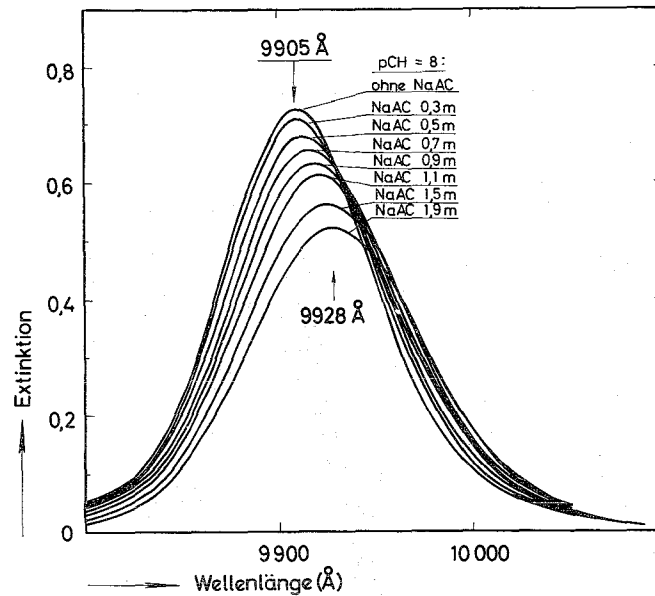


ABBILDUNG 8 Absorptionsspektren des Systems $\text{Np(V)}/\text{NTA}/$ Essigsäure, erhalten durch stufenweise Erhöhung der Acetatkonzentration

$\mu \approx 1$ bis 3, Temp.: $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

$$|\text{NpO}_2^+| = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$|\text{H}_3\text{NTA}| = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$|\text{AC}^-| = 0 \text{ bis } 1,9 \text{ Mol/l}$$

4.3.2 Zweizählige Zweitkomplexbildner

Es sind zwei Arten der spektralen Verschiebung festzustellen, die sich zueinander verhalten wie die beiden Spektrenarten der Unligandenkomplexe. Danach lassen sich diese Komplexbildner in zwei Gruppen unterteilen: Komplexbildner, die schwache Spektralverschiebung und solche, die starke Spektralverschiebung hervorrufen.

Schwache_Verschiebung

Zu dieser Gruppe gehören Glykolsäure, β -Aminopropionsäure, γ -Aminobuttersäure und Phthalsäure. Wie Abbildung 9 am Beispiel des Systems $\text{Np(V)}/\text{H}_3\text{NTA}/\beta$ -Aminopropionsäure zeigt, ist die spektrale Verschiebung ähnlich derjenigen, die auch beim Uniligandenkomplex mit Essigsäure beobachtet wird.

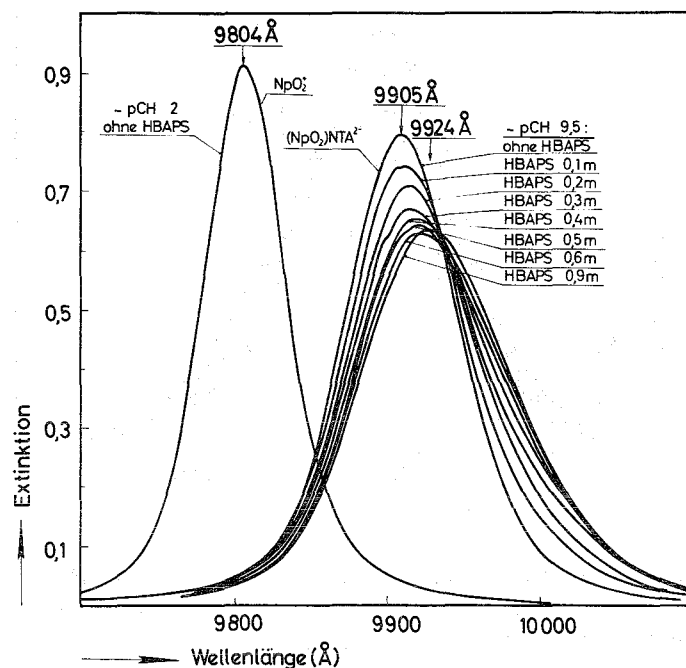


ABBILDUNG 9 Absorptionsspektren des Systems $\text{Np(V)}/\text{NTA}/\beta$ -Aminopropionsäure, erhalten durch stufenweise Erhöhung der Konzentration des Zweitkomplexbildners

$\text{pCH} \approx 9,5$; $\mu \approx 1$; Temp.: $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

$|\text{NpO}_2^+| = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$

$|\text{H}_3\text{NTA}| = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$

$|\text{HBAPS}| = 0 \text{ bis } 0,9 \text{ Mol/l}$

Es tritt jeweils ein isosbestischer Punkt auf. Bei allen Komplexbildnern muß also geschlossen werden, daß ein Mischkomplex entsteht. Dessen Stabilitätskonstante ließ sich jedoch nur im Falle der Glykolsäure und β -Aminopropionsäure berechnen.

Die Schwierigkeit bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten dieser Komplexe beruht auf folgendem:

1. Selbst bei einer Konzentration des Zweitliganden von 1 Mol/l ändert sich die Extinktion nur um ca. 0,1 bis 0,2. Bei einer Meßgenauigkeit von 0,005 beträgt der anzurechnende Extinktionsfehler mindestens das dreifache, da ja jeder Meßpunkt für einen Mischkomplex unter Mitverwendung der Meßpunkte der Vorversuche mit den beiden Uniligandenkomplexen (von Primär- und Zweitligand) ausgewertet wird. Mit dem Extinktionsfehler $+0,015$ beträgt die Unsicherheit bei der Auswertung des Meßeffectes ca. 15% bei $\Delta E = 0,1$ bzw. ca. 8% bei $\Delta E = 0,2$.
2. Die Konzentration der eigentlichen komplexbildenden Species, des Anions, ist z.B. bei Glykolsäure gleich der Einwaagekonzentration des Komplexbildners ($pK = 3,64$, pH der Lösung ca. 9!). Bei den Aminokarbonsäuren ist sie wesentlich geringer, da deren pK über 10 liegt, bei pH 8 - 9 also nur wenig Komplexbildner dissoziiert ist. Höhere pH-Werte sind bei Gegenwart von schwachen Komplexbildnern nicht zulässig, da der Nitrilotriacetatkomplex ab ca. pH 9,5 in ein Komplexhydroxid übergeht (69WE). Daher wird selbst bei einer Komplexbildnerkonzentration von 1 Mol/l so wenig Ligand angelagert, daß auch aus diesem Grunde die Bestimmung der Stabilitätskonstanten sehr ungenau wird.

Beide oben erwähnten Effekte können also gemeinsam dazu führen, daß keine innerhalb der Fehlergrenzen genaue Stabilitätskonstante berechnet werden kann, auch wenn die Verschiebung das Vorliegen eines gemischten Komplexes beweist.

Auch in dieser Gruppe von Komplexen wurde versucht, die eventuelle Anlagerung eines zweiten Moleküls Zweitligand an den Mischkomplex zu berechnen, jedoch mit negativem Ergebnis, wie aus Tabelle 8 mit den entsprechenden FQS-Werten zu ersehen ist. Außerdem wurden Stabilitätskonstanten mit Fehlern $>+100\%$ erhalten. (Siehe Abschnitt 2.5).

TABELLE 8 FQS-Werte

System	$NpO_2(NTA)A$	$NpO_2(NTA)A + NpO_2(NTA)A_2$
$Np(V)/H_3NTA/HGLY$	$5,28 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
$Np(V)/H_3NTA/HBAPS$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$8,36 \cdot 10^{-4}$

Im Falle der Phthalsäure wurde keine Messung zur Ermittlung der Komplexstabilität durchgeführt.

Starke_Verschiebung

Die spektrale Verschiebung bewirkt hier das Auftreten einer isolierten Absorptionsbande für den gemischten Komplex in der gleichen Art wie es bei den entsprechenden Uniligandenkomplexen beobachtet wird. Die Position der Bande, verschieden von der Lage der Uniligandenkomplexbanden sowie das Auftreten eines isosbestischen Punktes beweisen jeweils eindeutig, daß ein Mischkomplex vorliegt. Abbildung 10 zeigt dazu als Beispiel die Spektren, die bei Zugabe von Salicylsäure zu einer Lösung von $\text{NpO}_2^+/ \text{H}_3\text{NTA}$ auftreten.

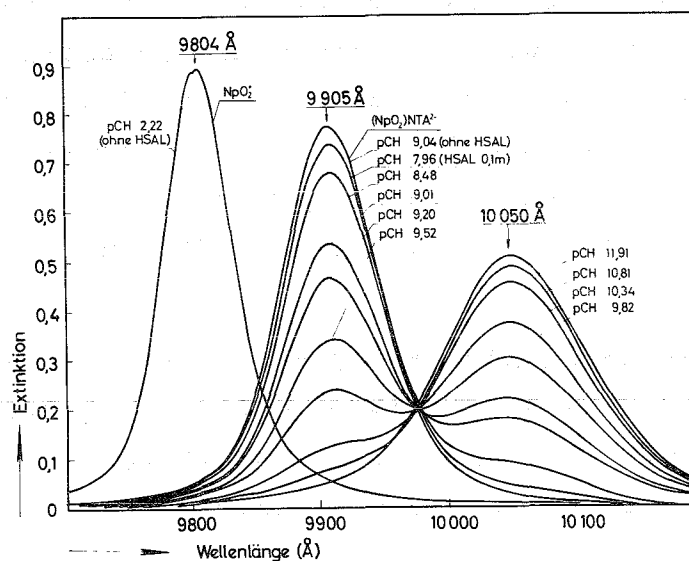


ABBILDUNG 10 Absorptionsspektren des Systems $\text{Np(V)}/\text{NTA}/\text{Salicylsäure}$, erhalten durch stufenweise Erhöhung des pCH-Wertes

$$\mu = 1, \text{Temp.: } 25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$$

$$|\text{NpO}_2^+| = 2,28 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$|\text{H}_3\text{NTA}| = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$|\text{HSAL}| = 1 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l}$$

Die spektrale Verschiebung für den Mischkomplex hat bei dieser Gruppe von Komplexen etwa gleiche Größe wie die spektrale Verschiebung für den 1:1-Komplex des Zweitliganden.

Wird bei einer maximalen Zweitligandenkonzentration, die wesentlich unter 1 liegt, wie im Fall des Systems $\text{Np(V)}/\text{H}_3\text{NTA}/\alpha\text{-Aminopropionsäure}$ (Abbildung 11), stufenweise der pCH erhöht, ist nach Entstehen der Mischkomplexbande bei höherem pCH (im Fall der HAAPS ab ca. pCH 11) die Bildung des Komplexhydroxids $\text{NpO}_2(\text{NTA})\text{OH}^{3-}$ zu erkennen, bis dieses bei ca. pCH 12,5 zersetzt wird und Neptunylhydroxid ausfällt. Beim reinen Nitrilotriacetat beginnt die Bildung des Komplexhydroxids bereits bei pCH 9,5 (69WE).

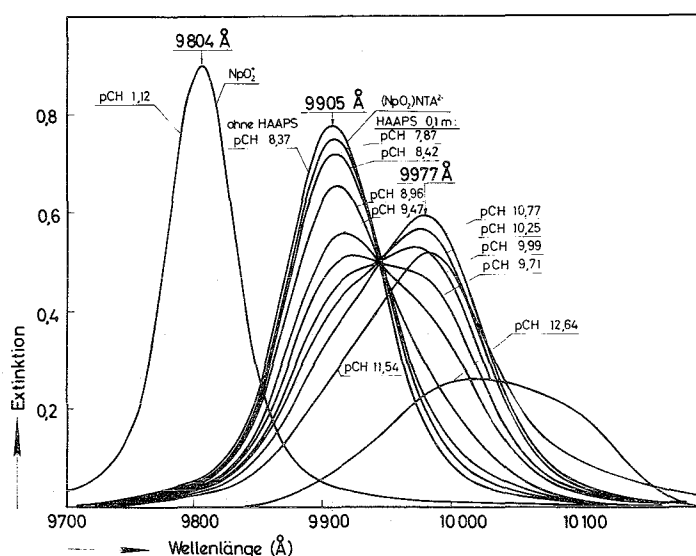
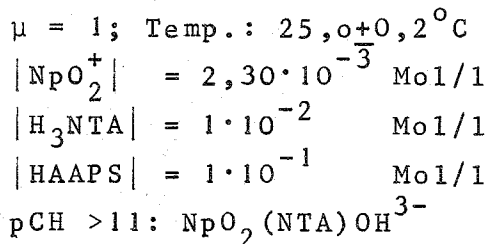


ABBILDUNG 11 Absorptionsspektren des Systems $\text{Np(V)}/\text{NTA}/\alpha\text{-Aminopropionsäure}$, erhalten durch stufenweise Erhöhung des pCH-Wertes.



Bei sehr hohen Endkonzentrationen der hier behandelten Zweitkomplexbildner (bis 1 Mol/l, bei einer Konzentration an Neptunyl von ca. $2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ und an H_3NTA von $1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$) konnte, auch wenn in einigen Fällen ein sehr hoher pCH-Wert eingestellt wurde (bei Salicylsäure ca. pCH 12), kein Komplexhydroxid festgestellt werden. Vielmehr beginnt sich die Bande des Mischkomplexes bei stufenweiser Erhöhung der Zweitligandenkonzentration wieder zu niedrigeren Wellenlängen hin zu verschieben. Dieser Effekt konnte in den Systemen mit $\alpha\text{-Aminoessigsäure}$, $\alpha\text{-Aminobuttersäure}$, Salicylsäure, Oxalsäure und Acetylaceton festgestellt werden. Im Falle

des Mischkomplexes mit Acetylaceton erscheint mit der Zweitkomplexbildnerkonzentration von 1 Mol/l die Bande des Uniliganden-1:2-Komplexes; d.h., daß der Mischkomplex zugunsten des Uniliganden-1:2-Komplexes zersetzt wird. Abbildung 12 zeigt die mit Acetylaceton erhaltenen Spektren, oben und unten nach übereinstimmenden Wellenlängen angeordnet.

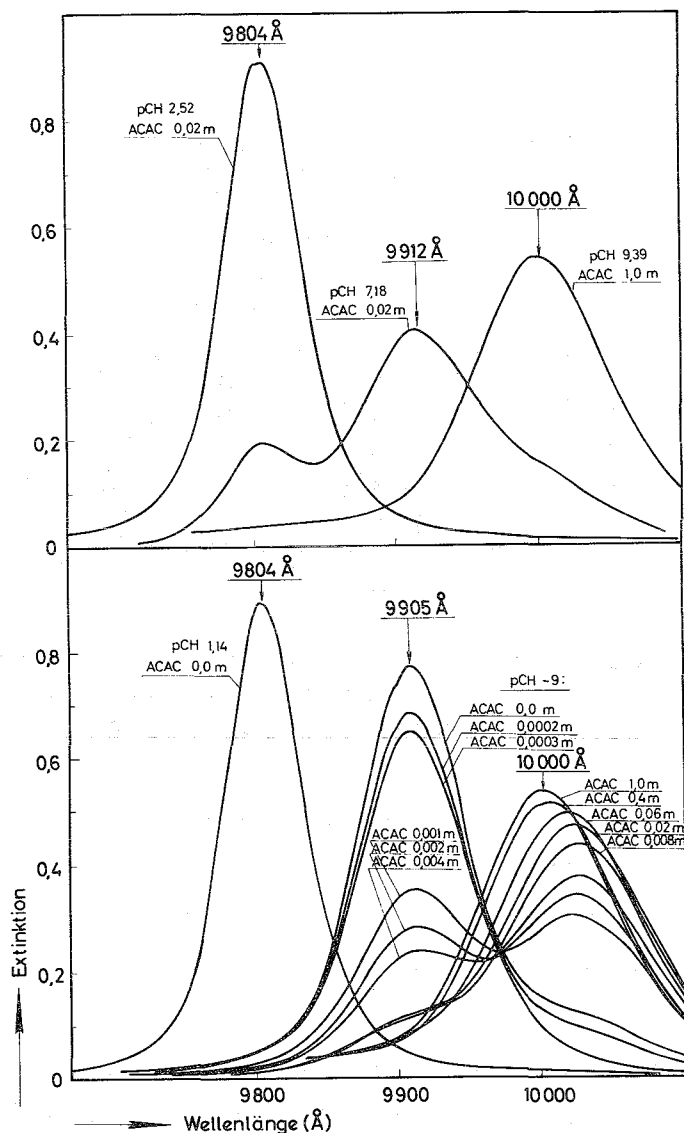


ABBILDUNG 12

Gegenüberstellung der Absorptionsspektren der Systeme Np(V)/Acetylaceton und Np(V)/NTA/Acetylaceton

Die Bande bei 10 000 Å entspricht jeweils einer Konzentration des Acetylacetons von 1 Mol/l

$\mu \approx 1$, Temp.: 25,0±0,2°C

Im oberen Teil der Abbildung sind die spektralen Veränderungen bei der Bildung der Uniligandenkomplexe und im unteren Teil diejenigen, die bei der Bildung des Mischkomplexes zu beobachten sind, dargestellt. Man erkennt deutlich, daß in beiden Fällen als letztes Spektrum (bei 1 Mol/l) die Bande des 1:2-Uniligandenkomplexes erscheint (10 000 Å).

Eine Bestätigung der Bildung und darauf folgenden Zersetzung des Mischkomplexes stellt Abbildung 13 dar. Hier sind die im Abschnitt über die Berechnung von Mischkomplexen (Kap. 2.3) beschriebenen Verhältnisse, aus denen die Existenz eines solchen Komplexes gefolgert werden muß, graphisch dargestellt.

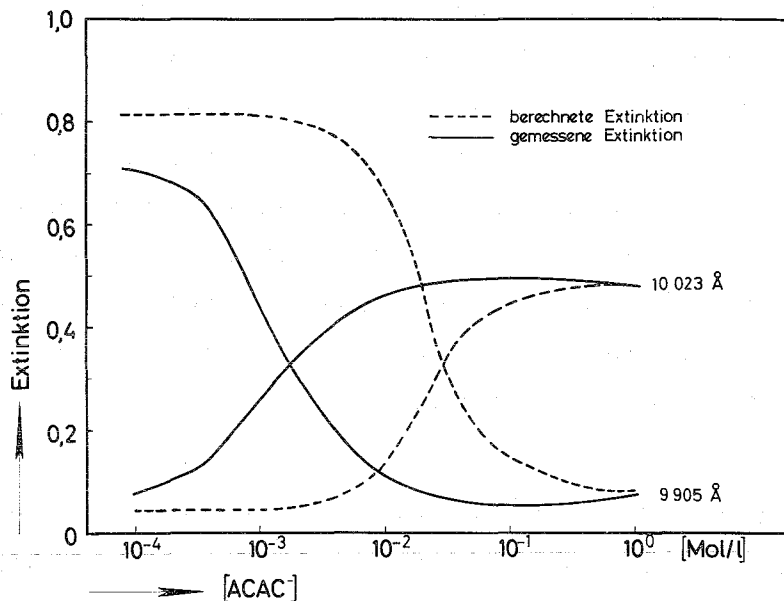


ABBILDUNG 13 Gemessene Extinktion und unter Annahme der Nichtexistenz von Mischkomplexen berechnete "theoretische Extinktion" in Abhängigkeit von der Zweitligandenkonzentration für das System Np(V)/NTA/ACAC

9905 Å : Bandenmaximum des Np(V)/NTA-1:1-Komplexes

10023 Å: Bandenmaximum des Mischkomplexes

Der durchgehende Kurvenzug zeigt die gemessenen Extinktionsänderungen bei steigender Zweitkomplexbildnerkonzentration für die Wellenlänge des Bandenmaximums des Np(V)-Nitrilotriacetates (9905 Å) und die Wellenlänge des Bandenmaximums des Np(V)/NTA/Acetylaceton-Mischkomplexes (10023 Å). Der gestrichelte Kurvenzug stellt den Verlauf der "theoretischen Extinktion" dar, die für die gleichen Wellenlängen berechnet wurde aufgrund der An-

nahme, daß kein Mischkomplex, sondern nur Uniligandenkomplexe vorliegen. Aus dieser Darstellung erkennt man folgendes: die einer bestimmten Wellenlänge zugehörigen Kurven weichen für niedrige Zweitkomplexbildnerkonzentration stark voneinander ab. Die gemessene Extinktion des Np(V)-Nitrilotriacetates ist von vornherein deutlich verschieden von der "theoretischen Extinktion", was schon darauf hinweist, daß nicht nur Uniligandenkomplexe, sondern auch eine andere Species, nämlich ein Mischkomplex, vorliegen. Entsprechend ist die gemessene Anfangsextinktion bei der Wellenlänge des Mischkomplexes (10023 \AA) verschieden von der berechneten "theoretischen Extinktion". Diese Unterschiede nehmen mit steigender Konzentration des Zweitkomplexbildners zunächst noch zu. Erst bei sehr hoher Konzentration nähern sich die zu einer Wellenlänge gehörenden Kurvenzüge wieder stark einander. D.h., gemessene und "theoretische Extinktion" werden schließlich gleich. Da letztere unter der Voraussetzung berechnet worden war, daß nur Uniligandenkomplexe vorliegen, muß daraus geschlossen werden, daß sich der Mischkomplex wieder zersetzt hat und ein Uniligandenkomplex gebildet wurde. Aus der Lage der Absorptionsspektren war ja zu erkennen, daß dies der Uniliganden-1:2-Komplex sein muß.

Die Bildung und darauf folgende Zersetzung des Mischkomplexes zeigt anschaulich Abbildung 14, in der die prozentualen Anteile der Neptunium-haltigen Species als Funktion der Zweitligandenkonzentration aufgetragen sind.

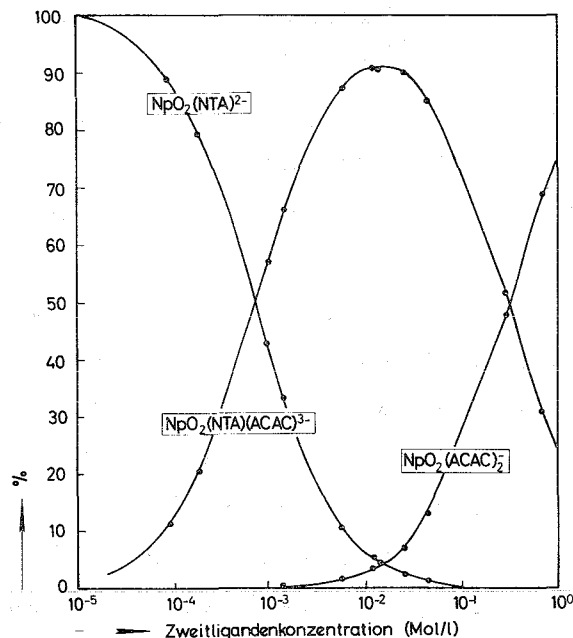


ABBILDUNG 14

Anteil der verschiedenen Np(V)-Species in [%] in Abhängigkeit von der Konzentration an Acetylacetonatanion als Zweitligand

Aus den obigen Erörterungen folgt eindeutig, daß bei diesen Mischkomplexen nicht mehr als ein Molekül Zweitligand an den Primärkomplex angelagert wird.

4.3.3 Drei- und vierzählige Zweitkomplexbildner

Der Befund, daß Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure 1:2-Komplexe bilden, zeigt schon, daß auch drei- und vierzählige Verbindungen als Zweitkomplexbildner wirken können. Bei Versuchen mit Iminodiessigsäure ist eine spektrale Veränderung festzustellen, die gleich der Wellenlängenverschiebung beim Übergang des H_2IDA -1:1-Komplexes zum H_2IDA -1:2-Komplex ist (Abbildung 15).

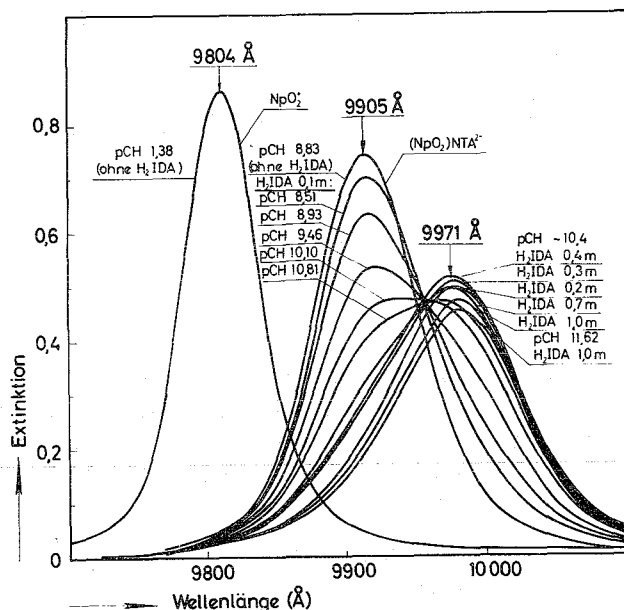


ABBILDUNG 15 Absorptionsspektren des Systems Np(V)/NTA/Iminodiessigsäure, erhalten durch Erhöhung des pCH-Wertes und der Iminodiessigsäurekonzentration

$$\mu \approx 1; \text{Temp.: } 25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$$

$$|NpO_2^+| = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$|H_3NTA| = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$|H_2IDA| = 0 \text{ bis } 1 \text{ Mol/l}$$

Die neue Bande erscheint an der gleichen Stelle wie die Bande des H_2IDA -1:2-Komplexes. Aus der spektralen Veränderung kann also zunächst nicht eindeutig auf das Vorhandensein des Mischkomplexes geschlossen werden. Da jedoch für den Mischkomplex eine Stabilitätskonstante mit ausreichender Genauigkeit be-

rechnet wird, muß, nach dem in Abschnitt 2.3 Gesagten, die Bildung eines solchen Komplexes angenommen werden. Dieses läßt sich, wie schon am Beispiel des Acetylacetonmischkomplexes, auch hier graphisch zeigen durch Vergleich des gemessenen Extinktionsverlaufs mit den unter Annahme der Nichtexistenz von Mischkomplexen berechneten Extinktionen (Abbildung 16).

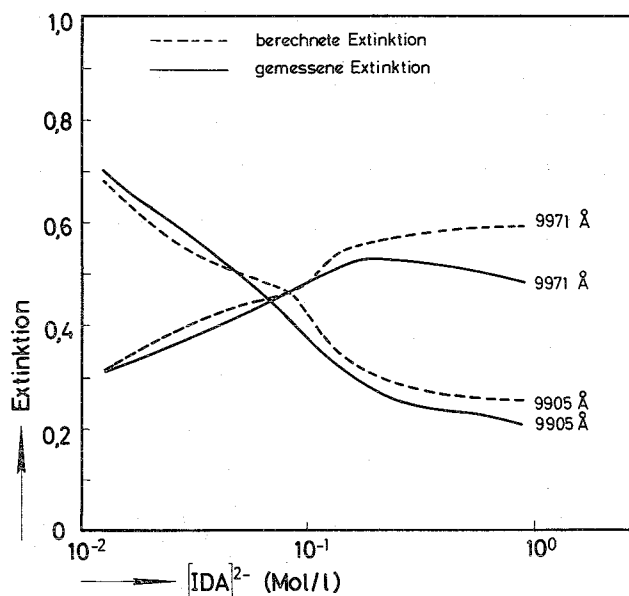


ABBILDUNG 16 Gemessene Extinktion und unter Annahme der Nichtexistenz von Mischkomplexen berechnete "theoretische Extinktion" in Abhängigkeit von der Zweitligandenkonzentration für das System Np(V)/NTA/H₂IDA
 9905 Å : Bandenmaximum des Np(V)/NTA-1:1-Komplexes
 9971 Å : Bandenmaximum des Mischkomplexes bzw. Np(V)/IDA-1:2-Komplexes

Bei hohen Iminodiessigsäurekonzentrationen ist eine zunehmende Abweichung der Extinktionen bei gleicher Wellenlänge voneinander zu beobachten.

Eine Berechnung des Anteils Mischkomplex, der in dem betrachteten System vorliegt, läßt allerdings erkennen, daß bei keiner Zweitligandenkonzentration mehr als 10% aller Neptunium(V)-Species als Mischkomplex vorliegen (Abbildung 17).

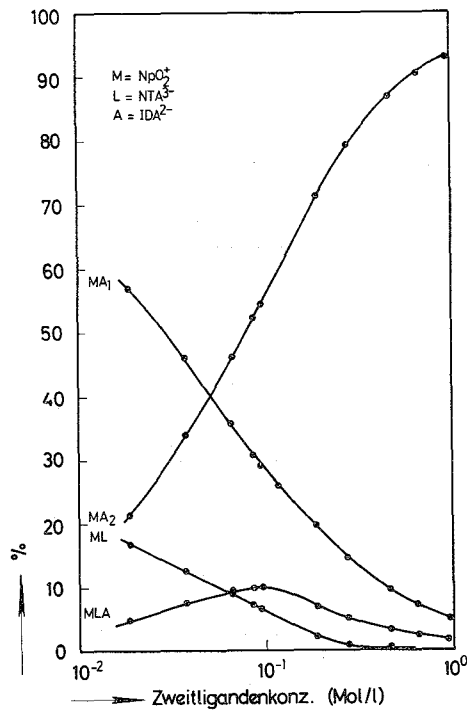


ABBILDUNG 17 Anteil der verschiedenen Np(V)-Species in [%] in Abhängigkeit von der Konzentration an Iminodiacetatanion als Zweitligand

Es überwiegen deutlich die Uniligandenkomplexe. Dies erklärt, daß im Absorptionsspektrum keine dem Mischkomplex zuzuordnende Bande zu erkennen ist und nur eine kleine Stabilitätskonstante für den Mischkomplex berechnet wird ($K_{\text{Mischkomplex}} : K_{\text{Primärkomplex}} \approx 10^{-5}$).

Ein Versuch mit Zitronensäure als Vertreter eines vierzähligen Zweitliganden ergab ebenfalls, daß ein Mischkomplex existiert (Abbildung 18).

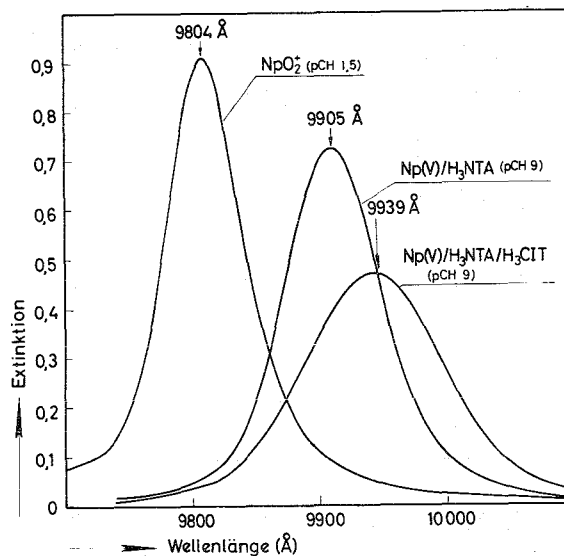


ABBILDUNG 18 Absorptionsspektren des Systems Np(V)/NTA/Zitronensäure
 $\mu = 1$; Temp.: $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$
 $|\text{NpO}_2^+| \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ $|\text{H}_3\text{NTA}| = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$
 $|\text{H}_3\text{CIT}| = 1 \text{ Mol/l}$

TABELLE 9 Mischkomplexe des Np(V)

	Extinktionsmaximum		$\Delta\lambda$	K_G
	NpL	NpLA		
<u>Einzähnige</u>				
<u>Zweitkomplexbildner</u>				
Benzoessäure	9905 Å	~9914 Å	~ 9 Å	$2,07 \cdot 10^0$ ($\pm 6,67 \cdot 10^{-1}$)
Essigsäure	9905 Å	~9926 Å	~21 Å	$1,39 \cdot 10^0$ ($\pm 1,21 \cdot 10^{-1}$)
<u>Zweizähnige</u>				
<u>Zweitkomplexbildner</u>				
Acetylaceton	9905 Å	10020 Å	115 Å	$1,42 \cdot 10^3$ ($\pm 4,47 \cdot 10^1$)
α -Aminoessigsäure	9905 Å	9975 Å	70 Å	$3,12 \cdot 10^1$ ($\pm 2,25 \cdot 10^0$)
α -Aminopropionsäure	9905 Å	9977 Å	72 Å	$1,45 \cdot 10^1$ ($\pm 4,50 \cdot 10^{-1}$)
α -Aminobuttersäure	9905 Å	9978 Å	73 Å	$1,53 \cdot 10^1$ ($\pm 6,23 \cdot 10^{-1}$)
β -Aminopropionsäure	9905 Å	~9924 Å	~19 Å	$1,57 \cdot 10^1$ ($\pm 1,39 \cdot 10^0$)
γ -Aminobuttersäure	9905 Å	unbestimmt	unbest.	nicht berechnet
Brenzcatechin	9905 Å	10078 Å	173 Å	nicht berechnet
Glykolsäure	9905 Å	~9914 Å	~ 9 Å	$1,74 \cdot 10^0$ ($\pm 3,05 \cdot 10^{-1}$)
Malonsäure	9905 Å	9969 Å	64 Å	nicht berechnet
Oxalsäure	9905 Å	9982 Å	77 Å	$1,47 \cdot 10^2$ ($\pm 1,90 \cdot 10^1$)
Phthalsäure	9905 Å	~9920 Å	~15 Å	nicht berechnet
α -Picolinsäure	9905 Å	9940 Å	35 Å	nicht berechnet
Resorcin	9905 Å	9949 Å	44 Å	nicht berechnet
Salicylsäure	9905 Å	10050 Å	145 Å	$1,44 \cdot 10^5$ ($\pm 3,06 \cdot 10^3$)
α -Tropolon	9905 Å	9991 Å	86 Å	nicht berechnet
<u>Mehrzähnige</u>				
<u>Zweitkomplexbildner</u>				
Iminodiessigsäure	9905 Å	9975 Å	70 Å	$1,58 \cdot 10^1$ ($\pm 3,17 \cdot 10^0$)
Zitronensäure	9905 Å	9943 Å	38 Å	nicht berechnet

NpL : 1:1-Komplex mit Ligand L (L = Nitritotriacetatanion)

NpLA : Mischkomplex mit Erstligand L und Zweitligand A

K_G : "stufenweise" Stabilitätskonstante des Mischkomplexes
($K_G = \beta_{NpLA} / \beta_{NpL}$)

5. Diskussion

5.1 Spektralphotometrischer Nachweis von 1:3-Uniligandenkomplexen des fünfwertigen Neptuniums

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen folgt, daß jeder Austausch eines Liganden durch einen anderen sowie die Anlagerung eines zusätzlichen Liganden in der inneren Koordinationssphäre des NpO_2^+ -Kations eine spezifische Verschiebung der Absorptionsbande bewirkt. Alle bisher untersuchten Liganden verschieben nach höherer Wellenlänge, wenn sie ein H_2O -Molekül im Aquokation ersetzen.

Die zusätzliche spektrale Verschiebung der Bande der 1:2-Uniligandenkomplexe von α -Aminoessig-, α -Aminopropion- und α -Aminobuttersäure durch sehr hohe Konzentration der Liganden wird daher auf die Anlagerung eines dritten Ligandenmoleküls zurückgeführt.

Mit allen übrigen bei hohen Konzentrationen untersuchten Komplexbildnern konnte kein Hinweis auf die Existenz von 1:3-Komplexen gefunden werden. Im Falle von Verbindungen, die wie Essigsäure nur sehr schwache 1:2-Komplexe bilden, ist dies zu erwarten. Das gleiche gilt für Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure, die ebenfalls nur schwache Tendenz zur Bildung des 1:2-Komplexes haben. Bei diesen kommt hinzu, daß schon im 1:2-Komplex die verfügbaren Donatoratome der Liganden die Koordinationszahl des Zentralions absättigen oder übersteigen. Ungeklärt bleibt vorläufig, warum z.B. bei Acetylaceton, das stabile 1:1- und 1:2-Komplexe bildet, kein 1:3-Komplex nachzuweisen war.

5.2 Spektralphotometrischer Nachweis von Mischkomplexen des fünfwertigen Neptuniums

Die Versuche ergaben, daß bei stufenweisem Zusatz eines Komplexbildners zu einer Lösung des Np(V) -NTA-Komplexes sich dessen Absorptionsbande verschiebt, und zwar zunächst in einer Richtung und einem Umfang, die nicht mit einem durch Ligandenaustausch entstehenden Uniligandenkomplex des Zweitkomplexbildners erklärt werden können, d.h. es entstehen Mischkomplexe.

Die Größe der Absorptionsbandenverschiebung bei der Mischkomplexbildung hängt von der Art des Donatoratoms und von der Molekülstruktur des Liganden ab. Es wurde folgende Reihe steigender Bandenverschiebungen beobachtet:

Benzoessäure < Essigsäure < Phthalsäure < Picolinsäure < Resorcin < Aminokarbonsäuren < Oxalsäure < Tropolon < Acetylaceton < Salicylsäure < Brenzcatechin. Auch die bisher untersuchten Uniligandenkomplexe des Neptunium(V), Np(IV), Pu(VI) und Am(III) mit diesen Liganden zeigen die gleiche Verschiebungsreihe (70EB/1 S. 38). Sie entspricht der "nephelauxetischen Serie" (67SCHGL, S.88, 63JO) und weist somit darauf hin, daß die Bandenverschiebung im wesentlichen durch den Ladungsübergang vom Liganden zum Zentralkation hervorgerufen wird, d.h., daß die Bindung einen kovalenten Anteil enthält. Der Kovalenzgrad der Komplexbildung ist also bei Brenzcatechin und Salicylsäure am größten und bei Essigsäure und Benzoessäure am kleinsten.

Die hier ausgearbeitete Methode zum Nachweis von Mischkomplexen des fünfwertigen Neptuniums ist wahrscheinlich auf alle Liganden, die in der inneren Koordinationssphäre gebunden werden, anwendbar. Sie kann wahrscheinlich auch für Np(IV), Pu(VI) und Am(III) angewandt werden, da hier eine gleichartige Bandenverschiebung beobachtet wurde (70EB/1).

5.3 Zusammensetzung der Mischkomplexe

Alle hier untersuchten Komplexbildner bilden Mischkomplexe der Zusammensetzung $\text{NpO}_2(\text{NTA})(\text{A})$ (A = Zweitligand), d.h., es konnte jeweils nur die Anlagerung von einem Molekül des Zweitliganden an den Primärkomplex nachgewiesen werden. Damit scheint die Koordinationskraft des Zentralions abgesättigt zu sein. Sie hängt offenbar nicht merkbar von der Ladung des Zweitliganden ab, die bei den hier berichteten Experimenten zwischen -1 und -3 lag. Bemerkenswert ist, daß die Mischkomplexe eine recht hohe negative Gesamtladung haben können, z.B. im $\text{NpO}_2(\text{NTA})(\text{CIT})^{-5}$.

5.4 Stabilitätskonstanten der Mischkomplexe

Im 1:1-Komplex eines zweizähligen Komplexbildners ist das NpO_2^+ -Ion zweifach koordiniert, im 1:1-Komplex der Nitrilotriessigsäure hingegen dreifach. Daher sollte die Anlagerung eines Moleküls des zweizähligen Zweitliganden an den NTA-Komplex energetisch weniger günstig sein als die Anlagerung an seinen 1:1-Komplex. Zum gleichen Schluß führt eine Betrachtung anhand der jeweiligen Ladung der Ausgangsverbindung. Diese Folgerung wird durch die gemessenen Stabilitätskonstanten der Mischkomplexe (K_G) nur zum Teil bestätigt. Für die α -Aminosäuren, Glykolsäure und Oxalsäure ist K_G kleiner als die sukzessive Stabilitätskonstante K_2 des entsprechenden 1:2-Komplexes, bei Acetylaceton und Salicylsäure jedoch größer. Dies könnte mit dem besonders großen Chelateffekt zusammenhängen, der bei phenolartig gebundenen OH-Gruppen auftritt (52SCH).

5.5 Die Koordinationszahl des Neptunyl-Kations

Im folgenden wird versucht, durch Vergleich der Stabilitätskonstanten bzw. der spektralen Verschiebungen der Uniliganden- und Mischkomplexe zu einer Aussage über die Koordination des Neptunyl(V) zu kommen. Dabei wird davon ausgegangen, daß in der Verbindung $\text{NpO}_2(\text{NTA})^{2-}$ der Ligand mit drei Donatoratomen und zwar mit einer Iminodiessigsäuregruppe an das Zentralkation gebunden ist; das bedeutet, daß eine Karboxylgruppe frei ist. Diese Ansicht wurde in 69EBWE aus dem Vergleich der Stabilitätskonstanten der Np(V)-Komplexe verschiedener Aminopolykarbonsäuren entwickelt. Eine Bestätigung für diese Koordination ergibt sich aus den Eigenschaften des 2:1-Komplexes der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), der in der vorliegenden Arbeit ebenfalls untersucht wurde. Für die Stabilitätskonstanten des Neptunyl(V)-EDTA-1:1- bzw. -2:1-Komplexes gilt:

$$\lg \beta_{(1,1)} \approx 0,5 \cdot \lg \beta_{(2,1)} \quad (59\text{GEME})$$

Die Absorptionsbandenverschiebung bei der Bildung beider Komplexe ist:

$$\Delta\lambda_{1,1} \approx \Delta\lambda_{2,1} = 90 \text{ \AA}$$

Demnach ist das NpO_2^+ -Kation im EDTA-2:1- und -1:1-Komplex gleichartig, d.h. dreizählig gebunden. Die Koordination des $(\text{NpO}_2)_2\text{EDTA}$ zeigt Abbildung 19. Die dreifache Koordination scheint allgemein bei den Neptunyl(V)-Aminopolykarbonaten vorzuliegen.

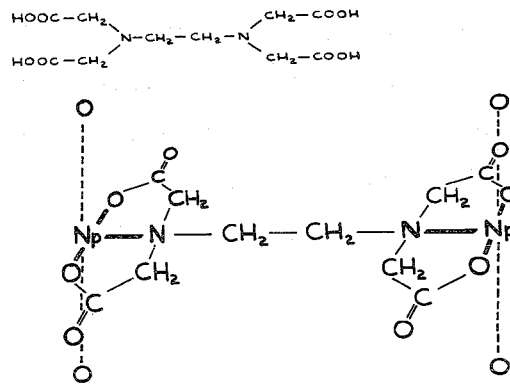


ABBILDUNG 19 Konstitution des Neptunyl(V)-2:1-Komplexes mit Äthylendiamintetraessigsäure

Vergleich der Stabilitätskonstanten

Die Uniliganden- und die Mischkomplexe von Benzoesäure und Essigsäure haben sehr kleine Stabilitätskonstanten. Daraus ist jedoch nicht zu entscheiden, ob sie mit einem oder zwei Donatoratomen an das Zentralkation koordiniert werden. Aus Strukturuntersuchungen ist bekannt, daß bei Acetat-Komplexen beide Möglichkeiten realisiert sind (59ZAPL, 67LIKU). Sowohl die einfache wie die zweifache Koordination über einen Vier-Ring würde mit der kleinen Stabilität übereinstimmen.

Die Uniliganden- und Mischkomplexe der Liganden mit zwei Donatorgruppen, mit Ausnahme der Glykolsäure, weisen wesentlich höhere Stabilitätskonstanten auf. Das wird üblicherweise mit dem Vorliegen von stabilen Chelatfünf- oder Chelatsechsrings erklärt. Die zweizählige Koordination des Np(V) in Verbindungen von Liganden mit zwei Donatorgruppen in α -Stellung ist am Beispiel des Neptunyl(V)-picolines durch IR-Messungen nachgewiesen worden (70BR). Folgende Komplexbildner müssen demnach in den Uni-

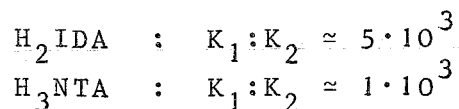
liganden- und Mischkomplexen als zweizählig an das Zentralkation koordiniert angesehen werden: α -Aminosäuren, β -Aminopropionsäure, Oxalsäure, Acetylaceton, Salicylsäure. In den Mischkomplexen des dreifach koordinierten Neptunyl(V)-Nitrilotriacetats mit diesen Zweitliganden liegt demnach eine fünffache Koordination vor. Glykolsäure bildet nur wenig stärkere Komplexe als Essigsäure. Das kann als Hinweis auf eine hauptsächliche Koordination über die Karboxylgruppe, wie bei der Essigsäure, gedeutet werden.

In den 1:2-Uniligandenkomplexen der zweizählig gebundenen Liganden hat das Neptunyl(V)-Kation die Koordinationszahl vier, falls das zweite Ligandenmolekül genau so koordiniert ist wie das erste. Die Größe der zweiten Stabilitätskonstanten macht dies wahrscheinlich. Für einzählige Koordination von Ligandenmolekülen sagt die statistische Theorie ein ungefähres Verhältnis der Stabilitätskonstanten $K_1:K_2 \approx 4:1$ voraus (58MACA, S. 72, 65MA). Bei zweizähliger Koordination ist das Verhältnis $K_1:K_2 \approx 10:1$. Das trifft bei den hier betrachteten 1:2-Komplexen zu, z.B. ist für die Komplexe der α -Aminokarbonsäuren $K_1 \approx 10^3$ und $K_2 \approx 10^2$.

In den 1:3-Komplexen ist das dritte Ligandenmolekül sehr viel schwächer gebunden als die beiden anderen Moleküle ($K_3 \approx 10^0$). Nach obigem wird daraus der Schluß gezogen, daß das dritte Ligandenmolekül anders koordiniert ist, also nur über eine Donatorgruppe. Aus den hier vorliegenden Untersuchungen ist nicht zu entscheiden, über welche der beiden Gruppen die Bindung erfolgt. Über die Aminogruppe bestände einfache Koordination, über die Karboxylgruppe könnte sie ein- oder zweifach sein, wie schon bei den Komplexen der Monokarbonsäuren diskutiert.

Bei den 1:3-Uniligandenkomplexen hat also das Neptunylkation die Koordinationszahl fünf oder u.U. sechs. Da es in keinem Falle möglich war höhere Komplexe nachzuweisen, ist es wahrscheinlich, daß dies die höchste Koordinationszahl für die Neptunyl-Uniliganden-Komplexe in Lösung darstellt.

Für die Uniligandenkomplexe der Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure ergibt sich folgendes Verhältnis der sukzessiven Stabilitätskonstanten:



Das zeigt eindeutig, daß der zweite Ligand geringer koordiniert ist. Die Koordinationszahl des 1:2-Komplexes ist nicht das doppelte der des 1:1-Komplexes, also kleiner als sechs.

Vergleich der spektralen Verschiebungen

Bei Am(III) wurde gezeigt, daß die Verschiebung des Absorptionsspektrums direkt proportional der Zahl der koordinierten Donatoratome ist, wenn Liganden gleichen Typs betrachtet werden, z.B. Aminokarbonsäuren (70BA). Daß dies auch für Np(V) zutrifft, zeigt das Diagramm der Abbildung 20. Hier ist die Wellenlänge des jeweiligen Absorptionsmaximums der 1:1- und 1:2-Uniligandenkomplexe der α -Aminosäuren sowie des 1:1-Komplexes der Nitrilotriessigsäure als Funktion der im jeweiligen Komplex gebundenen Anzahl der Donatoratome aufgetragen.

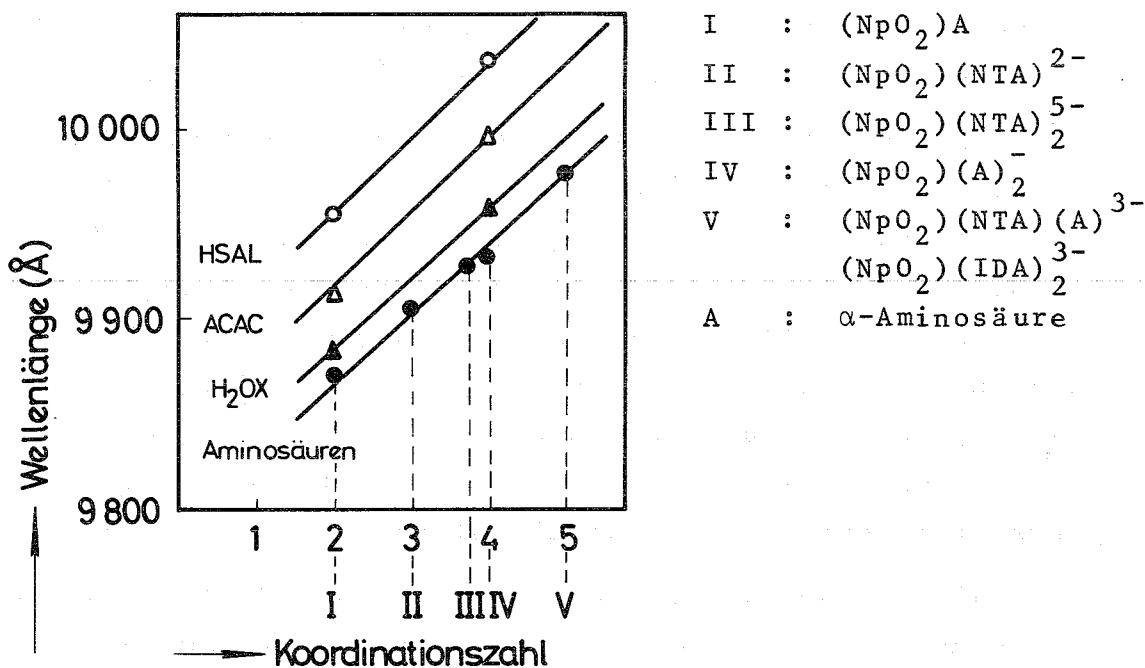


ABBILDUNG 20 Wellenlänge des Absorptionsmaximums als Funktion der Koordinationszahl

Alle Punkte liegen in erster Näherung auf einer Geraden. Das heißt, es besteht eine Beziehung zwischen spektraler Verschiebung $\Delta\lambda$ und Zahl der koordinierten Donatoratome K der Form

$$\Delta\lambda = A + B \cdot K$$

Trägt man die Koordinationszahlen und Wellenlängen der Absorptionsmaxima für Uniligandenkomplexe mit Liganden anderen Typs, z.B. Oxalsäure, Acetylaceton und Salicylsäure, in dieses Diagramm ein, resultieren Geraden, die derjenigen der Aminokarbonsäure-Komplexe in erster Näherung parallel laufen. Das weist auf die gleiche Abhängigkeit der spektralen Verschiebung von der Koordinationszahl auch für diese Komplextypen hin. Der Ordinatenabschnitt "A" ist verschieden und hängt offenbar von der chemischen Natur des Ligandenmoleküls ab. Die in einem Komplex vorhandene Anzahl der Donatoratome kann also einfach ermittelt werden, wenn die dem Ligandentyp entsprechende Gerade und die Wellenlänge seines Absorptionsmaximums bekannt sind. Für die Uniligandenkomplexe von Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure sowie die Mischkomplexe aus Nitrilotriessigsäure und den verwendeten α -Aminosäuren erhält man so die in Tabelle 10 aufgeführten Koordinationszahlen.

TABELLE 10 Koordinationszahl des Neptunyl(V) in verschiedenen Aminosäure-Komplexen

System	$(\text{NpO}_2)(\text{A})$	$(\text{NpO}_2)(\text{A})_2$	$(\text{NpO}_2)(\text{L})(\text{A})$
Np(V)/H ₂ IDA	3	5	
Np(V)/H ₃ NTA	3	4	
Np(V)/H ₃ NTA/HAAC			5
Np(V)/H ₃ NTA/HAAPS			5
Np(V)/H ₃ NTA/HAABS			5
Np(V)/H ₃ NTA/H ₂ IDA			5

In allen Mischkomplexen und dem 1:2-Komplex der Iminodiessigsäure beträgt die Gesamtkoordination fünf. Der jeweilige Primärligand ist dreifach gebunden, die Zweitliganden also zweifach. Für die Mischkomplexe ergab sich die gleiche Koordination schon aus dem Vergleich der Stabilitätskonstanten. Beim 1:2-Komplex der Nitrilotriessigsäure resultiert die Gesamtkoordination vier. Das kann bedeuten, daß der Erstligand hier dreifach und der Zweitligand einfach koordiniert sind, oder daß beide Liganden zweifach gebunden sind. Dies ist ohne Peakanalyse der Absorptionsbande nicht zu entscheiden.

Für die bisher gefundenen Mischkomplexe aus zwei verschiedenen Komplexbildnertypen, z.B. Nitrilotriessigsäure und Salicylsäure, ist die Abhängigkeit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums von der Koordination vorläufig noch nicht bekannt, da hierfür mindestens zwei Mischkomplexe aus Liganden mit jeweils gleichen funktionellen Gruppen untersucht werden müssen. Hier muß die zusätzliche Spektralverschiebung für den Mischkomplex mit der entsprechenden Verschiebung für den Uniligandenkomplex des Zweitliganden direkt verglichen werden, d.h. jeweils für die Anlagerung eines Moleküls der als Zweitligand verwendeten Verbindung. Bei gleicher Koordination sollten beide Werte für die Verschiebung ungefähr gleich sein. Tabelle 11 zeigt diese Werte für die Uniliganden-1:1-Komplexe von zweizähligen Komplexbildnern und für die entsprechenden Mischkomplexe. Es werden hier nur die Komplexe verglichen, bei denen aufgrund der starken spektralen Verschiebung die Wellenlängen der Absorptionsmaxima eindeutig feststellbar sind.

TABELLE 11 Absorptionsbandenverschiebung in Uniliganden- und Mischkomplexen

System	$\Delta\lambda_1$ $\lambda_{\max}(\text{NpO}_2)(\text{A}) - \lambda_{\max}(\text{NpO}_2) \cdot \text{aq}$	$\Delta\lambda_G$ $\lambda_{\max}(\text{NpO}_2)(\text{NTA})(\text{A}) - \lambda_{\max}(\text{NpO}_2)(\text{NTA})$
Np(V)/HAAC	67 Å	
Np(V)/H ₃ NTA/HAAC		70 Å
Np(V)/HAAPS	70 Å	
Np(V)/H ₃ NTA/HAAPS		72 Å
Np(V)/HAABS	73 Å	
Np(V)/H ₃ NTA/HAABS		73 Å
Np(V)/H ₂ OX	78 Å	
Np(V)/H ₃ NTA/H ₂ OX		77 Å
Np(V)/ACAC	108 Å	
Np(V)/H ₃ NTA/ACAC		115 Å
Np(V)/HSAL	152 Å	
Np(V)/H ₃ NTA/HSAL		145 Å

A = zweizähliger Ligand

Die jeweiligen Verschiebungen stimmen innerhalb weniger Prozent Differenz bemerkenswert gut überein. Hieraus wird der Schluß gezogen, daß die angeführten zweizähligen Zweitliganden in den Mischkomplexen gleichartig wie in den 1:1-Komplexen gebunden sind, d.h. zwei Koordinationsstellen besetzen. Für die α -Aminosäuren ging dies schon aus dem Diagramm der Abbildung 20 hervor. Die resultierende Konstitution dieser Mischkomplexe zeigt Abbildung 21 am Beispiel der Verbindung $\text{NpO}_2(\text{NTA})(\text{ACC})$.

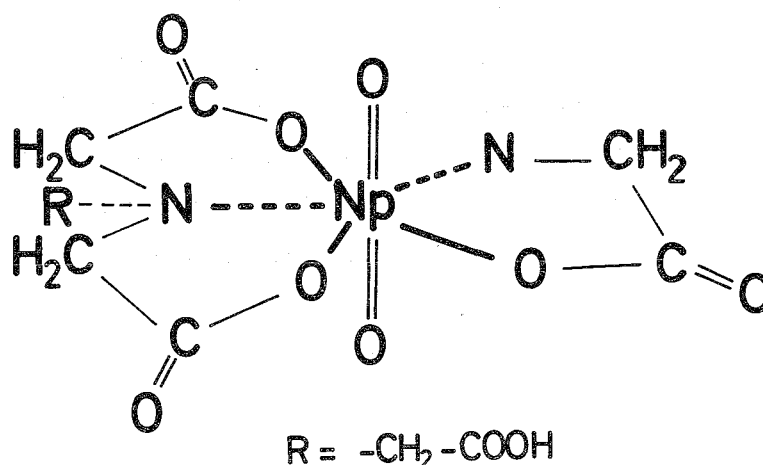


ABBILDUNG 21 Konstitution des Neptunyl(V)-Mischkomplexes mit Nitrilotriessigsäure und Aminoessigsäure

5.6 Zusammenfassung

Die drei Fragen der Aufgabenstellung werden durch die beschriebenen Versuche wie folgt beantwortet:

1. Mit einigen zweizähligen Komplexbildnern (α -Aminosäuren) bilden sich 1:3-Uniligandenkomplexe des Neptunyl(V), mit anderen zweizähligen (z.B. Acetylaceton) und den einzähligen Reaktionspartnern konnten sie nicht nachgewiesen werden.
2. Der 1:1-Nitrilotriessigsäure-Komplex des fünfwertigen Neptuniums kann einen Zweitliganden unter Bildung eines Mischkomplexes anlagern, und zwar sowohl einen einzähligen als auch einen mehrzähligen.

Es ist anzunehmen, daß die für das Neptunium(V)-Nitrilotriacetat nachgewiesene Eigenschaft Mischkomplexe zu bilden, sich auch bei den anderen Np(V)-Aminopolykarbonaten findet, da diese gleiche Koordination am Kation aufweisen (70EBWE).

3. Die Uniligandenkomplexe des Neptunyl(V) mit zweizähligen Verbindungen enthalten wahrscheinlich maximal fünf Donatoratome; jedoch kann hier die Koordinationszahl sechs nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. In den Uniligandenkomplexen der dreizähligen Iminodiessigsäure beträgt die Koordinationszahl maximal fünf. Die Uniligandenkomplexe mit Nitrilotriessigsäure enthalten wahrscheinlich nur vier Donatoratome.

Die maximale Koordinationszahl aller untersuchten und berechneten Mischkomplexe des fünfwertigen Neptuniums ist fünf.

Die Komplexchemie des fünfwertigen Neptunyls in Lösung ist nach den Resultaten dieser Arbeit in erster Linie durch die Koordinationszahl fünf gekennzeichnet. Die Koordinationsfähigkeit des fünfwertigen Neptuniums gegenüber Komplexbildnern ist damit geringer als die des sechswertigen Urans.

6. Experimentelles

6.1 Np(V)-Lösung

NpO_2 -Pulver (Np-237) wird zwei- bis dreimal mit konz. HClO_4 bis fast zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die rosarote Lösung aus sechswertigem Neptunium mit einigen Spatelspitzen Hydroxylaminhydrochlorid versetzt, wobei sich die Lösung intensiv grün färbt (fünfwertiges Np). Nach wenigen Minuten (nicht länger stehen lassen, da sich sonst auch vierwertiges Neptunium bilden kann!) wird mit einem Überschuß konz. Natronlauge oder Ammoniak versetzt und der grau-grüne Niederschlag (Np(V)-Hydroxid) abzentrifugiert. Nach mehrmaligem Waschen mit NaOH- bzw. NH_3 -haltigem Wasser wird der Niederschlag mit so viel 0,1n HClO_4 versetzt, daß er sich gerade löst. In einer Probe dieser Lösung wird spektralphotometrisch die Reinheit der fünfwertigen Oxydationsstufe sowie die Konzentration ermittelt. Im Spektrum darf nur die 9804 Å-Bande des Neptunyl(V) erscheinen. Sind zusätzlich weitere Banden im Bereich von 9700 bis 10 000 Å zu erkennen, muß das Eindampfen mit konz. HClO_4 wiederholt werden. Die Np(V)-Lösung wird mit 0,1n HClO_4 so verdünnt, daß sich mit den bei den Versuchen verwendeten Lösungsansätzen und Küvetten im Absorptionsspektrum eine Extinktion von ca. 0,9 ergibt. Diese Lösung ist im verschlossenen Gefäß praktisch unbegrenzt haltbar.

6.2 Spektralphotometrische Messung

Es wurden Lösungsansätze von 25 ml verwendet. Die Messungen erfolgten in 1 cm- bzw. 5 cm-Küvetten. Die Neptunyl(V)-Konzentration in der Meßlösung muß dabei im ersten Fall fünfmal höher sein als im zweiten. Die Lösung befindet sich in einem thermostatisierten Rührgefäß.

Die Gesamtkonzentration an Neptunyl(V) in der Lösung muß während des ganzen Versuches konstant sein, da der Grad der Komplexbildung auf sie bezogen wird. Man verwendet daher für die stufenweise Erhöhung des pH-Wertes hochkonzentrierte Natronlauge ($\geq 15\text{n}$), wodurch das Volumen innerhalb der Fehlergrenze ($\leq 0,5\%$) nicht verändert wird. Wird während des Versuches der pH konstant gehalten und die

Ligandenkonzentration stufenweise erhöht, erfolgt die Zugabe des Komplexbildners nach Möglichkeit in fester Form, da hierbei das Lösungsvolumen konstant bleibt. Es wird bei jedem Versuchsschritt eine genau abgewogene Menge Komplexbildner zugegeben, wobei vor der Überführung der Lösung in die Küvette darauf zu achten ist, daß die Substanz sich vollständig gelöst hat. Sollen sehr kleine Substanzmengen zugegeben werden (bei starker Komplexbildung), die nicht mehr genau genug abgewogen werden können, verwendet man eine Lösung des Komplexbildners, die aus einer Meßpipette zugegeben wird. Dann muß die laufende Verdünnung bei der späteren Auswertung berücksichtigt werden: die abgelesenen Extinktionswerte der Absorptionsspektren werden mit dem jeweiligen Verdünnungsfaktor auf das ursprüngliche Volumen von 25 ml umgerechnet.

Vor der Aufnahme eines Spektrums wird die Küvette mit der zu messenden Lösung gespült, die Flüssigkeit wieder in das Rührgefäß gegeben und dann erst die Küvette mit der zu messenden Lösung gefüllt. Auf diese Weise werden Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen Küvetten- und Rührgefäßinhalt vermieden, da ja die Küvette noch Lösungsreste der vorhergehenden Meßstufe enthielt. Nach der Aufnahme des Absorptionsspektrums wird der Küvetteninhalt in das Rührgefäß zurückgegeben und die EMK der Lösung mit einem pH-Meter gemessen.

6.3 Dissoziationskonstantenbestimmung

In mehreren Ansätzen wird eine Lösung der zu bestimmenden schwachen Säure (im allgemeinen 0,01M) mit NaOH zu 10, 20, 30 ... 90% neutralisiert und mit NaClO_4 auf Ionenstärke 1 gebracht. Der pH-Wert der Lösungen wird gemessen (Berechnung von $-\lg c_{\text{H}}$ für Ionenstärke 1) und daraus der pK-Wert nach den bekannten Gleichungen berechnet. Durch die getrennten Ansätze hat man eine Kontrollmöglichkeit der Messungen: die aus den verschiedenen Lösungen ermittelten pK-Werte dürfen nur wenig differieren.

6.4 Versuchseinrichtungen und Hilfsmittel

pH-Messungen

Es wurden folgende Meßeinrichtungen verwendet:

- a) "Knick"-pH-Meter in Verbindung mit einer "Schott"-Einstabkette (Kalomel-Glaselektrode).
- b) "Beckman"-Research-pH-Meter mit "Beckman"-Glaselektrode und "Beckman"-Kalomel-Vergleichselektrode.

Die Eichung erfolgt mit NBS-Standardpuffern.

Spektralphotometrie

Die Messungen erfolgten mit einem "Cary"-Recording-Spectrophotometer Model 14R mit thermostatisiertem Spezialküvettenraum für radioaktive Lösungen, der direkt mit einer Glovebox verbunden ist. In dieser ist die gesamte Versuchseinrichtung (Rührgefäß, Elektrode, Thermostat, etc.) aufgebaut. Das pH-Meter befindet sich außerhalb und ist über einen an der Box befindlichen Anschluß mit der Elektrode verbunden.

Arbeiten mit Np-237

Sämtliche Arbeiten mit diesem Nuklid wurden in Gloveboxen ausgeführt.

Chemikalien

Np-237 wurde in Form von NpO_2 -Pulver von der USAEC bezogen.

Die Komplexbildner und sonstigen Chemikalien wurden von folgenden Firmen bezogen: Merck, Darmstadt; Fluka, Buchs/Schweiz; EGA, Steinheim/Brenz.

Soweit die Substanzen nicht mit Reinheitsgrad "purissimum" erhältlich waren, wurden sie durch Umkristallisation gereinigt.

Berechnungen

Die Berechnung von pCH-Werten und Dissoziationskonstanten erfolgte auf einem "WANG-700"-Kleincomputer.

Die Stabilitätskonstanten wurden mit dem Programm KOMPLEX 1 (71EB) auf der IBM 360/65 des Kernforschungszentrums Karlsruhe gerechnet.

7. Tabellen

TABELLE 1 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA

Küvetten: 1 cm $\mu = 1,0$ Temp.: 25,0±0,2 °C
 NpO₂⁺ = 2,327 · 10⁻³ m H₃NTA = 1,0 · 10⁻² m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃
	9804 Å ε=392	9905 Å ε=19,7	9936 Å ε=11,2		9804 Å ε=392	9905 Å ε=19,7	9936 Å ε=11,2
1,201	0,912	0,047	0,026	4,983	0,494	0,399	0,295
1,454	0,907	0,047	0,026	5,187	0,442	0,441	0,317
1,662	0,902	0,046	0,025	5,266	0,419	0,467	0,342
1,867	0,898	0,051	0,029	5,446	0,348	0,538	0,394
2,085	0,899	0,053	0,030	5,663	0,267	0,609	0,444
2,498	0,880	0,062	0,036	5,809	0,220	0,648	0,483
2,917	0,869	0,070	0,040	6,066	0,163	0,705	0,526
3,337	0,857	0,082	0,049	6,296	0,127	0,742	0,553
3,897	0,816	0,114	0,075	6,836	0,079	0,787	0,585
4,528	0,717	0,197	0,136	8,007	0,056	0,798	0,595
4,833	0,522	0,361	0,262	9,599	0,054	0,763	0,575

TABELLE 2 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA

Küvetten: 1 cm $\mu = 1,0$ Temp.: 25,0±0,2 °C
 NpO₂⁺ = 2,321 · 10⁻³ m

-lg C _H ⁺	E ₁	E ₂	E ₃	H ₃ NTA
	9804 Å ε=392,0	9905 Å ε=19,7	9936 Å ε=12,5	
1,195	0,910	0,046	0,029	1,0 · 10 ⁻² m
3,374	0,858	0,073	0,046	
4,452	0,740	0,180	0,128	
4,970	0,550	0,296	0,217	
5,389	0,418	0,467	0,354	
5,889	0,239	0,622	0,474	
6,538	0,124	0,729	0,560	
6,913	0,082	0,773	0,590	
8,684	0,061	0,725	0,560	2,0 · 10 ⁻² m
8,755	0,061	0,667	0,530	5,0 · 10 ⁻² m
8,718	0,062	0,593	0,487	1,0 · 10 ⁻¹ m
8,707	0,061	0,474	0,418	2,0 · 10 ⁻¹ m
8,691	0,059	0,408	0,370	3,0 · 10 ⁻¹ m
8,666	0,056	0,370	0,350	4,0 · 10 ⁻¹ m
8,671	0,049	0,299	0,297	6,0 · 10 ⁻¹ m
8,653	0,041	0,228	0,237	1,0 · 10 ⁰ m

TABELLE 3 Spektralphotometrische Titration Np(V)/HAC

Küvetten: 1 cm $\mu = 1,0$ Temp. = $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$
 $\text{NpO}_2^+ = 2,350 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

-lg C_H	E_1	E_2	E_3	E_4	HAC
	9804 Å $\epsilon=392,0$	9861 Å $\epsilon=82,1$	9905 Å $\epsilon=19,7$	9979 Å $\epsilon=6,8$	
1,964	0,964	0,193	0,046	0,016	$1,0 \cdot 10^{-2}$ m
4,308	0,810	0,327	0,100	0,019	$5,0 \cdot 10^{-2}$ m
4,475	0,565	0,372	0,132	0,020	$1,0 \cdot 10^{-1}$ m
4,565	0,395	0,413	0,182	0,026	$2,0 \cdot 10^{-1}$ m
4,642	0,185	0,362	0,222	0,032	$5,0 \cdot 10^{-1}$ m
4,682	0,116	0,296	0,210	0,034	$7,5 \cdot 10^{-1}$ m
4,714	0,085	0,255	0,204	0,033	$1,0 \cdot 10^0$ m
4,783	0,039	0,192	0,183	0,031	$1,5 \cdot 10^0$ m
4,850	0,012	0,157	0,164	0,029	$1,98 \cdot 10^0$ m

TABELLE 4 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/HAC

Küvetten: 1 cm $\mu = 1,0$ Temp. = $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$
 $\text{NpO}_2^+ = 2,156 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ $\text{H}_3\text{NTA} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

-lg C	E_1	E_2	E_3	HAC
	9804 Å $\epsilon=392,0$	9905 Å $\epsilon=19,7$	9973 Å $\epsilon=7,4$	
5,034	0,390	0,310	0,069	$2,0 \cdot 10^{-1}$ m
5,583	0,244	0,460	0,110	
6,105	0,139	0,585	0,147	
6,547	0,104	0,677	0,190	
6,945	0,079	0,707	0,201	
7,426	0,068	0,726	0,209	
8,014	0,060	0,730	0,210	
8,395	0,062	0,723	0,207	
8,280	0,060	0,710	0,224	$3,0 \cdot 10^{-1}$ m
8,270	0,054	0,676	0,252	$5,0 \cdot 10^{-1}$ m
8,254	0,050	0,642	0,272	$7,0 \cdot 10^{-1}$ m
8,240	0,046	0,621	0,295	$9,0 \cdot 10^{-1}$ m
8,226	0,037	0,590	0,300	$1,1 \cdot 10^0$ m
8,190	0,029	0,531	0,299	$1,5 \cdot 10^0$ m
8,195	0,024	0,476	0,305	$1,9 \cdot 10^0$ m

TABELLE 5 Spektralphotometrische Titration Np(V)/HBS

Küvetten: 5 cm $\mu = 1,0$ Temp. = $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$
 $\text{NpO}_2^+ = 4,688 \cdot 10^{-4}$ m

$-\lg C_H$	E_1	E_2	E_3	E_4	HBS
	9804 Å $\epsilon=375,0$	9874 Å $\epsilon=48,2$	9905 Å $\epsilon=19,7$	9974 Å $\epsilon=6,8$	
7,401	0,800	0,136	0,062	0,021	$1,0 \cdot 10^{-2}$ m
7,386	0,785	0,149	0,071	0,019	$2,0 \cdot 10^{-2}$ m
7,447	0,709	0,180	0,086	0,022	$4,0 \cdot 10^{-2}$ m
7,508	0,672	0,219	0,101	0,025	$6,0 \cdot 10^{-2}$ m
7,410	0,603	0,240	0,106	0,024	$1,0 \cdot 10^{-1}$ m
7,563	0,483	0,338	0,175	0,035	$2,0 \cdot 10^{-1}$ m
7,375	0,365	0,372	0,188	0,033	$4,0 \cdot 10^{-1}$ m
7,454	0,282	0,389	0,224	0,044	$6,0 \cdot 10^{-1}$ m
7,469	0,223	0,382	0,242	0,046	$1,0 \cdot 10^0$ m

TABELLE 6 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/HBS

Küvetten: 5 cm $\mu = 1,0$ Temp. = $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$
 $\text{NpO}_2^+ = 4,912 \cdot 10^{-4}$ m $\text{H}_3\text{NTA} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ m

$-\lg C_H$	E_1	E_2	E_3	HBS
	9804 Å $\epsilon=375,0$	9905 Å $\epsilon=19,7$	9972 Å $\epsilon=8,6$	
9,088	0,048	0,735	0,199	$1,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,158	0,050	0,723	0,217	$2,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,264	0,071	0,736	0,242	$3,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,147	0,059	0,710	0,241	$4,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,253	0,021	0,719	0,239	$5,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,165	0,047	0,694	0,261	$6,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,082	0,072	0,670	0,273	$7,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,410	0,047	0,674	0,267	$8,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,135	0,057	0,691	0,267	$9,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,322	0,001	0,611	0,288	$1,0 \cdot 10^0$ m

TABELLE 7 Spektralphotometrische Titration Np(V)/HAAc

Küvetten: 1 cm $\mu = 1,0$ Temp. = 25,0 \pm 0,2 $^{\circ}$ C						
NpO ₂ ⁺ = 2,316 · 10 ⁻³ m						
-lg C _H	E ₁ 9804 Å ε=392	E ₂ 9871 Å ε=51,8	E ₃ 9905 Å ε=19,7	E ₄ 9932 Å ε=12,1	E ₄ 9979 Å ε=6,0	HAAc
1,763	0,908	0,120	0,046	0,028	0,014	1,0 · 10 ⁻¹ m
3,234	0,861	0,174	0,063	0,035	0,017	
3,835	0,850	0,182	0,065	0,036	0,016	
4,908	0,845	0,180	0,069	0,039	0,019	
5,831	0,838	0,200	0,076	0,042	0,020	
6,915	0,722	0,310	0,151	0,077	0,028	
7,166	0,659	0,379	0,193	0,101	0,033	
7,426	0,555	0,482	0,275	0,140	0,042	
7,682	0,420	0,600	0,367	0,200	0,064	
7,998	0,338	0,658	0,417	0,244	0,080	
8,058	0,311	0,680	0,449	0,279	0,102	
8,270	0,250	0,700	0,500	0,338	0,128	
8,281	0,185	0,680	0,557	0,427	0,185	
8,455	0,194	0,691	0,548	0,412	0,172	
8,470	0,150	0,656	0,599	0,505	0,231	
8,727	0,130	0,624	0,607	0,526	0,236	
8,887	0,115	0,552	0,620	0,601	0,294	
9,032	0,108	0,562	0,646	0,624	0,293	
9,046	0,092	0,521	0,642	0,650	0,318	
9,522	0,068	0,433	0,670	0,745	0,383	
9,585	0,067	0,420	0,679	0,774	0,397	
10,472	0,044	0,303	0,611	0,747	0,429	
10,509	0,047	0,306	0,607	0,750	0,431	
9,575	0,053	0,348	0,672	0,817	0,457	2,0 · 10 ⁻¹ m
9,571	0,048	0,320	0,656	0,824	0,480	3,0 · 10 ⁻¹ m
9,589	0,043	0,288	0,624	0,815	0,526	5,0 · 10 ⁻¹ m
9,578	0,041	0,256	0,588	0,792	0,564	8,0 · 10 ⁻¹ m
9,582	0,040	0,240	0,563	0,769	0,579	1,0 · 10 ⁰ m

TABELLE 8 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/HAAc

Küvetten: 1 cm $\mu = 1,0$ Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,263·10⁻³ m H₃NTA = 1,0·10⁻² m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	HAAc
	9804 Å ε=392,0	9871 Å ε=54,8	9905 Å ε=19,7	9979 Å ε=5,7	
8,333	0,056	0,433	0,724	0,236	1,0·10 ⁻¹ m
8,907	0,050	0,376	0,643	0,314	
9,443	0,057	0,284	0,517	0,442	
9,980	0,040	0,222	0,419	0,558	
10,447	0,037	0,198	0,367	0,609	
10,723	0,033	0,173	0,345	0,641	
11,013	0,033	0,168	0,328	0,610	
11,195	0,029	0,150	0,303	0,589	
10,709	0,031	0,153	0,318	0,685	2,0·10 ⁻¹ m
10,749	0,028	0,142	0,320	0,686	3,0·10 ⁻¹ m
10,696	0,025	0,143	0,342	0,664	5,0·10 ⁻¹ m
10,723	0,021	0,145	0,359	0,645	7,0·10 ⁻¹ m
10,693	0,021	0,142	0,359	0,621	1,0·10 ⁰ m

TABELLE 9 Spektralphotometrische Titration Np(V)/HAAPS

Küvetten: 1 cm $\mu = 1,0$ Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,253·10⁻³ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	HAAPS
	9804 Å ε=392	9874 Å ε=44,4	9905 Å ε=19,7	9928 Å ε=12,9	9978 Å ε=6,2	
3,244	0,821	0,143	0,054	0,032	0,013	1,0·10 ⁻¹ m
4,356	0,820	0,151	0,061	0,037	0,018	
6,557	0,765	0,199	0,100	0,061	0,024	
7,114	0,676	0,291	0,164	0,101	0,034	
7,385	0,607	0,362	0,217	0,132	0,042	
7,730	0,490	0,481	0,305	0,188	0,059	
8,063	0,356	0,603	0,410	0,261	0,089	
8,469	0,224	0,670	0,517	0,380	0,147	
8,897	0,137	0,621	0,586	0,518	0,240	
9,110	0,103	0,544	0,610	0,590	0,308	
9,329	0,090	0,511	0,638	0,653	0,344	
9,693	0,074	0,420	0,616	0,680	0,393	
9,457	0,069	0,423	0,647	0,727	0,425	2,0·10 ⁻¹ m
9,420	0,055	0,372	0,629	0,739	0,476	4,0·10 ⁻¹ m
9,382	0,048	0,343	0,603	0,726	0,499	6,0·10 ⁻¹ m
9,385	0,046	0,301	0,575	0,710	0,522	1,0·10 ⁰ m

TABELLE 10 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/HAAPS

Küvetten: 1 cm μ = 1,0 Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,296·10⁻³ m H₃NTA = 1,0·10⁻² m HAAPS = 1,0·10⁻¹ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃
	9804 Å ε=392	9905 Å ε=19,7	9978 Å ε=6,5		9804 Å ε=392	9905 Å ε=19,7	9978 Å ε=6,5
7,875	0,064	0,746	0,200	10,253	0,040	0,405	0,564
8,418	0,055	0,722	0,225	10,768	0,033	0,353	0,596
8,963	0,054	0,653	0,293	11,545	0,030	0,270	0,520
9,469	0,050	0,548	0,405				
9,711	0,045	0,492	0,470				
9,987	0,043	0,439	0,525				

TABELLE 11 Spektralphotometrische Titration Np(V)/HAABS

Küvetten: 1 cm μ = 1,0 Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,117·10⁻³ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	HAABS
	9804 Å ε=392	9877 Å ε=47,2	9905 Å ε=19,7	9933 Å ε=12,3	9977 Å ε=7,1	
3,208	0,819	0,129	0,059	0,032	0,015	1,0·10 ⁻¹ m
4,818	0,819	0,143	0,063	0,034	0,017	
5,930	0,796	0,160	0,076	0,042	0,020	
6,468	0,762	0,180	0,103	0,062	0,028	
7,051	0,652	0,267	0,178	0,111	0,046	
7,379	0,567	0,346	0,248	0,152	0,057	
7,726	0,442	0,450	0,337	0,204	0,078	
8,066	0,323	0,550	0,417	0,264	0,102	
8,432	0,211	0,616	0,500	0,348	0,148	
8,798	0,135	0,612	0,564	0,456	0,229	
9,199	0,095	0,547	0,601	0,573	0,330	
9,610	0,071	0,470	0,608	0,664	0,407	
10,164	0,056	0,395	0,592	0,690	0,448	
10,390	0,049	0,351	0,599	0,725	0,483	2,0·10 ⁻¹ m
10,393	0,040	0,297	0,552	0,711	0,517	5,0·10 ⁻¹ m
10,393	0,042	0,273	0,503	0,669	0,556	1,0·10 ⁰ m

TABELLE 12 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/HAABS

Küvetten: 1 cm μ = 1,0 Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,312 · 10⁻³ m H₃NTA = 1,0 · 10⁻² m HAABS = 1,0 · 10⁻¹ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃
	9804 Å ε=392	9905 Å ε=19,7	9978 Å ε=6,5		9804 Å ε=392	9905 Å ε=19,7	9978 Å ε=6,5
8,262	0,057	0,741	0,217	10,127	0,034	0,435	0,521
8,588	0,053	0,713	0,237	10,432	0,036	0,400	0,556
8,975	0,049	0,660	0,288	10,696	0,034	0,373	0,567
9,285	0,046	0,602	0,348	11,012	0,032	0,345	0,562
9,511	0,041	0,550	0,398	11,284	0,029	0,306	0,532
9,823	0,040	0,488	0,469	11,338	0,029	0,310	0,538
				12,457	0,012	0,206	0,416

TABELLE 13 Spektralphotometrische Titration Np(V)/HBAPS

Küvetten: 1 cm μ = 1,0 Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,270 · 10⁻³ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	HBAPS
	9804 Å ε=392,0	9879 Å ε=48,0	9905 Å ε=19,7	9974 Å ε=7,0	
1,772	0,821	0,152	0,059	0,019	1,0 · 10 ⁻¹ m
3,359	0,721	0,212	0,089	0,022	
4,551	0,706	0,238	0,098	0,023	
5,211	0,699	0,241	0,101	0,023	
6,356	0,692	0,243	0,107	0,027	
7,488	0,672	0,254	0,122	0,030	
7,983	0,561	0,249	0,143	0,046	
7,926	0,539	0,330	0,174	0,039	2,0 · 10 ⁻¹ m
7,910	0,373	0,395	0,245	0,056	4,0 · 10 ⁻¹ m
7,933	0,274	0,412	0,282	0,074	6,0 · 10 ⁻¹ m
7,915	0,221	0,406	0,299	0,084	8,0 · 10 ⁻¹ m
7,927	0,181	0,392	0,306	0,093	1,0 · 10 ⁰ m

TABELLE 14 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/HBAPS

Küvetten: 5 cm $\mu = 1,0$ Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 4,864·10⁻⁴ m H₃NTA = 2,0·10⁻³ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	HBAPS
	9804 Å ε=375,0	9905 Å ε=19,7	9974 Å ε=4,5	
9,497	0,057	0,740	0,262	1,0·10 ⁻¹ m
9,497	0,050	0,701	0,300	2,0·10 ⁻¹ m
9,587	0,060	0,662	0,341	3,0·10 ⁻¹ m
9,631	0,050	0,634	0,360	4,0·10 ⁻¹ m
9,569	0,049	0,614	0,372	5,0·10 ⁻¹ m
9,587	0,042	0,594	0,384	6,0·10 ⁻¹ m
9,585	0,042	0,596	0,396	7,0·10 ⁻¹ m
9,569	0,043	0,582	0,396	8,0·10 ⁻¹ m
9,581	0,043	0,584	0,412	9,0·10 ⁻¹ m

TABELLE 15 Spektralphotometrische Titration Np(V)/HGABS

Küvetten: 1 cm $\mu = 1,0$ Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,281·10⁻³ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	HGABS
	9804 Å ε=392,0	9874 Å ε=46,0	9905 Å ε=19,7	9974 Å ε=6,6	
2,186	0,877	0,105	0,046	0,015	1,0·10 ⁻¹ m
2,877	0,867	0,116	0,044	0,012	
3,686	0,811	0,147	0,057	0,017	
4,391	0,724	0,195	0,083	0,019	
5,139	0,650	0,236	0,100	0,020	
5,998	0,628	0,244	0,106	0,021	
7,605	0,622	0,250	0,111	0,020	
7,922	0,466	0,308	0,160	0,031	2,0·10 ⁻¹ m
7,909	0,302	0,348	0,206	0,042	4,0·10 ⁻¹ m
7,936	0,220	0,351	0,229	0,048	6,0·10 ⁻¹ m
7,943	0,167	0,322	0,230	0,051	8,0·10 ⁻¹ m
7,967	0,131	0,302	0,231	0,056	1,0·10 ⁰ m

TABELLE 16 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/HGABS

Küvetten: 5 cm μ = 1,0 Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 4,981 · 10⁻⁴ H₃NTA = 2,0 · 10⁻³ m

-lg C _H	E ₁ 9804 Å ε=375,0	E ₂ 9905 Å ε=19,7	E ₃ 9974 Å ε=2,8	HGABS
2,325	0,934	0,037	0,007	0,0
9,181	0,049	0,810	0,217	0,0
9,572	0,048	0,728	0,221	1,0 · 10 ⁻¹ m
9,383	0,043	0,714	0,238	2,0 · 10 ⁻¹ m
9,598	0,048	0,701	0,260	3,0 · 10 ⁻¹ m
9,458	0,039	0,672	0,266	4,0 · 10 ⁻¹ m
9,453	0,042	0,662	0,300	6,0 · 10 ⁻¹ m
9,423	0,037	0,648	0,311	7,0 · 10 ⁻¹ m
9,498	0,033	0,638	0,319	8,0 · 10 ⁻¹ m
9,450	0,025	0,628	0,320	9,0 · 10 ⁻¹ m
9,432	0,032	0,627	0,331	1,0 · 10 ⁰ m

TABELLE 17 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₂OX

Küvetten: 1 cm μ = 1,0 Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,253 · 10⁻³ m

-lg C _H	E ₁ 9804 Å ε=392	E ₂ 9882 Å ε=34,2	E ₃ 9905 Å ε=19,7	E ₄ 9959 Å ε=8,4	E ₅ 9974 Å ε=7,5	H ₂ OX
1,061	0,796	0,149	0,096	0,030	0,022	1,0 · 10 ⁻² m
1,396	0,704	0,239	0,171	0,048	0,036	
1,575	0,646	0,296	0,214	0,059	0,042	
1,760	0,544	0,378	0,285	0,085	0,060	
2,078	0,401	0,483	0,386	0,137	0,104	
2,353	0,303	0,532	0,438	0,190	0,147	
2,642	0,218	0,553	0,479	0,262	0,218	
2,919	0,163	0,545	0,499	0,355	0,301	
3,115	0,134	0,517	0,497	0,417	0,360	
3,448	0,101	0,458	0,478	0,504	0,447	
3,737	0,089	0,423	0,464	0,563	0,512	
4,186	0,078	0,392	0,455	0,616	0,549	
4,805	0,074	0,373	0,444	0,637	0,580	
6,105	0,082	0,353	0,419	0,594	0,530	
8,075	0,068	0,353	0,427	0,626	0,573	
8,292	0,071	0,376	0,458	0,660	0,585	
9,123	0,070	0,353	0,432	0,635	0,576	
8,112	0,051	0,283	0,421	0,778	0,707	2,0 · 10 ⁻² m
9,421	0,051	0,283	0,416	0,774	0,710	
10,460	0,047	0,263	0,390	0,727	0,669	
10,648	0,041	0,235	0,352	0,668	0,622	
8,390	0,043	0,233	0,400	0,858	0,791	5,0 · 10 ⁻² m
8,106	0,041	0,205	0,376	0,861	0,793	1,0 · 10 ⁻¹ m

TABELLE 18 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/H₂OX

Küvetten: 1 cm		$\mu = 1,0$		Temp. = 25,0±0,2°C	
NpO ₂ ⁺ = 2,265 · 10 ⁻³ m		H ₃ NTA = 1,0 · 10 ⁻² m			
-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	H ₂ OX
	9804 Å ε=392,0	9905 Å ε=19,7	9959 Å ε=8,8	9971 Å ε=6,6	
8,943	0,054	0,736	0,321	0,217	4,000 · 10 ⁻⁴ m
8,999	0,052	0,695	0,350	0,255	1,200 · 10 ⁻³ m
8,983	0,050	0,636	0,378	0,304	2,720 · 10 ⁻³ m
8,964	0,045	0,565	0,412	0,365	5,120 · 10 ⁻³ m
9,135	0,040	0,463	0,450	0,447	9,920 · 10 ⁻³ m
9,116	0,035	0,399	0,483	0,511	1,552 · 10 ⁻² m
9,025	0,035	0,354	0,510	0,553	2,280 · 10 ⁻² m
9,097	0,031	0,311	0,542	0,593	3,480 · 10 ⁻² m
8,962	0,023	0,265	0,590	0,645	6,080 · 10 ⁻² m
8,843	0,034	0,262	0,679	0,700	9,080 · 10 ⁻² m

Zugabe von H₂OX als 0,2m Lösung, sowie in fester Form. -
 Korrektur der Extinktionen auf 25 ml Volumen. -

TABELLE 19 Spektralphotometrische Titration Np(V)/HSAL

Küvetten: 1 cm		$\mu = 1,0$		Temp. = 25,0±0,2°C		
NpO ₂ ⁺ = 2,339 · 10 ⁻³ m		HSAL				
-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	HSAL
	9804 Å ε=392	9905 Å ε=19,7	9956 Å ε=9,0	10037 Å ε=4,3	10050 Å ε=4,3	
6,960	0,882	0,057	0,029	0,011	0,010	1,0 · 10 ⁻² m
6,927	0,863	0,059	0,031	0,011	0,010	2,0 · 10 ⁻² m
6,913	0,829	0,070	0,042	0,014	0,013	4,0 · 10 ⁻² m
6,953	0,740	0,086	0,059	0,020	0,017	6,0 · 10 ⁻² m
6,909	0,739	0,090	0,061	0,021	0,016	1,0 · 10 ⁻¹ m
6,925	0,686	0,104	0,078	0,024	0,020	1,5 · 10 ⁻¹ m
6,906	0,636	0,119	0,086	0,028	0,021	2,0 · 10 ⁻¹ m
6,907	0,572	0,142	0,103	0,031	0,023	3,0 · 10 ⁻¹ m
6,936	0,461	0,173	0,120	0,039	0,030	5,0 · 10 ⁻¹ m
7,017	0,330	0,217	0,148	0,050	0,040	
7,128	0,236	0,174	0,133	0,050	0,038	
7,603	0,210	0,228	0,268	0,109	0,085	
7,772	0,168	0,230	0,304	0,131	0,102	
8,044	0,110	0,230	0,356	0,168	0,135	
8,253	0,083	0,222	0,380	0,198	0,162	
8,762	0,036	0,194	0,382	0,274	0,236	
8,979	0,029	0,180	0,361	0,308	0,278	
9,428	0,020	0,141	0,307	0,396	0,364	
9,949	0,012	0,097	0,247	0,470	0,448	
10,455	0,011	0,075	0,217	0,512	0,490	
10,941	0,011	0,070	0,210	0,524	0,504	
11,445	0,011	0,065	0,202	0,532	0,511	

TABELLE 20 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/HSAL

Küvetten: 1 cm μ = 1,0 Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,276·10⁻³ m H₃NTA = 1,0·10⁻² m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	HSAL
	9804 Å ε=392,0	9905 Å ε=19,7	10050 Å ε=4,0	
7,958	0,054	0,730	0,046	1,0·10 ⁻¹ m
8,293	0,059	0,744	0,033	
8,482	0,050	0,674	0,089	
9,007	0,043	0,531	0,177	
9,203	0,039	0,464	0,219	
9,522	0,031	0,340	0,301	
9,823	0,028	0,237	0,374	
10,338	0,018	0,122	0,454	
10,813	0,016	0,078	0,490	
11,366	0,014	0,059	0,506	
11,906	0,012	0,054	0,509	
12,646	0,011	0,052	0,512	
12,059	0,020	0,053	0,453	2,0·10 ⁻¹ m
12,121	0,020	0,054	0,457	3,0·10 ⁻¹ m
12,077	0,021	0,056	0,458	4,0·10 ⁻¹ m
12,100	0,020	0,055	0,450	7,0·10 ⁻¹ m
12,116	0,018	0,055	0,440	1,0·10 ⁰ m

TABELLE 21 Spektralphotometrische Titration Np(V)/ACAC

Küvetten: 5 cm μ = 1,0 Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 4,821·10⁻⁴ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	ACAC
	9804 Å ε=375,0	9905 Å ε=19,7	10000 Å ε=4,6	10023 Å ε=4,1	
2,519	0,904	0,043	0,011	0,010	2,0·10 ⁻² m
4,034	0,911	0,052	0,016	0,012	
5,439	0,861	0,084	0,017	0,003	
6,405	0,593	0,243	0,041	0,020	
6,581	0,500	0,311	0,067	0,042	
6,835	0,400	0,359	0,082	0,051	
7,178	0,195	0,400	0,151	0,105	
7,459	0,114	0,400	0,233	0,180	
7,740	0,077	0,358	0,277	0,221	
8,303	0,020	0,227	0,415	0,342	
8,846	0,006	0,145	0,478	0,406	
9,399	0,003	0,104	0,518	0,444	
9,492	0,031	0,103	0,540	0,464	4,0·10 ⁻² m
9,448	0,031	0,100	0,539	0,472	6,0·10 ⁻² m
9,411	0,030	0,094	0,546	0,476	1,0·10 ⁻¹ m
9,369	0,030	0,097	0,549	0,484	4,0·10 ⁻¹ m
9,387	0,041	0,106	0,556	0,480	1,0·10 ⁰ m

TABELLE 22 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/ACAC

Küvetten: 5 cm $\mu = 1,0$ Temp. = 25,0 \pm 0,2°C
NpO₂⁺ = 4,768 · 10⁻⁴ m H₃NTA = 2,0 · 10⁻³ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	ACAC
	9804 Å ε=375,0	9905 Å ε=19,7	10000 Å ε=5,0	10023 Å ε=4,2	
9,496	0,062	0,686	0,125	0,096	1,60 · 10 ⁻⁴ m
9,458	0,059	0,652	0,147	0,123	3,20 · 10 ⁻⁴ m
9,451	0,041	0,357	0,281	0,305	1,44 · 10 ⁻³ m
9,402	0,029	0,287	0,310	0,344	2,08 · 10 ⁻³ m
9,454	0,020	0,124	0,397	0,453	7,52 · 10 ⁻³ m
9,438	0,018	0,091	0,427	0,474	1,55 · 10 ⁻² m
9,266	0,030	0,113	0,420	0,469	2,00 · 10 ⁻² m
9,561	0,008	0,070	0,447	0,484	3,15 · 10 ⁻² m
9,296	0,031	0,088	0,465	0,490	6,00 · 10 ⁻² m
9,271	0,031	0,086	0,515	0,483	4,00 · 10 ⁻¹ m
9,168	0,035	0,097	0,543	0,478	1,00 · 10 ⁰ m

Zugabe von ACAC als 0,2 m Lösung. -
Korrektur der Extinktionen auf 25 ml Volumen. -

TABELLE 23 Spektralphotometrische Titration Np(V)/HGLY

Küvetten: 1 cm $\mu = 1,0$ Temp. = 25,0 \pm 0,2°C
NpO₂⁺ = 2,273 · 10⁻³ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	HGLY
	9804 Å ε=392	9851 Å ε=107,3	9877 Å ε=41,4	9905 Å ε=19,7	9969 Å ε=7,0	
1,721	0,868	0,262	0,108	0,049	0,017	1,0 · 10 ⁻¹ m
2,443	0,811	0,328	0,146	0,065	0,020	
2,998	0,704	0,438	0,234	0,101	0,023	
3,461	0,594	0,531	0,318	0,143	0,028	
4,446	0,467	0,615	0,418	0,200	0,036	
5,417	0,442	0,636	0,434	0,222	0,040	
6,298	0,443	0,653	0,438	0,222	0,041	
7,139	0,441	0,630	0,435	0,221	0,045	
7,467	0,447	0,629	0,432	0,226	0,046	
7,435	0,322	0,650	0,520	0,307	0,065	2,0 · 10 ⁻¹ m
7,525	0,205	0,576	0,585	0,430	0,102	5,0 · 10 ⁻¹ m
7,265	0,137	0,473	0,566	0,490	0,138	1,0 · 10 ⁰ m
7,888	0,139	0,464	0,557	0,488	0,148	
8,483	0,124	0,412	0,502	0,446	0,172	

TABELLE 24 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/HGLY

Küvetten: 1 cm μ = 1,0 Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,258·10⁻³ m H₃NTA = 1,0·10⁻² m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	HGLY
	9804 Å ε=392,0	9905 Å ε=19,7	9970 Å ε=4,4	
8,378	0,053	0,753	0,230	1,507·10 ⁻³ m
8,379	0,052	0,755	0,229	4,134·10 ⁻³ m
8,374	0,051	0,754	0,232	7,858·10 ⁻³ m
8,362	0,050	0,752	0,236	1,522·10 ⁻² m
8,348	0,050	0,745	0,242	2,605·10 ⁻² m
8,336	0,051	0,748	0,244	3,663·10 ⁻² m
8,319	0,050	0,743	0,252	5,375·10 ⁻² m
8,310	0,050	0,730	0,264	8,608·10 ⁻² m
8,305	0,044	0,709	0,268	1,304·10 ⁻¹ m
8,298	0,044	0,696	0,281	1,704·10 ⁻¹ m
8,254	0,043	0,680	0,286	2,179·10 ⁻¹ m
8,223	0,036	0,662	0,295	2,792·10 ⁻¹ m
8,218	0,035	0,645	0,305	3,465·10 ⁻¹ m

Die Zugabe von HGLY erfolgte mit 1 m Lösung. -
 Extinktionen mit dem jeweiligen Verdünnungsfaktor auf 25 ml umgerechnet. -

TABELLE 25 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₂IDA

Küvetten: 1 cm μ = 1,0 Temp. = 25,0±0,2°C
 NpO₂⁺ = 2,278·10⁻³ m

-lg C _H	E ₁	E ₂	E ₃	H ₂ IDA
	9804 Å ε=392,0	9905 Å ε=19,7	9972 Å ε=7,0	
2,580	0,889	0,047	0,016	1,0·10 ⁻² m
3,868	0,864	0,061	0,019	
4,924	0,735	0,179	0,046	
5,389	0,583	0,326	0,090	
5,661	0,472	0,451	0,122	
5,943	0,354	0,559	0,154	
6,283	0,239	0,676	0,185	
6,656	0,151	0,762	0,210	
6,995	0,099	0,822	0,221	
7,540	0,075	0,842	0,236	
8,440	0,060	0,845	0,239	
9,435	0,058	0,814	0,264	
10,528	0,052	0,701	0,296	
8,426	0,061	0,850	0,243	2,0·10 ⁻² m
8,426	0,061	0,819	0,272	5,0·10 ⁻² m
8,461	0,057	0,765	0,317	1,0·10 ⁻¹ m
8,904	0,055	0,680	0,374	
9,398	0,051	0,569	0,441	

TABELLE 25 Fortsetzung

$-1g C_H$	E ₁ 9804 Å	E ₂ 9905 Å	E ₃ 9972 Å	$ H_2IDA $
9,904	0,048	0,473	0,491	$1,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,986	0,047	0,468	0,491	
10,466	0,049	0,428	0,511	
9,892	0,047	0,378	0,541	$2,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,916	0,045	0,333	0,554	$3,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,915	0,044	0,266	0,541	$6,0 \cdot 10^{-1}$ m
9,922	0,040	0,219	0,497	$1,0 \cdot 10^0$ m
10,409	0,042	0,201	0,489	
10,824	0,040	0,201	0,491	
11,442	0,038	0,187	0,477	

TABELLE 26 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTA/H₂IDA

Küvetten: 1 cm $\mu = 1,0$ Temp. = $25,0 \pm 0,2^\circ C$
 $NpO_2^+ = 2,209 \cdot 10^{-3}$ m $H_3NTA = 1,0 \cdot 10^{-2}$ m

$-1g C_H$	E ₁ 9804 Å $\epsilon = 392,0$	E ₂ 9905 Å $\epsilon = 19,7$	E ₃ 9971 Å $\epsilon = 8,1$	$ H_2IDA $
1,382	0,866	0,046	0,018	0,0
8,335	0,050	0,745	0,227	0,0
8,514	0,050	0,701	0,307	0,1 m
8,929	0,048	0,628	0,348	0,1 m
9,464	0,043	0,524	0,406	0,1 m
10,095	0,041	0,446	0,454	0,1 m
10,811	0,038	0,398	0,464	0,1 m
11,139	0,035	0,355	0,458	0,1 m
10,685	0,039	0,395	0,467	0,1 m
11,191	0,031	0,338	0,437	0,1 m
10,411	0,040	0,415	0,465	0,1 m
10,402	0,039	0,327	0,512	0,2 m
10,416	0,034	0,294	0,526	0,3 m
10,420	0,032	0,248	0,530	0,5 m
10,423	0,038	0,232	0,515	0,7 m
10,422	0,032	0,204	0,489	1,0 m
11,623	0,031	0,188	0,469	1,0 m
12,072	0,023	0,162	0,420	1,0 m
12,443	0,007	0,115	0,331	1,0 m

8. Literaturverzeichnis

- 49KRNE K.A. Kraus, N. Nelson, G.L. Johnson
J.Am.Chem.Soc. 71,7,2510 (1949)
- 52SCH G. Schwarzenbach
Helv.Chim.Acta 35,2344 (1952)
- 53GRKA D.M. Gruen, I.I. Katz
J.Am.Chem.Soc. 75,3772 (1953)
- 54ELZA F.H. Ellinger, W.H. Zachariasen
J.Phys.Chem. 58,405 (1954)
- 54ZA W.H. Zachariasen
Acta Cryst. 7,795 (1954)
- 58MACA A.E. Martell, M. Calvin
"Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen"
Weinheim/Bergstraße (1958)
- 59GEME A.D. Gelman, M.P. Mefodeva
Dokl.Akad.Nauk. SSSR 124,69 (1959)
- 59ZAPL W.H. Zachariasen, H.A. Plettinger
Acta Cryst. 12,526 (1959)
- 61MGSM S.P. McGlynn, J.K. Smith
J.Mol.Spectr. 6,164 (1961)
- 63AS E. Asmus
Z.Anal.Chem. 193,81 (1963)
- 63GOSU V.A. Golovnya, L.K. Shubochkin
Russ.J.Inorg.Chem. 8,146/579 (1963)
- 63JO Ch.K. Jørgensen
"Advances in Chem. Phys.", Vol. 5 (1963)
- 63ZOAL I.A. Zolotov, I.P. Alimarin
J.Inorg.Nucl.Chem. 25,691 (1963)
- 64BA R.G. Bates
"Determination of pH", New York (1964)
- 64SIMA L.G. Sillén, A.E. Martell
"Stability Constants of Metal-Ion Complexes"
London (1964)
- 65BECA J.H. Beard, J. Casey, R.K. Murmann
J.Inorg.Chem. 4,797 (1965)
- 65KÜFI Küster, Thiel, Fischbeck
"Logarithmische Rechentafeln", Berlin (1965)
- 65MA P.G. Manning
Canad.J.Chem. 43,2911 (1965)
- 65MOME A.I. Moskvina, M.P. Mefod'yeva
Radiochimie 7,435 (1965)
- 65PRJE H. Przywarska-Boniecka, B. Jezowska-Trzebiatowska
Bull.Acad.Polon.Sciences 13,67 (1965)
- 65TAMU J.C. Taylor, M.H. Mueller
Acta Cryst. 19,536 (1965)
- 67AL S.A. Ali
KFK-580 (1967)

- 67AN G. Anderegg
Helv.Chim.Acta 50 (1967)
- 67LIKU A.A. Lipovskii, M.G. Kuzina
Russ.J.Inorg.Chem. 12,119/657 (1967)
- 67KEEB C. Keller, S.H. Eberle
Radiochim. Acta 8,65 (1967)
- 67MINU C. Miyoke, H.W. Nürnberg
J.Inorg.Nucl.Chem. 29,2411 (1967)
- 67SCHGL H.L. Schläfer, G. Gliemann
"Einführung in die Ligandenfeldtheorie"
Frankfurt/M. (1967)
- 68EBWE S.H. Eberle, U. Wede
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4,661 (1968)
- 68PABA C. Panattoni, G. Bandoli, R. Graziani, U. Croatto
Chem. Communications, 278 (1968)
- 68ST H. Stöber
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1968)
- 69CAPM A. Cassol, R. Portanova, L. Magon
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5,341 (1969)
- 69EBWE S.H. Eberle, U. Wede
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5,5 (1969)
- 69WE U. Wede
Dissertation, Universität Karlsruhe (1969)
- 70BA I. Bayat
KFK-1291 (1970)
- 70BR E. Brandau
KFK-1068 (1970)
- 70EB/1 S.H. Eberle
KFK-1136 (1970)
- 70EB/2 S.H. Eberle
KFK-1286 (1970)
- 70EBWE S.H. Eberle, U. Wede
J.Inorg.Nucl.Chem. 32,109 (1970)
- 71EB S.H. Eberle
"Rechenprogramm KOMPLEX 1"
private Mitteilung (1971)
- 72EBST S.H. Eberle, H. Stöber
Veröffentlichung in Vorbereitung (1972)

