

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

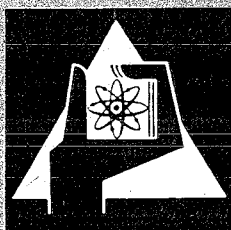
Juni 1972

KFK 1620

Institut für Radiochemie

**Über die Temperaturabhängigkeit von Komplexeleichgewichten
der Transplutone**

C. S. Grigorescu-Sabau



**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

Juni 1972

K F K 1620

ÜBER DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT VON KOMPLEXGLEICHWICHTEN
DER TRANSPLUTONE

von

Carmen Sybille Grigorescu-Sabau*)

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

*) Von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

ZUSAMMENFASSUNG

Die Temperaturabhängigkeit der Komplexbildungsreaktionen von Am(III), Cm(III) und Cf(III) mit Nitrilotriessigsäure (H_3NTE), Iminodiessigsäure (H_2IDE), Diglykolsäure (H_2DGS) und Thiodiglykolsäure (H_2TDG) wurde untersucht.

Ionenaustauschversuche ergaben eine spezielle, nicht zu deutende Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten. Offenbar sind diese durch Nebenreaktionen im System Ionenaustauscher/Komplexbildnerlösung verfälscht. Es wird zur Diskussion gestellt, daß es sich um temperaturbedingte Hydratationsänderungen der im Austauscher sorbierten Species handelt.

Mittels spektralphotometrischer Messungen konnten die Komplexbildungsreaktionen des Am(III) im Temperaturbereich $15^\circ C$ bis $50^\circ C$ aufgeklärt werden; die thermodynamischen Daten der identifizierten Komplexe sind:

| | | $-\Delta G$ | ΔH | ΔS |
|-------------------------------|---|------------------|-----------------|----------------|
| | | kcal/Mol | kcal/Mol | cal/Mol-grd |
| $Am^{3+} + NTE^{3-}$ | $\rightleftharpoons Am(NTE)^0$ | $16,3 \pm 0,04$ | $0,7 \pm 0,5$ | $56,1 \pm 0,2$ |
| $Am(NTE) \cdot aq + NTE^{3-}$ | $\rightleftharpoons Am(NTE)_2^{3-}$ | $12,32 \pm 0,09$ | $-5,7 \pm 0,8$ | 22 ± 3 |
| $Am^{3+} + HIDE^-$ | $\rightleftharpoons Am(HIDE)^{2+}$ | $1,8 \pm 0,1$ | $-15,0 \pm 1,5$ | 44 ± 6 |
| $Am^{3+} + IDE^{2-}$ | $\rightleftharpoons Am(IDE)^+$ | $9,64 \pm 0,01$ | $-1,2 \pm 0,3$ | 28 ± 1 |
| $Am(IDE)^+ + IDE^{2-}$ | $\rightleftharpoons Am(IDE)_2^-$ | $7,59 \pm 0,04$ | $-3,1 \pm 1,4$ | 15 ± 6 |
| $Am(IDE)_2^- (+H_2O)$ | $\rightleftharpoons Am(IDE)_2(OH)^{2-} + H^+$ | $-10,7 \pm 0,09$ | $+11 \pm 1$ | |
| $Am^{3+} + DGS^{2-}$ | $\rightleftharpoons Am(DGS)^+$ | $8,75 \pm 0,03$ | $0,6 \pm 0,7!$ | 31 ± 2 |
| $Am(DGS)^+ + DGS^{2-}$ | $\rightleftharpoons Am(DGS)_2^-$ | $6,20 \pm 0,07$ | $1,6 \pm 0,8$ | 26 ± 3 |
| $Am(DGS)_2^- + DGS^{2-}$ | $\rightleftharpoons Am(DGS)_3^{3-}$ | $3,93 \pm 0,08$ | $0,8 \pm 0,2$ | 16 ± 1 |
| $Am^{3+} + HTDG^-$ | $\rightleftharpoons Am(HTDG)^{2+}$ | $2,7 \pm 0,2$ | $7,1 \pm 1,0$ | 15 ± 4 |
| $Am^{3+} + TDG^{2-}$ | $\rightleftharpoons Am(TDG)^+$ | $4,88 \pm 0,09$ | $6,8 \pm 1,1$ | 39 ± 4 |
| $Am(TDG)^+ + TDG^{2-}$ | $\rightleftharpoons Am(TDG)_2^-$ | $2,8 \pm 0,1$ | $8,9 \pm 0,7$ | 39 ± 3 |

Summary

The temperature dependency of the complex formation reactions of Am(III), Cm(III) and Cf(III) with nitrilotriacetic acid (H_3NTE), iminodiacetic acid (H_2IDE), diglycollic acid (H_2DGS) and thiodiglycollic acid (H_2TDG) has been investigated.

By ion exchange a special, not yet understood temperature dependency of the stability constants was found. The stability constants seem to be severely influenced by secondary reactions in the system ion exchange resin/complex reagent solution. The secondary reaction is discussed to be a temperature dependant change of hydration of the sorbed species.

By spectrophotometric measurements the complex reactions of Am(III) could be investigated in the region $15^\circ C$ to $50^\circ C$. The thermodynamic data of the identified complexes are :

| | | $-\Delta G$ | ΔH | ΔS | |
|-------------------------------|----------------------|----------------------------|------------------|------------------|----------------|
| | | kcal/mole | kcal/mole | cal/mole· grd | |
| $Am^{3+} + NTE^{3-}$ | \rightleftharpoons | $Am(NTE)^0$ | $16,3 \pm 0,04$ | $0,7 \pm 0,5$ | $56,1 \pm 0,2$ |
| $Am(NTE) \cdot aq + NTE^{3-}$ | \rightleftharpoons | $Am(NTE)_2^{3-}$ | $12,32 \pm 0,09$ | $-5,7 \pm 0,8$ | 22 ± 3 |
| $Am^{3+} + HIDE^-$ | \rightleftharpoons | $Am(HIDE)^{2+}$ | $1,8 \pm 0,1$ | $-15,0 \pm 1,5$ | 44 ± 6 |
| $Am^{3+} + IDE^{2-}$ | \rightleftharpoons | $Am(IDE)^+$ | $9,64 \pm 0,01$ | $-1,2 \pm 0,3$ | 28 ± 1 |
| $Am(IDE)^+ + IDE^{2-}$ | \rightleftharpoons | $Am(IDE)_2^-$ | $7,59 \pm 0,04$ | $-3,1 \pm 1,4$ | 15 ± 6 |
| $Am(IDE)_2^- (+H_2O)$ | \rightleftharpoons | $Am(IDE)_2(OH)^{2-} + H^+$ | $-10,7 \pm 0,09$ | $+11 \pm 1$ | |
| $Am^{3+} + DGS^{2-}$ | \rightleftharpoons | $Am(DGS)^+$ | $8,75 \pm 0,03$ | $0,6 \pm 0,71$ | 31 ± 2 |
| $Am(DGS)^+ + DGS^{2-}$ | \rightleftharpoons | $Am(DGS)_2^-$ | $6,20 \pm 0,07$ | $1,6 \pm 0,8$ | 26 ± 3 |
| $Am(DGS)_2^- + DGS^{2-}$ | \rightleftharpoons | $Am(DGS)_3^{3-}$ | $3,93 \pm 0,08$ | $0,8 \pm 0,2$ | 16 ± 1 |
| $Am^{3+} + HTDG^-$ | \rightleftharpoons | $Am(HTDG)^{2+}$ | $2,7 \pm 0,2$ | $7,1 \pm 1,0$ | 15 ± 4 |
| $Am^{3+} + TDG^{2-}$ | \rightleftharpoons | $Am(TDG)^+$ | $4,88 \pm 0,09$ | $6,8 \pm 1,1$ | 39 ± 4 |
| $Am(TDG)^+ + TDG^{2-}$ | \rightleftharpoons | $Am(TDG)_2^-$ | $2,8 \pm 0,1$ | $8,9 \pm 0,7$ | 39 ± 3 |

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1 Aufgabenstellung | 1 |
| 1.2 Eigenschaften der studierten Elemente | 1 |
| 1.3 Eigenschaften der Komplexbildner | 2 |
| 1.4 Definitionen der Gleichgewichtskonstanten | 4 |
| 2. Ergebnisse | 5 |
| 2.1 Vorbereitende Untersuchungen | 5 |
| 2.2 Hauptexperimente | 11 |
| 2.2.1 Nitrilotriessigsäurekomplexe | 11 |
| 2.2.2 Iminodiessigsäurekomplexe | 23 |
| 2.2.3 Diglykolsäurekomplexe | 27 |
| 2.2.4 Thiodiglykolsäure | 29 |
| 3. Diskussion | 33 |
| 4. Versuchsdurchführung und Meßwerte | 36 |
| 5. Literatur | 49 |

1. Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Über die Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung dreiwertiger Transuranionen ist auffällig wenig berichtet worden, ganz im Gegensatz zu den zahlreichen Publikationen über die Stabilitätskonstanten (1). Eine 1969 erschienene Zusammenfassung (2) führt nur eine diesbezügliche Literaturstelle an, worin über eine kalorimetrische Untersuchung von Am(III)-äthylendiamintetraacetat berichtet wird (3). Seitdem erschienen nur zwei weitere Arbeiten (4,5). Ein Grund für dieses Mißverhältnis von Gleichgewichtsdaten und thermodynamischen Daten ist sicher, daß infolge der begrenzten Materialmenge und der Radioaktivität bei den Transuranen nur die Methode des Temperaturgradienten für die Bestimmung der thermodynamischen Größen generell anwendbar ist und diese sehr genaue Messungen erfordert, um brauchbare Resultate zu erzielen.

Ziel dieser Arbeit war es, die Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung von Am(III), Cm(III) und Cf(III) mit Nitrilotriessigsäure (H_3NTE), Iminodiessigsäure (H_2IDE), Diglykolsäure (H_2DGS) und Thiodiglykolsäure (H_2TDG) zu untersuchen.

1.2 Eigenschaften der studierten Elemente

Americium, Curium und Californium liegen in wäßriger Lösung bevorzugt (Am) bzw, ausschließlich (Cm, Cf) dreiwertig vor. Eine Veränderung der Wertigkeitsstufe durch Luftoxidation, wie sie bei Pu(III) leicht erfolgt, ist nicht zu befürchten. Die Actiniden gehören zum Chatt-Ahrland-Typ, sie bilden "harte" Kationen, die bevorzugt mit "harten" Donatoren koordinieren, d.h. mit Sauerstoff stärker als mit Stickstoff und am schwächsten mit Schwefel. Für Am(III) wurde die maximale Koordinationszahl neun wahrscheinlich gemacht (1).

Für diese Arbeit wurden folgende Nuklide verwandt:

| | | | |
|--------|--------------------|------------------|---|
| Am-241 | α -Strahler | $t_{1/2} = 431$ | a |
| Cm-244 | α -Strahler | $t_{1/2} = 18$ | a |
| Cf-252 | α -Strahler | $t_{1/2} = 2,65$ | a |

Am-241 stand in Multimilligrammengen zur Verfügung, Cm-244 und Cf-252 waren nur in Indikatormengen (100 μ g bzw. 5 μ g) zugänglich.

Für die mit Americium ausgeführten spektralphotometrischen Messungen wurde zum Schutz vor der 60 keV γ -Strahlung der Handschuhkasten, in welchem die Meßeinrichtung aufgebaut war, mit einer 2 mm starken Pb-Folie abgedeckt. Die Dosisleistung von 10 mg Am-241 in 10 cm Abstand beträgt ca. 100 mrem/h. Der Cf-Vorrat ($\approx 5 \mu$ g) wurde in einem mit 40 cm Paraffin ausgekleideten Behälter aufbewahrt, um die Neutronendosisleistung abzuschirmen. Bei den Versuchen mit je $\approx 0,1 \mu$ g Cf-252 war eine Abschirmung nicht erforderlich.

1.3 Eigenschaften der Komplexbildner

Nitrilotriessigsäure (H_3NTE) wurde in die Untersuchung als "Standardkomplexbildner" einbezogen, da hier die thermodynamischen Daten der Komplexe mit den Seltenen Erden bekannt sind und durch Vergleich damit die hier bestimmten thermodynamischen Daten der Transuran(III)-Komplexe kontrolliert werden können.

Die weiteren Komplexbildner wurden unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff als Donatoratome bei gleicher Geometrie des Ligandenmoleküls vergleichen zu können.

| | | |
|-------------------|--------------------------|----------|
| Diglykolsäure | $HOOC-CH_2-O-CH_2-COOH$ | H_2DGS |
| Thiodiglykolsäure | $HOOC-CH_2-S-CH_2-COOH$ | H_2TDG |
| Iminodiessigsäure | $HOOC-CH_2-NH-CH_2-COOH$ | H_2IDE |

Die Komplexe von H_2IDE sind gewöhnlich erheblich stabiler als die von H_2DGS und H_2TDG . Der wesentliche Grund dafür ist, daß die pK-Werte der H_2IDE sehr viel kleiner als die der Chalkogensäuren sind und die Komplexstabilität generell mit abnehmender Dissoziationsstärke des Liganden anwächst. Wie alle Aminosäuren sind H_2IDE und H_3NTE innere Salze (Betaine), ein Proton ist an den Stickstoff gebunden und dissoziiert nur schwer ab.

Die pK-Werte der vier Säuren als Funktion der Temperatur sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für H₃NTE und H₂IDE konnten Werte im Temperaturbereich 10 bis 50°C der Literatur entnommen werden, für H₂DGS und H₂TDG wurden sie bei je vier Temperaturen bestimmt (s. Experimente und Tabellen). Die zu den jeweiligen Versuchstemperaturen der komplexchemischen Titrationsen gehörenden pK's wurden durch graphische Interpolation in einem Diagramm $pK \sim 1/T$ ermittelt.

Die Chelatkomplexe der Transuran(III)-Ionen mit H₂DGS und H₂TDG waren zuvor noch nicht untersucht worden, bei H₂IDE lagen einander widersprechende Angaben vor (4,7).

TABELLE 1 pK-Werte

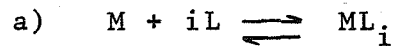
| Säure | Temperatur °C | pK ₁ | pK ₂ | pK ₃ | Dissoziations- enthalpie (kcal/Mol) | Quelle |
|--------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|-----------|
| H ₃ NTE | 15,0 | 1,889 | 2,490 | 9,853 | $\Delta H_3 = 4,68 \pm 0,11$ | a |
| | 20,8 | 1,889 | 2,490 | 9,796 | | a |
| | 24,6 | 1,889 | 2,490 | 9,749 | | a, c |
| | 30,0 | 1,889 | 2,490 | 9,701 | | a |
| | 40,1 | 1,899 | 2,490 | 9,580 | | b |
| | 50,0 | 1,899 | 2,490 | 9,457 | | b |
| H ₂ IDE | 20,1 | 2,570 | 9,476 | | $\Delta H_1 = -0,95$ | d, e, f |
| | 26,0 | 2,580 | 9,382 | | $\Delta H_2 = 6,3$ | d, e, f |
| | 30,8 | 2,592 | 9,276 | | | d, e, f |
| | 39,2 | 2,603 | 9,180 | | | d, e, f |
| H ₂ DGS | 14,5 | 2,801 | 4,009 | | $-\Delta H_1 = 0,47 \pm 0,13$ $-\Delta H_2 = 2,43 \pm 0,87$ | d. Arbeit |
| | 25,2 | 2,815 | 4,018 | | | |
| | 29,6 | 2,820 | 4,043 | | | |
| | 39,1 | 2,830 | 4,097 | | | |
| | 49,1 | 2,840 | 4,149 | | | |
| H ₂ TDG | 20,4 | 3,094 | 4,301 | | $-\Delta H_1 = 4,8 \pm 0,53$ | d. Arbeit |
| | 25,6 | 3,166 | 4,310 | | $\Delta H_2 = 0$ | |
| | 30,4 | 3,208 | 4,316 | | | |
| | 38,3 | 3,285 | 4,326 | | | |

- (a) T. Moeller, R. Ferrus
Inorg.Chem. 1,49 (1962)
- (b) H. Ackermann, G. Schwarzenbach
Helv.Chim.Acta 32,1543 (1949)
- (c) G. Schwarzenbach et al.
"Stability Constants" London 1964
- (d) K.S. Rajan, A.E. Martell
J.Inorg.Nucl.Chem. 26,789 (1964)
- (e) J.J.R.F. DaSilva, M.L.S. Simoes
Rev.Port.Quim. 11,54 (1969)
- (f) J.T. Bell, R.D. Baybarz, D.M. Melton
J.Inorg.Nucl.Chem. 33,3077 (1971)

1.4 Definitionen der Gleichgewichtskonstanten

- M : hydratisiertes Metallkation
L : Anion des Komplexbildners
 H_nL : undissoziierter Komplexbildner (Ligand)
 H_mL : partiell dissoziierter Komplexbildner

Komplexbildung durch Anlagerung des vollständig dissoziierten Liganden



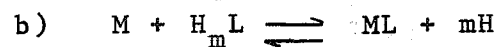
Bruttostabilitätskonstante

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M] \cdot [L]^i}$$

Stufenstabilitätskonstante

$$K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] [L]}$$

Komplexbildung durch Anlagerung des partiell dissoziierten Liganden und Elimination der Wasserstoffionen



Stufengleichgewichtskonstante

$$K^* = \frac{[ML_i] [H]^m}{[ML_{i-1}] [H_mL]}$$

Dissoziationskonstante

$$K_D = \frac{[L] [H]^m}{[H_mL]}$$

$$K_i^* = K_i \cdot K_D$$

Alle Größen, die sich auf Reaktion b beziehen, werden mit einem Stern indiziert.

Bei Berechnung der Stabilitätskonstanten werden die Konzentrationen der Komponenten eingesetzt. Der pH wird nach der Formel $[H^+] = (10^{-pH})/a$ in die Wasserstoffionenkonzentration umgerechnet (0,1m NH_4ClO_4 : $a = 0,80$; 0,1m $NaClO_4$: $a = 0,83$).

2. Ergebnisse

Die Untersuchungen gliedern sich in vorbereitende Experimente und Hauptexperimente.

Vorbereitende Experimente sind: die Eichung der pH-Meßkette, die Untersuchung der Abhängigkeit des Am(III)-Spektrums von der Temperatur, die Bestimmung der Ionenaustauschverteilungskoeffizienten und die Ermittlung der erforderlichen Schüttelzeit bei den Ionenaustauschversuchen. In den Hauptexperimenten wurden die sich bildenden Komplexe identifiziert und die Komplexbildungskonstanten als Funktion der Temperatur gemessen.

2.1 Vorbereitende Untersuchungen

- Eichung der pH-Meßkette

Für alle Versuche fand dieselbe Meßkette Verwendung. Während eines Zeitraumes von 2 Monaten wurde insgesamt 28 mal die Steigung $S_{\text{exp}} = \frac{d(\text{mV})}{d\text{pH}}$ anhand der Eichpuffer 0,09m NaCl/0,01m HCl und 0,025m Na₂HPO₄/0,025m KH₂PO₄ gemessen. Wie Tabelle 2 zeigt, unterscheidet sich S_{exp} um bis zu 0,5 mV/pH (=0,1 pH) von der aus der Nernstschen Formel berechneten Steigung S_{theor} . Es war daher nicht möglich, die im pH-Meßgerät eingebaute Temperatureichung zu verwenden. Der pH wurde aus Messungen der EMK der betreffenden Lösung (E_1) sowie des Eichpuffers (E_e) bei gleicher Temperatur nach folgender Formel berechnet:

$$\text{pH}_1 = \text{pH}_e + (E_e - E_1) / S_{\text{exp}} \quad (1)$$

Darin bedeutet pH_e den pH-Wert des Eichpuffers (0,01m HCl/0,09m NaCl, $\text{pH}_e = 2,098$) und S_{exp} die gemessene Elektrodensteigung für die betreffende Temperatur.

TABELLE 2 Steigung der verwendeten Glaselektrode

| | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| °C | 14,6 | 25,0 | 30,0 | 40,0 | 47,0 | 50,0 |
| S_{exp} (mV/pH) | 56,42 | 58,50 | 59,62 | 61,67 | 63,35 | 64,05 |
| $S_{\text{theor}} = RT/F$ (mV/pH) | 57,09 | 59,16 | 60,14 | 62,13 | 63,52 | 64,11 |

- Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsspektrum perchlorsaurer Am(III)-Lösungen

Eine 0,00184 molare Am(III)-Lösung in 0,1m HClO₄ wurde bei verschiedenen Temperaturen spektralphotometriert. Wie die folgende Tabelle zeigt, hängt weder der molare Extinktionsmodul noch die Wellenlänge des Maximums der Hauptabsorptionsbande merklich von der Temperatur ab.

| Temperatur (°C) | Extinktion | λ_{\max} (Å) | Halbwertsbreite (Å) |
|-----------------|------------|----------------------|---------------------|
| 15 | 0,749 | 5032,5 | 38,4 |
| 18 | 0,751 | 5032,8 | 39,1 |
| 22 | 0,753 | 5032,6 | 39,1 |
| 26 | 0,748 | 5032,8 | 38,4 |
| 31 | 0,759 | 5032,3 | 38,4 |
| 39 | 0,749 | 5032,8 | 37,6 |
| Mittel | 0,751 | 5032,6 | 38,5 |

Für die komplexchemischen Messungen kann im Temperaturbereich 10 bis 50°C mit konstantem molarem Extinktionsmodul des Am(III)-Aquokations von 5000 bis 5200 Å gerechnet werden. Für $\epsilon_{5032,6}$ wird 409 eingesetzt (6).

Etwas andere Verhältnisse zeigen sich im UV-Gebiet. Bei der Wellenlänge 2200 Å nimmt die Extinktion mit steigender Temperatur zu und zwar um ca. 0,27% je °C für 0,1m HClO₄. Für das Medium 1m HClO₄ ergab sich eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit der UV-Absorption. Da die komplexchemischen Messungen nur in 0,1m HClO₄-Lösungen und nur an der 5032 Å-Bande erfolgen sollten, wurde dieser Erscheinung nicht weiter nachgegangen.

- Einstellgeschwindigkeit des Ionenaustauschgleichgewichtes

Die ersten Versuche zur Bestimmung der Verteilungskonstanten von Am(III) zwischen 0,1m NH₄ClO₄/HClO₄-Lösung und DOWEX50-X12 50-100 mesh (NH₄-Form) wurden mit 6h Schüttelzeit ausgeführt, was nach (7) bei 25°C zur Einstellung des Gleichgewichtes genügt. Da jedoch bei niederen Temperaturen die Streuung zu groß und die Verteilungskonstanten zu niedrig erschienen, war zu vermuten, daß die Einstellgeschwindigkeit des Ionenaustauschgleichgewichtes

stark von der Temperatur abhängt. Zur Aufklärung wurde aus Ansätzen von 20 ml wässriger Phase (Am-241) und 100 mg Harz zu verschiedenen Zeiten Proben von je 50 µl entnommen und deren Aktivitätsrate gemessen. Die daraus berechneten Verteilungskoeffizienten zeigt Abbildung 1. Zwischen 20°C und 30°C besteht kein großer Unterschied in der Einstellzeit, bei 14,6°C ist sie jedoch erheblich länger. Eine Äquilibrierzeit von mindestens 36 Stunden ist geeignet, bei allen angewandten Temperaturen das Verteilungsgleichgewicht zu erreichen.

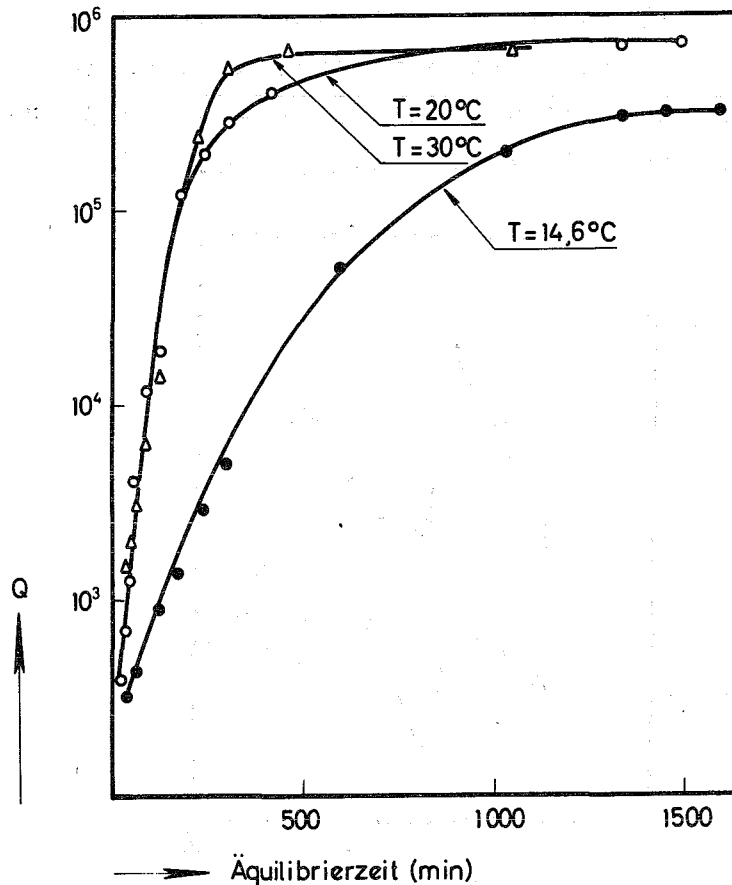


ABBILDUNG 1 Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichtes für Am(III)

wässrige Phase: 20 ml 0,1m NH₄ClO₄, pH ≈ 3
 Harz : 100 mg NH₄-DOWEX50-X12, 50-100 mesh

- Ionenaustauschverteilungskoeffizienten

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit eines Komplexgleichgewichtes durch Kationenaustauschmessungen müssen die Verteilungskoeffizienten als Funktion der Temperatur bekannt sein.

$$Q_o = \frac{[M^i]_H}{[M^i]_w}$$

M^i : Kation mit der Ladung i
 H : Index für die Harzphase
 w : Index für die wässrige Phase

Ferner muß ihr Verlauf mit dem pH der wäßrigen Phase bekannt sein. Am günstigsten ist es, wenn $\Delta Q_0 / \Delta \text{pH} = 0$ ist.

Es wurden jeweils ca. 10 Messungen von Q_0 für Temperaturen von 15 bis 50°C im pH-Bereich 2 bis 4 ausgeführt. Dabei ergab sich, daß Q_0 im angegebenen pH-Bereich für die drei Kationen konstant ist. Die Mittelwerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Trägt man die $\lg Q_0$ gegen die Temperatur auf, so entsteht bei allen drei Transuranionen keine stetige, sondern eine sägezahnförmige Kurve (Abbildung 2). Durch die beiden Schenkel (Äste) sind Temperaturbereiche abgegrenzt, innerhalb derer eine lineare Abhängigkeit des $\lg Q$ von der Temperatur besteht. Der Abstand der beiden Schenkel beträgt ca. $\Delta \lg Q = 0,5$, der Übergang vom einen zum anderen liegt zwischen 25 und 30°.

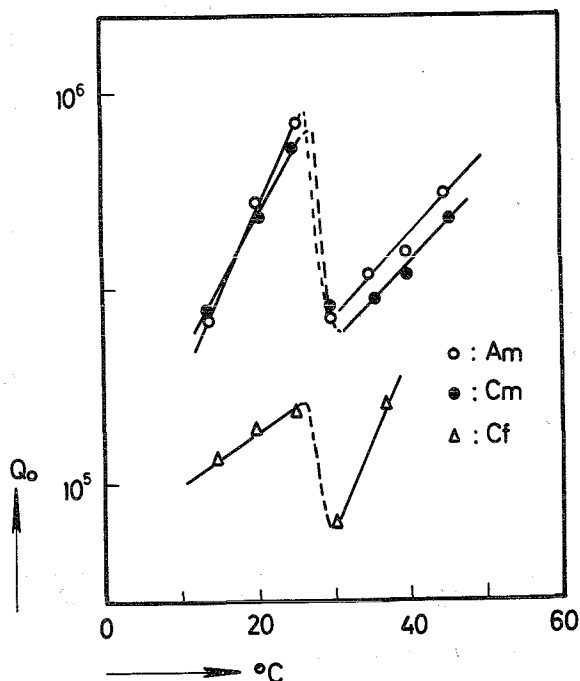


ABBILDUNG 2 Variation des Verteilungskoeffizienten mit der Temperatur

Es wurden spezielle Experimente ausgeführt, um sicher zu stellen, daß dieses ungewöhnliche Verhalten der Transuran(III)-Ionen nicht durch Meßfehler nur vorgetäuscht wird. 50 ml wäßriger Phase (0,1m NH_4ClO_4 und Radioindikator) wurden mit 20 mg NH_4 -DOWEX50-X12 versetzt, im geschlossenen Gefäß unter Rühren je 24 h auf verschiedene Temperaturen gehalten und dann jeweils 0,050 ml der wäßrigen Phase entnommen und deren Aktivität bestimmt. Jedes

TABELLE 3 Ionenaustausch-Verteilungskoeffizienten von Am(III), Cm(III) und Cf(III)

Harz : NH₄-DOWEX50-X12

wässrige Phase: 0,1m NH₄ClO₄

| Temperatur °C | Am(III) lg Q ₀ | Cm(III) lg Q ₀ | Cf(III) lg Q ₀ |
|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 14,0 | 5,422+0,013 | 5,437+0,009 | - |
| 14,9 | - | - | 5,0588 |
| 20,0 | - | - | 5,144 |
| 20,5 | 5,724+0,007 | - | - |
| 21,0 | - | 5,679+0,010 | - |
| 25,0 | - | 5,865 | 5,167 |
| 25,6 | 5,919+0,005 | - | - |
| 30,0 | 5,424+0,012 | 5,454 | - |
| 30,4 | - | - | 4,903 |
| 35,0 | 5,536+0,012 | - | - |
| 35,8 | - | 5,467 | - |
| 37,0 | - | - | 5,201 |
| 40,0 | 5,587+0,013 | 5,534 | - |
| 45,8 | 5,738+0,008 | 5,680 | - |

der bei verschiedenen pH-Werten ausgeführten Experimente bestätigte den sägezahnförmigen Kurvenverlauf.

Dieser spezielle Verlauf der Temperaturabhängigkeit eines Kationenaustauschverteilungskoeffizienten wird hiermit erstmals beschrieben. Eine Literaturdurchsicht ergab nur eine Literaturstelle über den thermischen Gradienten des Ionenaustauschverteilungskoeffizienten von Transuran(III)-Ionen (8), worin für Am(III) im System H-DOWEX50/0,1m HClO₄ folgendes angeführt ist:

$$\begin{aligned} 0^{\circ}\text{C} \quad \lg Q_0 &= 5,588 \\ 25^{\circ}\text{C} \quad \lg Q_0 &= 5,580 \\ 50^{\circ}\text{C} \quad \lg Q_0 &= 5,638 \end{aligned}$$

Diese Q₀-Werte stimmen größenordnungsmäßig mit unseren überein. Da nur drei Punkte vorliegen, läßt sich bezüglich des stufenförmigen Verlaufs der lgQ/T-Kurve nichts aussagen.

Die Steigung der beiden Äste der Temperaturkurve der Transuran(III)-Ionen austauschverteilungskoeffizienten stimmt mit dem überein, was man auch sonst von mehrwertigen Kationen kennt. Bei diesen nimmt Q_0 mit der Temperatur zu (9), dagegen wird beim Wasserstoffion und den Alkalien Q_0 mit steigender Temperatur kleiner (10, 11).

Als Versuch einer Interpretation der Stufen seien zwei Hypothesen zur Diskussion gestellt, die den Effekt als eine Folge der Temperaturabhängigkeit der Hydratation des Kations ansehen.

- 1.) Bei der Sorption erleidet das dreiwertige Kation eine Dehydratation um x Wassermoleküle, die sich im Bereich $25 \dots 30^\circ\text{C}$ auf $x+y$ ändert. Aus den ΔH und den Q_0 berechnet man für die beiden Äste der Sorptionskurve eine Entropiedifferenz von ca. 5 cal/grd. Nach (12) beträgt die Entropiedifferenz für die Entfernung eines Wassermoleküls aus der inneren Hydratationssphäre $3R$ cal/grd. Demzufolge ändert sich die Dehydratation um $y = -1$.
- 2.) Die Hydrathülle des freien oder des sorbierten Kations ordnet sich bei einer zwischen 25 und 30°C liegenden Temperatur um.

Versuche zur weiteren Aufklärung des Stufeneffektes wurden nicht unternommen, da diese außerhalb der Aufgabenstellung gelegen hätten. Ob der stufenförmige Verlauf der Temperaturabhängigkeit von Q_0 die Bestimmung von Komplexbildungsenthalpien verhindert, ließ sich aufgrund der bisher geschilderten Tatsachen nicht entscheiden, es waren entsprechende Versuche erforderlich.

2.2 Hauptexperimente

Die beiden in Betracht gezogenen Untersuchungsmethoden - Ionenaustausch und Spektralphotometrie - wurden im Falle der Nitrilotriessigsäure miteinander verglichen, deren Transuran(III)-Komplexe schon früher studiert wurden (16), jedoch nur bei 25°C. Aufgrund der Ergebnisse fand bei den anderen Liganden nur noch die Spektralphotometrie Anwendung.

2.2.1 Nitrilotriessigsäurekomplexe

- Spektralphotometrische Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Am(III)-Komplexe

Americium(III) bildet mit Nitrilotriessigsäure die Komplexe $\text{Am}(\text{NTE})^0 \cdot \text{aq}$ und $\text{Am}(\text{NTE})_2^{3-} \cdot \text{aq}$ (1). Im Absorptionsspektrum (Abbildung 3) geben sie sich durch ihre charakteristischen Absorptionsmaxima bei 5041 Å und 5077 Å zu erkennen, deren Höhe ein Maß für die Konzentration der betreffenden Komponente ist. Es ist dadurch leicht, die Richtung festzustellen, in der sich das Komplexgleichgewicht mit der Temperatur verlagert. Dazu wurde eine bei 25°C auf pH = 1,87 eingestellte Lösung auf verschiedene Temperaturen gebracht und jeweils im Spektralphotometer gemessen. Wie Abbildung 4 zeigt, wächst mit steigender Temperatur die 5041 Å-Bande an und die 5032 Å-Bande wird niedriger, d.h. das Gleichgewicht verschiebt sich im Sinne der Hinreaktion, der Komplexierungsgrad nimmt zu.

Die spektrale Änderung ist jedoch sehr klein, sie beträgt z.B. bei 5041 Å nur $dE/dT \approx 0,002$ (grad^{-1}). Daher ist es nicht möglich, die Temperaturvariation der Stabilitätskonstanten durch Spektrometrieren weniger Lösungen bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, sondern es müssen vollständige spektralphotometrische Titrations bei mehreren Temperaturen ausgeführt werden. Dazu wird eine Lösung von Am(III) und H_3NTE schrittweise mit kleinen Mengen von konz. NaOH ($\approx 0,002$ ml) versetzt und jeweils bei gleicher Temperatur ein Spektrum im Bereich 5200 - 4950 Å aufgenommen. Als "Meßwerte" liest man aus den Spektren für jeden pH die Extinktion bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima ab.

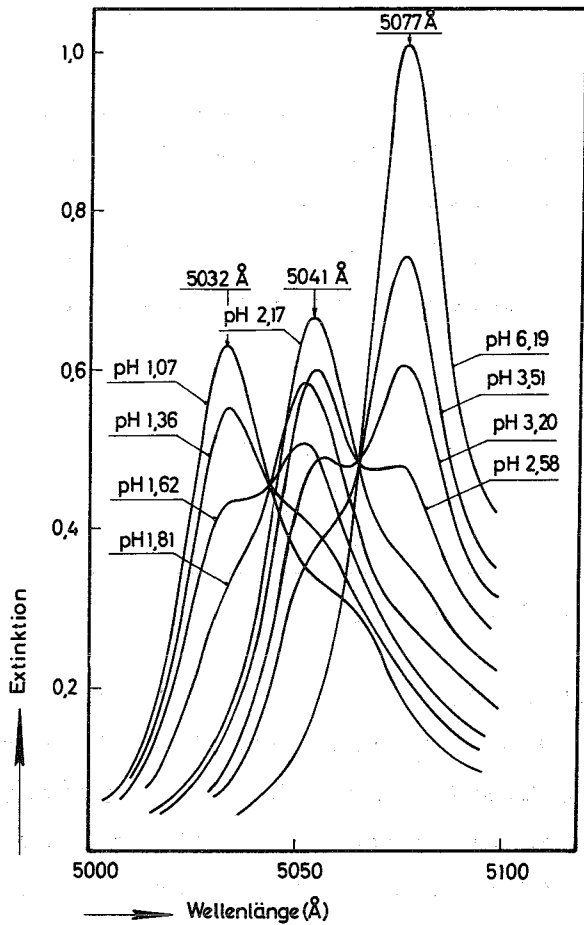


ABBILDUNG 3

Absorptionsspektren einer Lösung von Am(III) und Nitrotriacessigsäure

Medium : 0,1m NH_4ClO_4
 Temperatur : 24,6°C
 Am(III) : 0,00155m
 H_3NTE : 0,0050 m

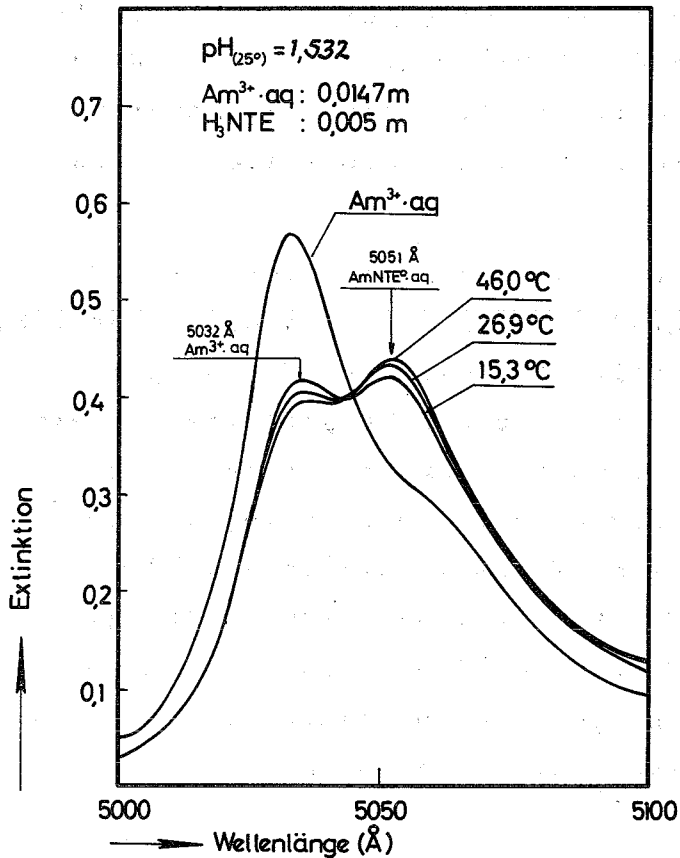


ABBILDUNG 4

Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums einer Am(III)/ H_3NTE -Lösung

Medium : 0,1m NH_4ClO_4

Der formelmäßige Zusammenhang der Extinktion mit den Stabilitätskonstanten ist:

$$E_{\lambda} = [\text{Am(III)}]_0 \frac{\epsilon_{\text{Am}^{3+}} + \epsilon_{\text{AmNTE}} \cdot \beta_1 [\text{NTE}^{3-}] + \epsilon_{\text{Am}(\text{NTE})_2} \cdot \beta_2 [\text{NTE}^{3-}]^2}{1 + \beta_1 [\text{NTE}^{3-}] + \beta_2 [\text{NTE}^{3-}]^2} \quad (2)$$

$$E_{\lambda} = f([\text{Am}^{3+}], [\text{NTE}^{3-}], \beta_1, \beta_2, \epsilon_i)$$

Hierin bedeutet ϵ_i den molaren Extinktionsmodul bei der Wellenlänge λ , β_i die Stabilitätskonstanten und $[\text{Am}^{3+}]_0$ die Einwaagekonzentration des Americiums ($i = 1: \text{Am}^{3+}$, $i = 2: \text{AmNTE}$, $i = 3: \text{Am}(\text{NTE})_2^{3-}$). Die Stabilitätskonstanten wurden mit dem Rechenprogramm KOMPLEX1 (1, 13) auf einer elektronischen Rechenmaschine berechnet. Unter "Berechnen" ist dabei ein iterativer Ausgleich zu verstehen, der die β_i liefert, die ein Minimum der Fehlerquadratsumme GFQS ergeben.

$$\text{GFQS} = \sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda_3} \left[E_{\text{exp}} - f([\text{Am}^{3+}], [\text{NTE}^{3-}], \beta_1, \beta_2, \epsilon_i) \right]^2 \quad (3)$$

Es wurden Titrationsen bei fünf Temperaturen zwischen 15 und 50°C ausgeführt. Die abgelesenen Extinktionen und weitere Versuchsparmeter sind in Tabelle T1 zusammengestellt. Diese Daten wurden mit dem Programm KOMPLEX1 verarbeitet. In den meisten Fällen war mehr als ein Lauf erforderlich, weil anhand der Zwischenresultate die zur Angleichsrechnung erforderlichen Parameter vorausschätzungen zu verbessern waren. Wenn diese zu weit vom "richtigen" Wert abweichen (Faktor > 100), findet das Programm kein Minimum. Eine Titration wurde nur dann akzeptiert, wenn GFQS nicht wesentlich größer war als der meßtechnisch bedingten Streuung entspricht. Da die Extinktion auf $\pm 0,005$ abgelesen werden kann, ist das RFQS = $n \cdot 0,005^2$, wobei n die Zahl der Extinktionen darstellt. Abbildung 5 zeigt einen endgültigen Ergebnisausdruck der Rechenmaschine für eine spektralphotometrische Titration des Systems Am(III)/H₃NTE. Die ermittelten Stabilitätskonstanten sind:

PROGRAMM KOMPLEX1 PNO5970 AF070671
 BERECHNUNG VON GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN NACH DER FEHLERQUADRATMETHODE

VERSUCH AM-241/H3NTE MEI=0.1 VRS 25.10.71 CGS TEMP 24.6

RECHNUNG 3 DATUM 22.02.1972

VERWENDETE UNTERPROGRAMME

| | | |
|----------------|----------------------------------|---|
| ANION3 05914 | AF290770-KOMPLEX | BERECHNUNG DES QUOTIENTEN QLI=L/HNI EINER SAURE HNL |
| FEQANS 05955 | AF290770-KOMPLEX | GLEICH MITTELS DER FEHLERQUADRATMETHODE - POS.PARAMETER |
| MIKQQS 05956 | AF290770-KOMPLEX | MINIMALISIERUNG EINER KONVEX-QUADRAT.FUNKTION |
| EMALER 05972 | AF290770-KOMPLEX | ZEICHNET DAS ERGEBNISDIAGRAMM |
| ANFUNS 05971/1 | AF100970 VERSI/N KOMPLEX1/290770 | KOMPONENTEN M-ML-ML2---ML6 |

PHASE 4 ENDERGEBNIS MINIMUM VON GFQS GEFUNDEN

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|----|----|----|----|----|-------|-----|-----|------|-----|-----|-----------|-----------|-----------|
| KONTROLLZAHLEN | NM | NK | NW | IA | NG | IDIAG | KDD | KTR | NAUS | ITR | NSB | FH | GFQS | RFQS |
| | 18 | 3 | 3 | 0 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 18 | 965 | 0.834E 00 | 0.450E-02 | 0.989E-02 |

DISS.-KONST. LIGAND HNL NDL = 3 0.129E-01 0.324E-02 0.178E-09
 LIGAND HNA NDA = 0 0.0

| | | | | |
|--------------------------|-----------------|---|-----------|-----------|
| GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN | KOMPONENTE | 1 | 2 | 3 |
| | ANFANGSWERTE | | 1.000E 12 | 1.000E 18 |
| | ENDWERTE | | 9.764E 11 | 1.250E 21 |
| | M.QU.FEHLER | | 3.520E 10 | 6.160E 19 |
| | MIN.-KENNZIFFER | | 1 | 1 |

EXT.-MODULN

| | | | | | |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| 1. WELLENLAENGE | 5032 A | ANFANGSWERTE | 4.090E 02 | 5.000E 01 | 2.500E 01 |
| GEW.-FAKTOR | 1.000E 00 | ENDWERTE | 4.090E 02 | 8.260E 01 | 2.501E 01 |
| | | M.QU.FEHLER | 0.0 | 3.273E 00 | 3.297E 00 |
| | | MIN.-KENNZIFFER | 0 | 1 | 1 |
| 2. WELLENLAENGE | 5054 A | ANFANGSWERTE | 2.250E 02 | 4.000E 02 | 1.000E 02 |
| GEW.-FAKTOR | 1.000E 00 | ENDWERTE | 2.250E 02 | 4.523E 02 | 1.087E 02 |
| | | M.QU.FEHLER | 0.0 | 3.482E 00 | 3.547E 00 |
| | | MIN.-KENNZIFFER | 0 | 1 | 1 |
| 3. WELLENLAENGE | 5077 A | ANFANGSWERTE | 1.238E 02 | 2.000E 02 | 6.000E 02 |
| GEW.-FAKTOR | 1.000E 00 | ENDWERTE | 1.238E 02 | 2.336E 02 | 6.475E 02 |
| | | M.QU.FEHLER | 0.0 | 3.527E 00 | 3.660E 00 |
| | | MIN.-KENNZIFFER | 0 | 1 | 1 |

MESS- UND RECHENWERTE

| IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) | CME | CHNL | CL | CHNA | CA | ED(1) | ED(2) | ED(3) | ED(4) |
|----|-------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|------|-----|-----------|-----------|-----------|-------|
| 1 | 1.104 | 6.15E-01 | 3.64E-01 | 1.96E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 3.82E-14 | 0.0 | 0.0 | -1.14E-03 | 2.34E-03 | -2.14E-03 | 0.0 |
| 2 | 1.343 | 5.53E-01 | 4.10E-01 | 2.14E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 1.75E-13 | 0.0 | 0.0 | -7.31E-03 | 9.47E-03 | -2.93E-03 | 0.0 |
| 3 | 1.503 | 4.72E-01 | 4.65E-01 | 2.43E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 4.57E-13 | 0.0 | 0.0 | -5.98E-03 | 7.21E-03 | -1.71E-03 | 0.0 |
| 4 | 1.620 | 4.30E-01 | 5.00E-01 | 2.53E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 8.89E-13 | 0.0 | 0.0 | 3.11E-02 | -1.26E-02 | -1.85E-02 | 0.0 |
| 5 | 1.656 | 3.77E-01 | 5.34E-01 | 2.73E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 1.08E-12 | 0.0 | 0.0 | 3.27E-03 | 3.91E-03 | -7.09E-03 | 0.0 |
| 6 | 1.710 | 3.14E-01 | 5.72E-01 | 2.93E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 1.46E-12 | 0.0 | 0.0 | -2.28E-02 | 1.64E-02 | 2.79E-04 | 0.0 |
| 7 | 2.151 | 1.59E-01 | 6.67E-01 | 3.64E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 1.39E-11 | 0.0 | 0.0 | -1.93E-03 | -2.06E-03 | 2.85E-03 | 0.0 |
| 8 | 2.426 | 1.40E-01 | 6.60E-01 | 3.99E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 4.66E-11 | 0.0 | 0.0 | 6.54E-03 | -5.01E-03 | 4.78E-03 | 0.0 |
| 9 | 2.735 | 1.14E-01 | 6.04E-01 | 4.78E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 1.44E-10 | 0.0 | 0.0 | -3.33E-03 | -1.31E-02 | 1.75E-02 | 0.0 |
| 10 | 2.886 | 1.12E-01 | 5.84E-01 | 5.11E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 2.29E-10 | 0.0 | 0.0 | 2.35E-03 | 4.21E-03 | 4.10E-03 | 0.0 |
| 11 | 3.040 | 1.01E-01 | 5.48E-01 | 5.45E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 3.53E-10 | 0.0 | 0.0 | -3.92E-04 | 1.26E-02 | -1.62E-02 | 0.0 |
| 12 | 3.193 | 9.10E-02 | 4.38E-01 | 6.12E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 5.22E-10 | 0.0 | 0.0 | -1.97E-03 | 7.60E-05 | -6.90E-03 | 0.0 |
| 13 | 3.360 | 8.20E-02 | 4.34E-01 | 6.80E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 7.77E-10 | 0.0 | 0.0 | -1.94E-03 | -1.77E-03 | -2.04E-03 | 0.0 |
| 14 | 3.500 | 7.40E-02 | 3.81E-01 | 7.50E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 1.07E-09 | 0.0 | 0.0 | -2.78E-03 | -1.29E-02 | 1.74E-02 | 0.0 |
| 15 | 3.936 | 6.00E-02 | 2.96E-01 | 8.51E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 2.74E-09 | 0.0 | 0.0 | 1.37E-03 | 9.30E-03 | -1.09E-02 | 0.0 |
| 16 | 4.393 | 5.00E-02 | 2.23E-01 | 9.39E-01 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 7.37E-09 | 0.0 | 0.0 | 2.64E-03 | 3.35E-03 | -3.75E-03 | 0.0 |
| 17 | 5.622 | 3.70E-02 | 1.69E-01 | 1.03E 00 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 1.18E-07 | 0.0 | 0.0 | -2.38E-03 | -3.08E-03 | -5.15E-05 | 0.0 |
| 18 | 6.198 | 4.10E-02 | 1.68E-01 | 1.01E 00 | 0.0 | 1.55E-03 | 5.00E-03 | 4.43E-07 | 0.0 | 0.0 | 2.05E-03 | -1.51E-03 | 6.86E-03 | 0.0 |

PHASE 5 AUFRUF EMALER FUER ERGEBNISDIAGRAMM

ABILDUNG 5

| T °C | lg B ₁ | lg B ₂ |
|------|-------------------------|-------------------------|
| 15,0 | 11,90 _± 0,02 | 21,04 _± 0,03 |
| 20,8 | 11,93 _± 0,02 | 20,96 _± 0,03 |
| 24,6 | 11,99 _± 0,03 | 21,10 _± 0,04 |
| 30,0 | 11,97 _± 0,02 | 21,08 _± 0,03 |
| 40,1 | 11,87 _± 0,03 | 20,75 _± 0,04 |
| 50,0 | 11,71 _± 0,03 | 20,39 _± 0,04 |

Es ergibt sich, daß die Bildung der Am(III)-Nitrilotriacetate nur wenig von der Temperatur abhängt. Die maximale Variation der Stabilitätskonstanten im Intervall 15 bis 50°C ist $\Delta \lg B_1 = 0,28$ bzw. $\Delta \lg B_2 = 0,71$.

- Berechnung von ΔH und ΔS aus den spektralphotometrisch bestimmten Stabilitätskonstanten

Die Berechnung der thermodynamischen Größen nach der Temperaturgradientenmethode beruht auf folgenden Gleichungen:

$$-\Delta H = 2,3 \cdot R \cdot \frac{\delta \lg K}{\delta (1/T)} \quad (4)$$

$$-\Delta G = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K \quad (5)$$

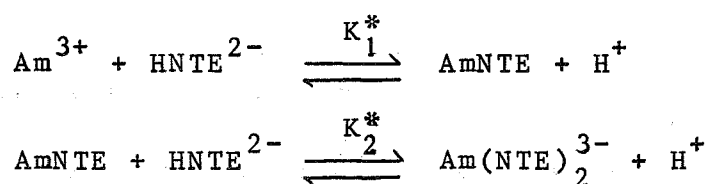
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (6)$$

Hierin ist K die Gleichgewichtskonstante der betrachteten Reaktion. Voraussetzung für die Gültigkeit von Gleichung (1) ist, daß die Funktion $\lg K = f(1/T)$ linear ist, d.h., daß ΔH im angewandten Temperaturintervall konstant ist. Das wird kontrolliert, indem man $\lg K$ gegen $1/T$ aufträgt, die Meßpunkte müssen auf einer Geraden liegen. Eine gekrümmte Kurve bedeutet, daß ΔH nicht konstant und die Differenz der spezifischen Wärmen der Anfangs- und Endprodukte der Komplexreaktion ungleich Null ist.

Zur Berechnung von ΔH ermittelt man die Steigung der Geraden im $\lg K - 1/T$ - Diagramm und verfährt nach Gleichung (4). In dieser Arbeit wurde eine numerische Methode angewandt, die darin besteht, aus den Wertepaaren $\lg K$, $1/T$ die Parameter a und b der Gleichung $\lg K = a + b/T$ nach der Gausschen Fehlerquadratmethode zu berechnen.

Man erhält dabei sowohl $b = \delta \lg K / \delta(1/T)$ selbst, als auch den mittleren quadratischen Fehler von b .

Der Versuch, unmittelbar aus den β_i die Enthalpie auf der Basis von Gleichung (4) zu erhalten, schlug fehl. Trägt man $\lg \beta$ über $1/T$ auf, so läßt sich nicht entscheiden, ob die Punkte auf einer Geraden liegen und welche Neigung diese gegebenenfalls hat, da sich die β nur wenig mehr unterscheiden als ihre Fehlerbreite. Ähnliche Verhältnisse herrschen auch bei verschiedenen Aminopolykarbonaten der Seltenen Erden (14). Es hat sich dort als zweckmäßig erwiesen, zur Ermittlung von ΔH nicht die Konstanten β , sondern die Konstanten K^* zu verwenden, also zunächst die Enthalpie der Protonendissoziationsreaktion zu berechnen. Im Falle der Am(III)-Nitrilotriacetate lauten die entsprechenden Reaktionsgleichungen:



Man vermeidet damit, daß die Streuung der pK-Werte auf die Steigung übertragen wird. In dem pH-Bereich, in welchem die hier mitgeteilten Versuche ausgeführt wurden, entsteht der Komplex auch tatsächlich durch Reaktion von $\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}$ mit HNTE^{2-} , d.h., über die Zwischenverbindung AmHNTE^+ . Das zeigt sich z.B. an der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert (15).

Zur Berechnung der thermodynamischen Konstanten wurde wie folgt verfahren:

a.) Berechnen von K_i^* $K_i^* = K_i \cdot K_D$ (7)

b.) Berechnen der Steigung $(\lg K_i = a_i + b_i/T)$ (8)

$$b = \frac{\delta \lg K_i^*}{\delta(1/T)}$$
 (9)

c.) Berechnen von ΔH_i^* $\Delta H_i^* = -2,3 \cdot R \cdot b$ (10)

d.) Berechnen von ΔH_i $\Delta H_i = \Delta H_i^* - \Delta H_D$ (11)

$\Delta H_D =$ Dissoziationsenthalpie von H_mL

e.) Berechnen von ΔG_i $\Delta G_i = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_i(25^\circ\text{C})$ (12)

f.) Berechnen von ΔS $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ (13)

Die Steigung erhielt man durch Berechnen der Parameter a und b der Gleichung einer Geraden, wobei $x = \lg K^*$ und $y = 1/T$ ist.

Wie Abbildung 6 zeigt, ergeben $\lg K_1^*$ und $\lg K_3^*$ beim Auftragen gegen $1/T$ Geraden. Bei $\lg K_2^*$ ist die Streuung groß; offensichtlich hängt das damit zusammen, daß $K_2 = \beta_2/\beta_1$ mit der Summe der Fehler von β_1 und β_2 behaftet ist. Der Fehlerbereich ist in Abbildung 6 jeweils durch die senkrechten Balken angedeutet.

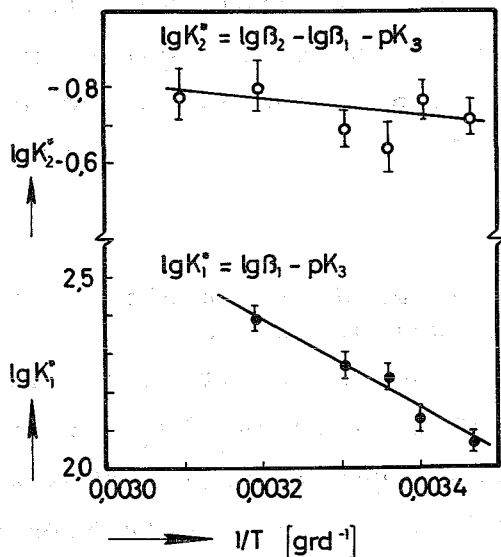


ABBILDUNG 6

Temperaturabhängigkeit der Konstanten K_i^* der Am(III)- H_3NTE -Komplexe aufgrund spektralphotometrischer Messungen

Der Fehler der Enthalpie bzw. Entropie ergibt sich aus dem Fehler der Steigung und der Dissoziationsenthalpie wie folgt:

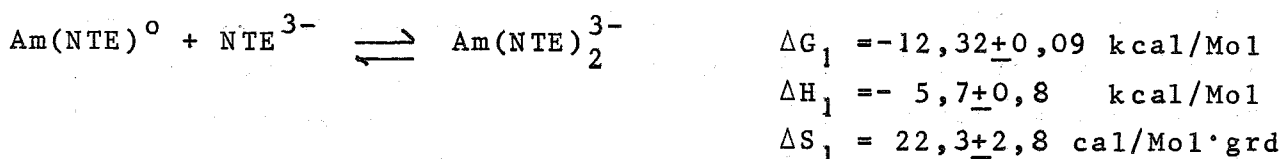
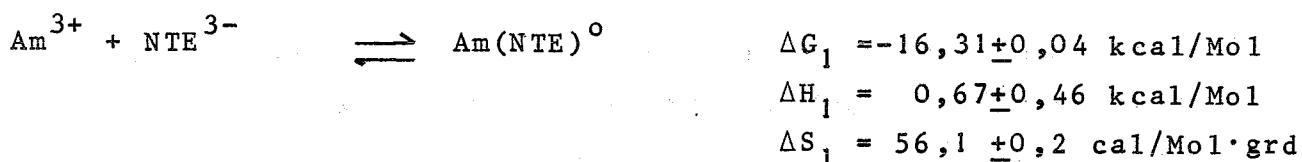
$$\delta \Delta H_i^* = 2,3 \cdot R \cdot \delta \left(\frac{\delta \lg K_i^*}{\delta 1/T} \right) \quad (14)$$

$$\delta \Delta H_i = \delta \Delta H_i^* + \delta \Delta H_D \quad (15)$$

$$\delta \Delta G_i = 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \delta (\lg K_i) \quad (16)$$

$$\delta \Delta S_i = (\delta \Delta H_i + \delta \Delta G_i) / T \quad (17)$$

Mit den vorstehend abgeleiteten Formeln erhält man aus den spektralphotometrisch bestimmten Stabilitätskonstanten die folgenden thermodynamischen Daten (für 25°C und $\mu=0,1$):



Ein Vergleich mit Messungen der Lanthaniden-Nitrilotriacetate von Th. Moeller et al. (17) ergibt, daß die Am(III)-NTE-Komplexe ähnliche Enthalpien und Entropien wie diese haben. Es besteht weitgehende zahlenmäßige Gleichheit der Entropie bei Americium und Gadolinium (Gd: $\Delta S_1 = 56,2$; $\Delta S_2 = 22,9$).

- Bestimmung der Stabilitätskonstanten der H_3NTE -Komplexe von Am(III), Cm(III) und Cf(III) durch Ionenaustausch

Es wurden die Verteilungskoeffizienten der drei Kationen zwischen NH_4 -DOWEX50-X12 und Lösungen von H_3NTE in $0,1\text{m NH}_4\text{ClO}_4$ bei verschiedenen pH-Werten gemessen. Wie Abbildung 7 zeigt, nimmt Q mit steigendem pH ab, d.h., daß zunehmend Metallionen durch Komplexbildung desorbiert werden. Die stabilsten Komplexe bildet offensichtlich das Californium. Auftragen von $\lg Q/Q_0$ gegen $\lg [\text{NTE}^{3-}]$ liefert eine Kurve mit Asymptoten, deren Steigung $d \lg(Q/Q_0) / d \lg(\text{NTE}^{3-})$ den Wert eins bzw. zwei hat. Das bedeutet, daß die Komplexe $\text{M}(\text{NTE})^{\circ}$ und $\text{M}(\text{NTE})_2^{3-}$ vorliegen (1). Die Ionenaustauschmethode führt somit bei Am(III) zur Identifikation der gleichen Komplexe wie die Spektralphotometrie und zeigt, daß Cm(III) und Cf(III) sich wie Am(III) verhalten.

Der Verteilungskoeffizient hängt mit den Stabilitätskonstanten durch folgende Gleichung zusammen:

$$Q = \frac{Q_0}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NTE}^{3-}] + \beta_2 [\text{NTE}^{3-}]^2} \quad (18)$$

Zur Berechnung von β_1 und β_2 nach dieser Gleichung wurde das Programm KOMPLEXI verwandt. Dieses ist eigentlich für spektral-photometrische Daten bestimmt. Man kann jedoch auch Ionenaustauschdaten auswerten, indem man folgende Identitäten einführt:

Zahl der Wellenlängen = 1
 Extinktionsmodul von $\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}$ = Verteilungskoeffizient Q_0
 alle anderen Extinktionsmoduln = 0
 Einwaagekonzentration von Am(III) = 1
 Extinktionen = Verteilungskoeffizienten Q

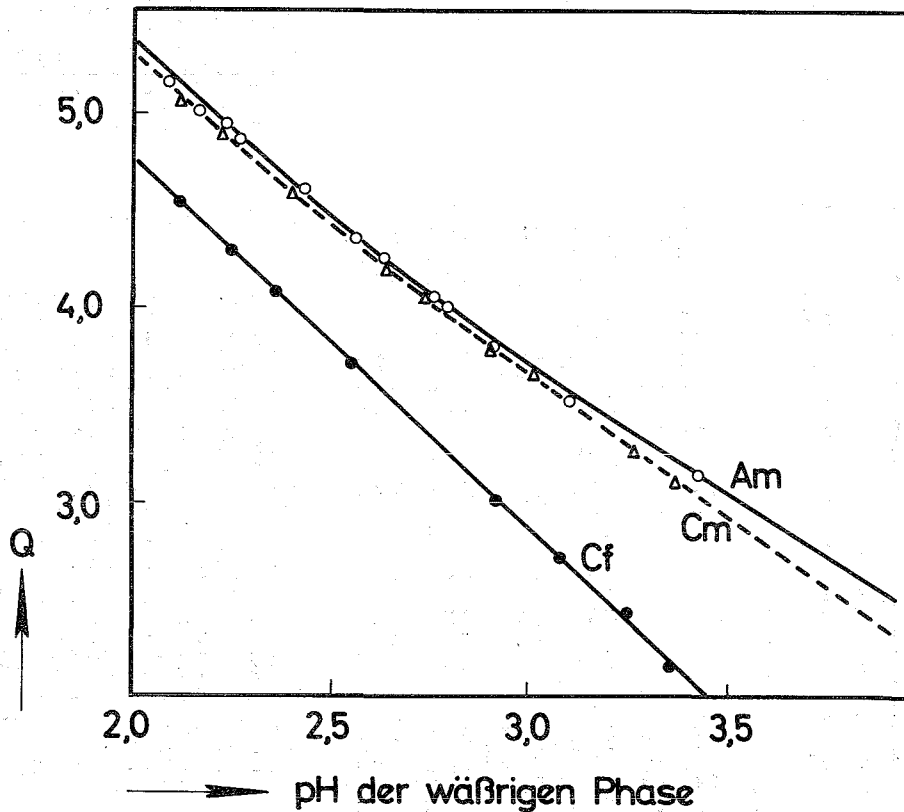


ABBILDUNG 7 Verteilungskoeffizienten von Am(III), Cm(III) und Cf(III) im System NH_4 -DOWEX50-X12/0, 1m $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{H}_3\text{NTE}$

Abbildung 8 zeigt einen verkleinerten Maschinenausdruck von KOMPLEXI für den Versuch mit Am(III) bei $25,6^\circ\text{C}$.

Die so ermittelten Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Für einen Vergleich zwischen Ionenaustausch und Spektralphotometrie seien folgende Zahlen angeführt (β_1 bei 25°C)

| | Am(NTE)^0 | Am(NTE)_2^{3-} |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Spektralphotometrie | $\lg \beta_1 = 11,99 \pm 0,03$ | $\lg \beta_2 = 21,08 \pm 0,03$ |
| Ionenaustausch | $\lg \beta_1 = 11,91 \pm 0,01$ | $\lg \beta_2 = 20,2 \pm 0,6$ |

PROGRAMM KOMPLEX1 PNC5970 AFG70671
BERECHNUNG VON GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN NACH DER FEHLERQUADRATMETHODE

VERSUCH AM-241/HZUGS MEU=0.1 VRS 23.11.71 CGS TEMP 20.5

RECHNUNG 2 DATUM 25.01.1972

VERWENDETE UNTERPROGRAMME

| | | | |
|----------------|------------------|-------------------|--|
| ANIUNS C5914 | AF29077C-KOMPLEX | | BERECHNUNG DES QUOTIENTEN QLI=L/MNL EINER SAEURE MNL |
| FEQANS C5955 | AF29077C-KOMPLEX | VERW. MIT MIKLOS | ANGLEICH MITTELS DER FEHLERQUADRATMETHODE - POS. PARAMETER |
| MIKLOS C5956 | AF29077C-KOMPLEX | FUER FEQANS C5955 | MINIMALISIERUNG EINER KONVEX-QUADRAT.FUNKTION |
| EMALER C5972 | AF29077C-KOMPLEX | FUEK ANFUNS | ZEICHNET DAS ERGEBNISDIAGRAMM |
| ANFUNS C5971/1 | AF10097C VERSI/N | KOMPLEX1/29077C | KOMPONENTEN M-ML-ML2----ML5 |

PHASE 4 ENDERGEBNIS MINIMUM VON GF+S GEFUNDEN

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|----|----|----|----|----|-------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----------|---------------------|
| KONTROLLZAHLEN | NM | NK | NW | IA | NG | IDIAG | KDD | KTR | NAUS | ITR | NSB | FH | GFQS | KFQS |
| | 21 | 4 | 4 | 0 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | | 8 | 672 | 0.834E 00 | 0.102E-02 0.385E-02 |

DISS.-KONST. LIGAND MNL NDL = 2 C.224E-02 C.151E-03
LIGAND MNA NDA = 0 0.0

| | | | | | |
|--------------------------|-----------------|---|-----------|-----------|-----------|
| GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN | KOMPONENTE | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | ANFANGSWERTE | | 1.000E 06 | 1.000E 10 | 1.000E 13 |
| | ENDWERTE | | 1.644E 06 | 3.438E 10 | 1.695E 13 |
| | M.QU.FEHLER | | 4.775E 04 | 1.875E 09 | 1.048E 12 |
| | MIN.-KENNZIFFER | | 1 | 1 | 1 |

EAT.-MODULN

| | | | | | | |
|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1. WELLENLAENGE | 5032 A | ANFANGSWERTE | 4.090E 02 | 1.500E 02 | 8.000E 01 | 1.000E 01 |
| GEW.-FAKTOR | 1.000E 00 | ENDWERTE | 4.090E 02 | 1.795E 02 | 6.806E 01 | 3.560E 01 |
| | | M.QU.FEHLER | 0.0 | 1.966E 00 | 1.057E 00 | 1.167E 00 |
| | | MIN.-KENNZIFFER | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 2. WELLENLAENGE | 5046 A | ANFANGSWERTE | 2.654E 02 | 3.900E 02 | 3.000E 02 | 1.000E 02 |
| GEW.-FAKTOR | 1.000E 00 | ENDWERTE | 2.654E 02 | 4.353E 02 | 2.734E 02 | 8.000E 01 |
| | | M.QU.FEHLER | 0.0 | 1.657E 00 | 2.159E 00 | 1.314E 00 |
| | | MIN.-KENNZIFFER | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 3. WELLENLAENGE | 5055 A | ANFANGSWERTE | 2.182E 02 | 3.500E 02 | 4.200E 02 | 2.200E 02 |
| GEW.-FAKTOR | 1.000E 00 | ENDWERTE | 2.182E 02 | 3.414E 02 | 4.729E 02 | 1.830E 02 |
| | | M.QU.FEHLER | 0.0 | 1.719E 00 | 1.828E 00 | 1.348E 00 |
| | | MIN.-KENNZIFFER | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 4. WELLENLAENGE | 5071 A | ANFANGSWERTE | 1.501E 02 | 1.200E 02 | 2.000E 02 | 3.800E 02 |
| GEW.-FAKTOR | 1.000E 00 | ENDWERTE | 1.501E 02 | 2.207E 02 | 2.718E 02 | 5.825E 02 |
| | | M.QU.FEHLER | 0.0 | 1.422E 00 | 4.918E 00 | 1.566E 00 |
| | | MIN.-KENNZIFFER | 0 | 1 | 1 | 1 |

MESS- UND RECHENWERTE

| IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) | CNE | LNHL | LL | CHNA | CA | ED(1) | ED(2) | ED(3) | ED(4) |
|----|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 1.051 | 5.11E-01 | 6.07E-01 | 4.83E-01 | 3.19E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 5.59E-07 | 0.0 | 0.0 | -4.57E-03 | 7.51E-03 | 1.27E-03 | -1.73E-04 |
| 2 | 1.208 | 4.55E-01 | 6.50E-01 | 5.19E-01 | 3.38E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 1.12E-06 | 0.0 | 0.0 | 9.61E-03 | 2.56E-03 | -1.58E-03 | -3.04E-03 |
| 3 | 1.378 | 3.79E-01 | 6.82E-01 | 5.58E-01 | 3.64E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 2.38E-06 | 0.0 | 0.0 | -2.10E-03 | -3.20E-03 | 2.99E-05 | 2.49E-03 |
| 4 | 1.501 | 3.47E-01 | 6.93E-01 | 5.82E-01 | 3.75E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 4.17E-06 | 0.0 | 0.0 | 1.89E-03 | -5.55E-03 | 8.67E-04 | 1.46E-03 |
| 5 | 1.667 | 3.09E-01 | 6.96E-01 | 6.08E-01 | 3.86E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 8.46E-06 | 0.0 | 0.0 | 2.87E-03 | -4.91E-04 | -2.84E-03 | -1.89E-03 |
| 6 | 1.917 | 2.40E-01 | 6.50E-01 | 6.64E-01 | 4.13E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 2.46E-05 | 0.0 | 0.0 | -1.19E-02 | -3.01E-03 | 1.74E-03 | 9.55E-04 |
| 7 | 2.102 | 2.11E-01 | 6.07E-01 | 7.07E-01 | 4.35E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 5.26E-05 | 0.0 | 0.0 | 6.20E-04 | 7.39E-03 | 3.76E-03 | -2.23E-04 |
| 8 | 2.277 | 1.80E-01 | 5.51E-01 | 7.31E-01 | 4.63E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 1.09E-04 | 0.0 | 0.0 | 4.97E-03 | 4.86E-03 | -1.06E-03 | 1.01E-03 |
| 9 | 2.413 | 1.51E-01 | 5.05E-01 | 7.39E-01 | 4.84E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 1.76E-04 | 0.0 | 0.0 | -2.12E-03 | -2.75E-03 | -1.81E-03 | -3.14E-03 |
| 10 | 2.577 | 1.30E-01 | 4.62E-01 | 7.30E-01 | 5.27E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 3.19E-04 | 0.0 | 0.0 | -3.18E-04 | -3.15E-03 | -2.09E-03 | 1.99E-03 |
| 11 | 2.749 | 1.22E-01 | 4.24E-01 | 7.01E-01 | 5.77E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 5.68E-04 | 0.0 | 0.0 | 3.80E-03 | 2.24E-03 | -4.81E-04 | 1.44E-03 |
| 12 | 2.941 | 1.03E-01 | 3.72E-01 | 6.50E-01 | 6.41E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 1.02E-03 | 0.0 | 0.0 | -2.37E-03 | -8.63E-04 | 1.40E-03 | -1.73E-03 |
| 13 | 3.184 | 9.30E-02 | 3.09E-01 | 5.67E-01 | 7.31E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 1.96E-03 | 0.0 | 0.0 | 1.02E-04 | -5.16E-03 | -5.19E-03 | 4.24E-04 |
| 14 | 3.398 | 8.50E-02 | 2.70E-01 | 5.25E-01 | 7.97E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 3.19E-03 | 0.0 | 0.0 | 2.30E-04 | -1.35E-03 | 1.28E-02 | -4.11E-06 |
| 15 | 3.631 | 8.00E-02 | 2.47E-01 | 4.66E-01 | 8.52E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 4.96E-03 | 0.0 | 0.0 | 1.42E-03 | 2.90E-03 | 3.19E-03 | 1.06E-03 |
| 16 | 3.834 | 7.50E-02 | 2.16E-01 | 4.27E-01 | 8.81E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 6.75E-03 | 0.0 | 0.0 | 2.21E-06 | -7.31E-04 | -6.03E-03 | -2.25E-03 |
| 17 | 4.016 | 7.20E-02 | 2.03E-01 | 4.10E-01 | 9.03E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 8.39E-03 | 0.0 | 0.0 | -8.74E-04 | -1.24E-03 | -4.64E-03 | -1.31E-04 |
| 18 | 4.371 | 7.00E-02 | 1.93E-01 | 3.92E-01 | 9.24E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 1.12E-02 | 0.0 | 0.0 | -3.96E-04 | 2.84E-03 | -1.83E-03 | -1.58E-03 |
| 19 | 4.831 | 6.80E-02 | 1.82E-01 | 3.80E-01 | 9.38E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 1.34E-02 | 0.0 | 0.0 | -1.10E-03 | -6.18E-04 | -2.65E-03 | 3.72E-04 |
| 20 | 5.391 | 6.90E-02 | 1.80E-01 | 3.78E-01 | 9.48E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 1.45E-02 | 0.0 | 0.0 | 4.02E-04 | 3.35E-04 | -2.61E-04 | 5.65E-03 |
| 21 | 5.739 | 6.90E-02 | 1.80E-01 | 3.83E-01 | 9.40E-01 | 1.73E-03 | 2.00E-02 | 1.48E-02 | 0.0 | 0.0 | 5.08E-04 | 4.57E-04 | 5.66E-03 | -3.34E-03 |

PHASE 5AUFTRUF EMALER FUEK ERGEBNISDIAGRAMM

Beide Bestimmungsmethoden liefern für β_1 ähnliche Werte, wogegen die β_2 verschieden sind. Die durch Ionenaustausch bestimmten Stabilitätskonstanten liegen generell unter den durch Spektralphotometrie bestimmten, besonders bei tiefen Temperaturen.

- Berechnung von ΔH und ΔS aus den durch Ionenaustausch bestimmten Stabilitätskonstanten

Trägt man die Stabilitätskonstanten gegen T auf, so erhält man eine Sägezahnkurve. Die an den Verteilungskoeffizienten Q_0 festgestellte besondere Temperaturabhängigkeit schlägt also auf die Stabilitätskonstanten durch. Wie schon bei der Untersuchung von Q_0 wurde auch hier durch Messen eines Ansatzes (Harz, wäßrige Phase mit H_3NTE) bei verschiedenen Temperaturen sicher gestellt, daß kein Meßfehler vorliegt. Die Prüfgröße ist in diesem Fall der Quotient Q_0/Q , der von dem speziellen Temperaturverhalten des Verteilungskoeffizienten unabhängig sein müßte.

$$\frac{Q_0}{Q} = 1 + \beta_1 [NTE^{3-}] + \beta_2 [NTE^{3-}]^2 \quad (19)$$

Auch diese Prüfung bestätigte die sägezahnförmige Temperaturkurve für die mittels Ionenaustauschmessungen bestimmten Stabilitätskonstanten, die bei spektralphotometrisch bestimmten Stabilitätskonstanten nicht auftritt.

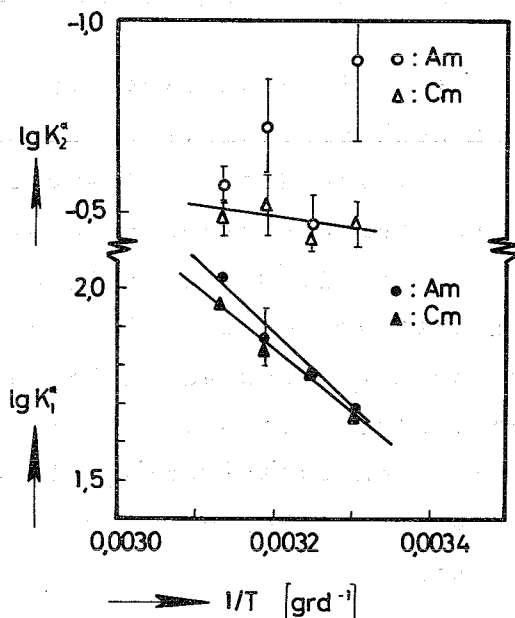


ABBILDUNG 9

Temperaturabhängigkeit der durch Ionenaustausch bestimmten Stabilitätskonstanten der H_3NTE -Komplexe von Am(III) und Cm(III) im Temperaturbereich 30°C bis 50°C

TABELLE 4 Durch Ionenaustauschmessungen bestimmte Stabilitätskonstanten der Nitrilotriessigsäurekomplexe von Americium, Curium und Californium (Ionenstärke 0,1)

| | T (°C) | lg β_1 | lg β_2 |
|----|--------|------------------|------------------|
| Am | 14,0 | 11,70 \pm 0,02 | 20,72 \pm 0,13 |
| | 20,5 | 11,78 \pm 0,01 | 20,71 \pm 0,05 |
| | 25,6 | 11,91 \pm 0,02 | 20,18 \pm 0,56 |
| | 30,0 | 11,39 \pm 0,02 | 20,19 \pm 0,20 |
| | 35,0 | 11,41 \pm 0,01 | 20,57 \pm 0,05 |
| | 40,0 | 11,45 \pm 0,07 | 20,30 \pm 0,05 |
| | 45,8 | 11,56 \pm 0,01 | 20,46 \pm 0,04 |
| Cm | 14,0 | 11,66 \pm 0,01 | 20,44 \pm 0,12 |
| | 21,0 | 11,75 \pm 0,01 | 20,96 \pm 0,03 |
| | 25,0 | 11,88 \pm 0,02 | 20,58 \pm 0,16 |
| | 30,0 | 11,37 \pm 0,01 | 20,60 \pm 0,05 |
| | 35,8 | 11,39 \pm 0,01 | 20,57 \pm 0,03 |
| | 40,0 | 11,42 \pm 0,01 | 20,48 \pm 0,07 |
| | 45,8 | 11,49 \pm 0,01 | 20,53 \pm 0,03 |
| Cf | 14,9 | 11,74 \pm 0,02 | 21,39 \pm 0,03 |
| | 20,2 | 11,62 \pm 0,02 | 21,34 \pm 0,04 |
| | 25,0 | 11,71 \pm 0,01 | 21,33 \pm 0,02 |
| | 30,4 | 11,35 \pm 0,02 | 21,08 \pm 0,02 |
| | 37,0 | 11,35 \pm 0,06 | 21,52 \pm 0,11 |

Der besondere Temperatureffekt tritt nur im Ionenaustauschsystem auf. Offensichtlich laufen gegenwärtig noch unbekannt Reaktionen ab. Es könnte sich dabei z.B. um eine Reaktion des Zwischenkomplexes $\text{Am}(\text{HNTE})^+$ handeln, der als Kation vom Austauscher sorbiert wird und einen Wechsel der Hydratation bei ca. 28°C erleidet, wie er in 2.1 für die unkomplexen Kationen diskutiert wurde. Mit der Annahme eines kationischen Komplexes steht die Tatsache in Übereinstimmung, daß Ionenaustauschexperimente stets kleinere Stabilitätskonstanten liefern als spektralphotometrische Experimente, wie es der Fall sein würde, wenn zusätzlich zum unkomplexen Kation auch komplexe Species vom Harz sorbiert werden.

Versuchsweise wurden die im Temperaturintervall 30 bis 50°C gemessenen Stabilitätskonstanten ausgewertet und die "Enthalpie" berechnet. Die Konstanten K_1^* liegen im $\lg K-1/T$ -Diagramm auf einer Geraden wie es auch im Falle der Spektralphotometrie beobachtet wird (Abbildung 9). Bei K_2^* ist infolge der großen Streuung eine ΔH -Berechnung nicht sinnvoll. Mittels der Geradenmethode kommt man zu folgenden Zahlen für ΔH_1 :

| | Am | Cm |
|--|-----------------|------------------------|
| $\frac{\delta \lg K_1^*}{\delta(1/T)}$ | -2052 \pm 123 | -1746 \pm 55 |
| ΔH_1^* (?) | 9270 \pm 560 | 6760 \pm 251 cal/Mol |
| ΔH_1 (?) | 4600 \pm 560 | 2100 \pm 250 cal/Mol |

Wie zuvor spektralphotometrisch ermittelt, beträgt die Enthalpie für $\text{Am}(\text{NTE})^0$ +670 cal/Mol, der Wert 4600 cal/Mol ist grob falsch. Offensichtlich ist eine Bestimmung thermodynamischer Daten bei den dreiwertigen Transuranen durch Ionenaustauschmessungen nicht möglich. Auch gegen die mit dieser Methode erhaltenen Stabilitätskonstanten müssen Bedenken angemeldet werden, ungeachtet dessen, daß hier bei 25°C die gleichen β_1 erhalten wurden wie auf spektralphotometrischem Weg. Die Übereinstimmung ist vermutlich zufällig bei H_3NTE gegeben. Hinweise auf einen signifikanten Unterschied der Resultate beider Bestimmungsweisen gibt es bei vielen Liganden z.B. $\text{Am}(\text{III})$ -diäthylentriaminpentaacetat $\beta_{\text{Sp}} \approx 8 \cdot \beta_{\text{IA}}$ (19).

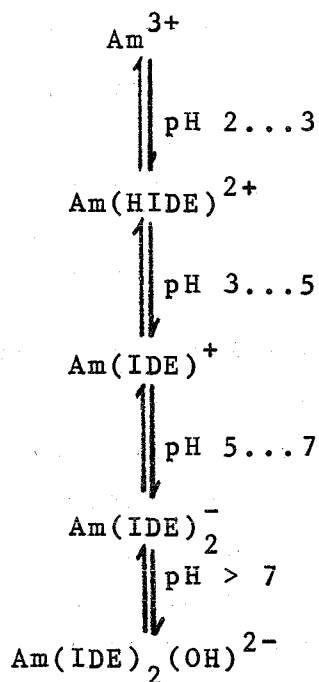
2.2.2. Iminodiessigsäurekomplexe

- Spektralphotometrische Untersuchung und Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Aus den Absorptionsspektren im Bereich pH 1 bis pH 10 ist die sukzessive Bildung von drei Komplexen zu entnehmen, deren Absorptionsmaxima bei 5053, 5071 bzw. 5096 Å liegen (Abbildung 10). Die ersten beiden Maxima werden von den Komplexen $\text{Am}(\text{IDE})^+ \cdot \text{aq}$ und $\text{Am}(\text{IDE})_2^- \cdot \text{aq}$ verursacht, wie schon früher bewiesen wurde (7,18). Die Identität des dritten Komplexes folgt aus der Beobachtung, daß die 5096 Å-Bande auch dann auftritt, wenn in der Lösung das Verhältnis $\text{Am}:\text{H}_2\text{IDE}$ nur

1:2 beträgt und daß sie bei sehr hohem pH erscheint: es ist das Komplexhydroxid $\text{Am}(\text{IDE})_2(\text{OH})^{2-} \cdot \text{aq}$. Bei den Berechnungen der Stabilitätskonstanten ergab sich genügende Kongruenz von Extinktionsmeßwerten und berechneter Extinktionskurve nur bei Vorgabe einer vierten Species, des Hydrogenkomplexes $\text{Am}(\text{HIDE})^{2+}$, der in saurer Lösung auftritt (Abbildung 11).

Somit verläuft die Komplexreaktion im System $\text{Am}(\text{III})/\text{H}_2\text{IDE}$ nach folgendem Schema:



Aminopolykarbonsäure-Hydrogenkomplexe, deren Absorptionsmaxima nicht festzustellen sind, wurden früher bei Äthylendiamintetraessigsäure, Cyclohexantetraessigsäure und anderen festgestellt; dieser Typ war jedoch bisher bei H_2IDE nicht erkannt worden. Komplexhydroxide der dreiwertigen Transplutone waren bisher nicht bekannt.

Es wurden Titrations bei vier Temperaturen ausgeführt und jeweils die Stabilitätskonstanten aus den Extinktionen bei 5032, 5053, 5071 und 5096 Å berechnet (Werte in Tabelle T2). Das vierstufige Reaktionsschema bleibt bei allen Temperaturen erhalten. Die Stabilitätskonstanten sind:

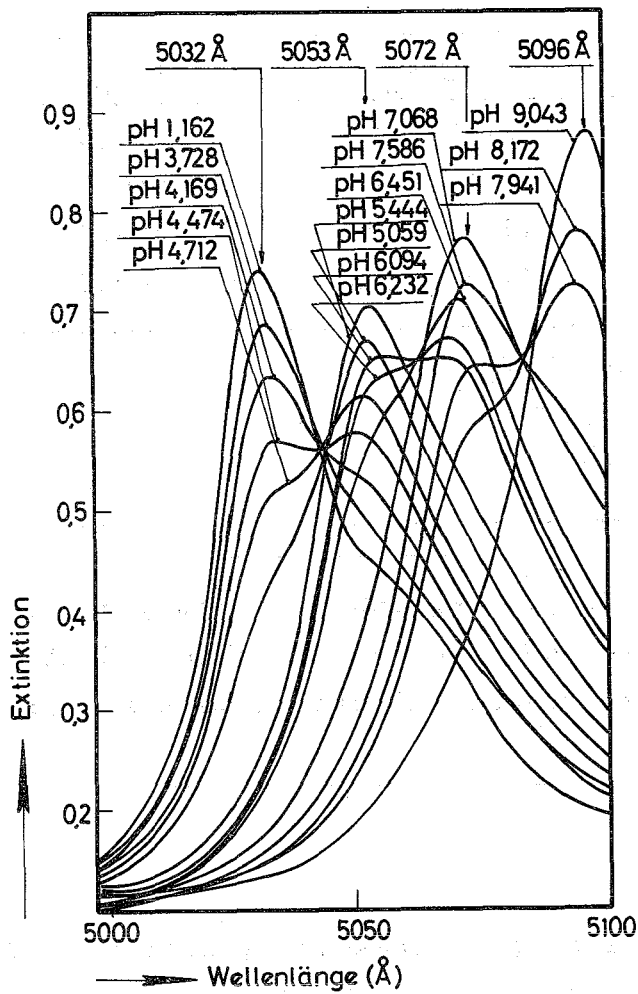


ABBILDUNG 10

Absorptionsspektren einer Lösung von Am(III) und Iminodiessigsäure

Medium : 0,1 m NH_4ClO_4

Temperatur : 25,1°C

Am(III) : 0,00180 m

H_2IDE : 0,005 m

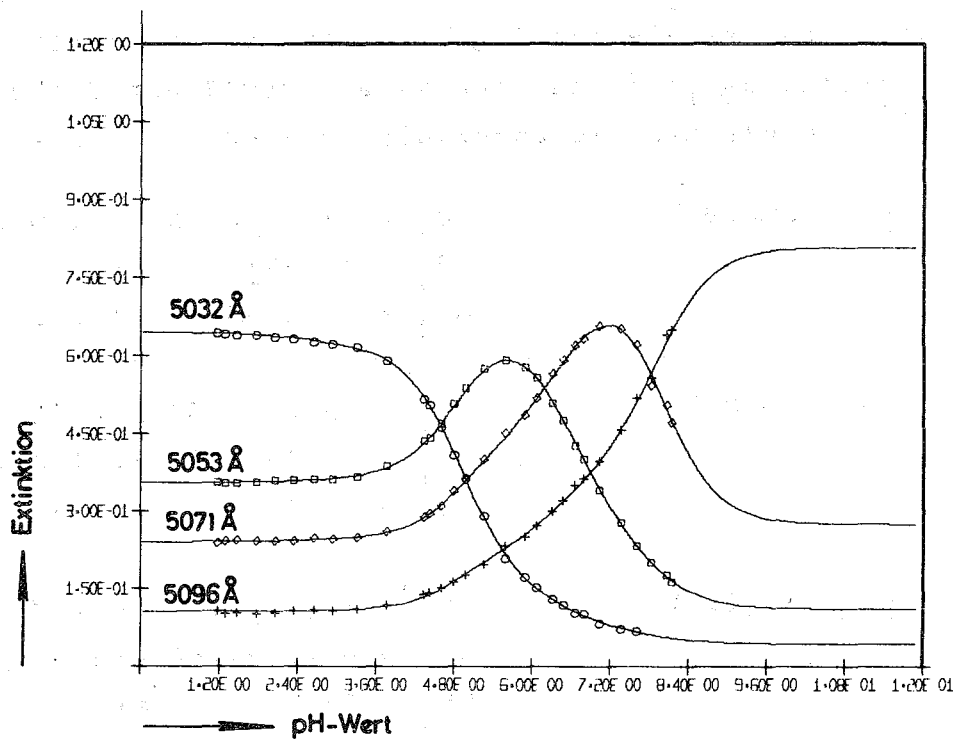


ABBILDUNG 11 Extinktionskurven für das System Am(III)/ H_2IDE /0,1 m NH_4ClO_4

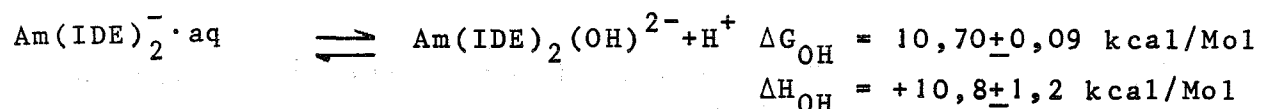
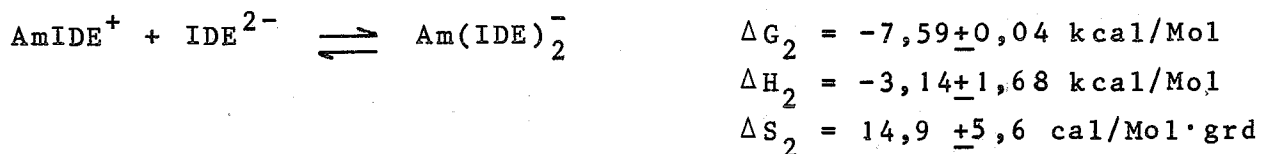
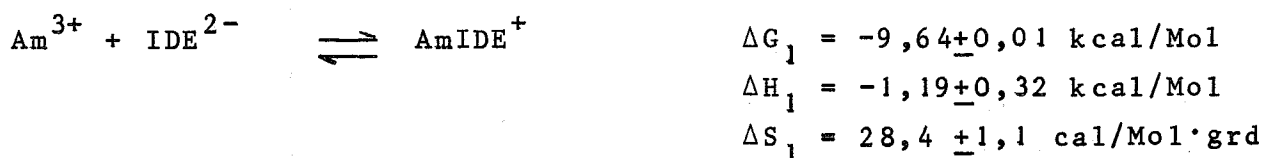
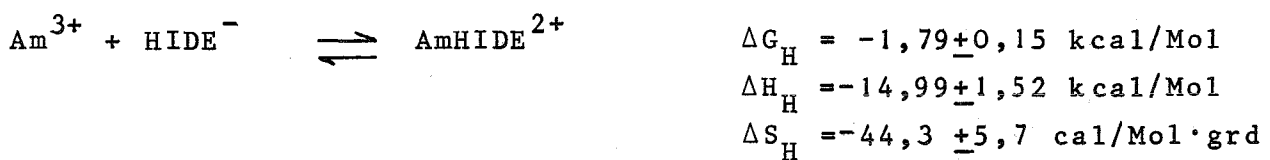
| T (°C) | lg β_H | lg β_1 | lg β_2 | lg β_{OH}^* |
|--------|--------------|--------------|--------------|-------------------|
| 20,1 | 1,57±0,05 | 7,14±0,01 | 12,79±0,02 | -7,91±0,06 |
| 26,0 | 1,21±0,06 | 7,09±0,01 | 12,64±0,01 | -7,84±0,05 |
| 30,8 | 1,07±0,10 | 7,09±0,01 | 11,52±0,02 | -7,88±0,05 |
| 39,2 | 0,87±0,23 | 7,08±0,01 | 11,57±0,01 | -7,71±0,04 |

$$* \beta_{OH} = \frac{[Am(IDE)_2(OH)^{2-}][H^+]}{[Am(IDE)_2^-]}$$

In (18) wird ein 1:5-Komplex $Am(IDE)_5^{7-}$ angegeben. Messungen mit hoher H_2IDE -Konzentration ergaben jedoch keinen Hinweis auf die Existenz eines solchen Komplexes; dessen Existenz kann also nicht bestätigt werden.

- Berechnung von ΔH und ΔS

Die in Abschnitt 2.2.1 beschriebene Berechnungsweise über K_i^* und auch der direkte Weg über β_i (Gleichung 4 bis 6) lieferten innerhalb der Fehlergrenzen das gleiche Ergebnis. Mittels quadratischen Angleichs der Wertepaare $\lg \beta_i \cdot 1/T$ an eine Gerade gemäß der Gleichung $\lg \beta_i = a + b \cdot T^{-1}$ erhielt man die Enthalpie nach $\Delta H = -2,3 \cdot R \cdot b$.

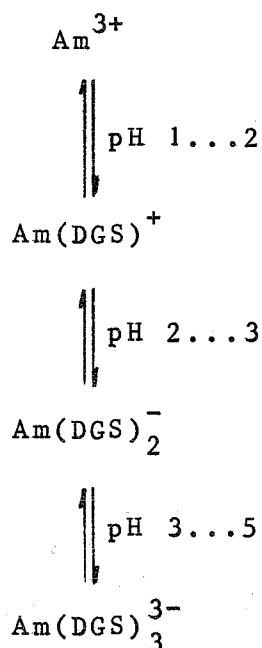


Für die Hydrolysenreaktion läßt sich kein Entropiewert angeben, da die Differenz $\Delta H - \Delta G$ weit kleiner ist, als der Fehler der beiden Größen.

2.2.3. Diglykolsäurekomplexe

- Spektralphotometrische Untersuchung und Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Es wurde festgestellt, daß das Absorptionsspektrum einer Am(III)/H₂DGS-Lösung im Bereich pH 1 bis pH 6 drei Komplexabsorptionsbanden aufweist, deren Maxima bei 5047, 5056 bzw. 5071 Å liegen (Abbildung 12). Die Auswertung mit KOMPLEX1 ergibt, daß folgendes Reaktionsschema vorliegt:



Die H₂DGS-Komplexe bilden sich bei wesentlich niedrigerem pH als die H₂IDE-Komplexe. Bemerkenswert ist das Auftreten des Trisdiglykolates angesichts der Tatsache, daß eine Tris-Verbindung der stärker komplexbildenden Iminodiessigsäure nicht nachgewiesen war.

Es wurden spektralphotometrische Titrations bei fünf Temperaturen ausgeführt. Da sich herausstellte, daß die Stabilitätskonstanten nur sehr wenig von der Temperatur abhängen, wurde der Meßbereich bis zur mit der vorhandenen Einrichtung höchst möglichen Temperatur von ca. 50°C ausgedehnt. Höher zu gehen, ist nicht möglich, da die Verdampfungsverluste beim Umfüllen der Lösung vom Titrationsgefäß in die Meßküvette zu groß werden. Weiter war es schon bei 50°C sehr schwierig, die Thermostaten des Titrationsgefäßes und des Spektralphotometers auf gleiche Temperatur einzustellen bzw. im Küvettenraum überhaupt 50°C zu erreichen.

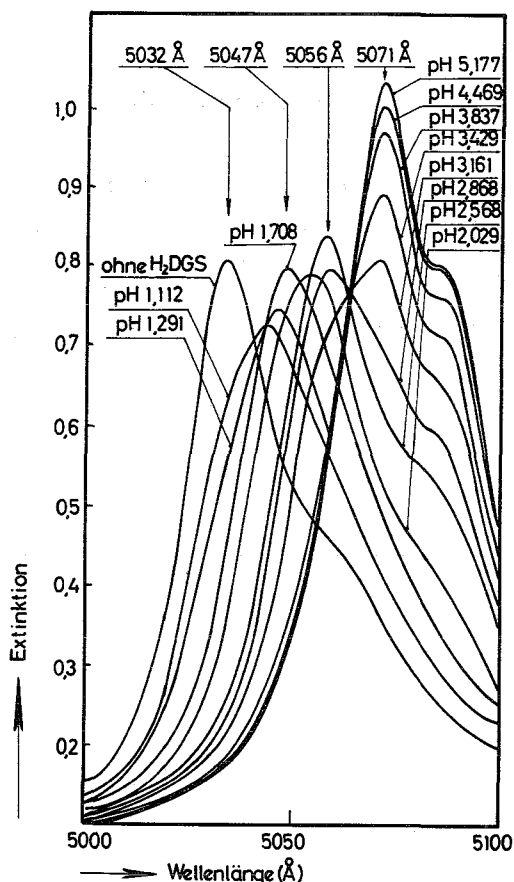


ABBILDUNG 12

Absorptionsspektren einer Lösung von Am(III) und H₂DGS

Medium : 0,1m NH₄ClO₄

Temperatur : 25,2°C

Am(III) : 0,00174 m

H₂DGS : 0,02 m

| T (°C) | lg R ₁ | lg R ₂ | lg R ₃ |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 14,5 | 6,45±0,02 | 11,06±0,03 | 13,96±0,04 |
| 25,2 | 6,47±0,01 | 10,96±0,03 | 13,83±0,03 |
| 29,6 | 6,38±0,01 | 10,95±0,02 | 13,87±0,03 |
| 39,1 | 6,55±0,02 | 11,16±0,02 | 14,08±0,03 |
| 49,1 | 6,45±0,02 | 11,16±0,05 | 14,12±0,05 |

- Berechnung von ΔH und ΔS

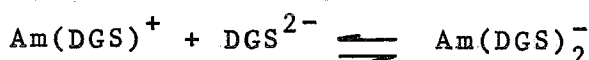
Die Enthalpie wurde mittels der Gleichungen 4 bis 6 berechnet. Entsprechend der geringen Temperaturabhängigkeit der Komplexstabilität erhält man große statistische Fehlerbreiten der Enthalpie.



$$\Delta G_1 = -8,75 \pm 0,03 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H_1 = 0,46 \pm 0,70 \text{ kcal/Mol}$$

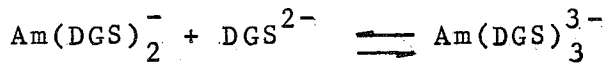
$$\Delta S_1 = 30,9 \pm 2,4 \text{ cal/Mol} \cdot \text{grad}$$



$$\Delta G_2 = -6,20 \pm 0,07 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H_2 = 1,56 \pm 0,76 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S_2 = 25,9 \pm 2,8 \text{ cal/Mol} \cdot \text{grad}$$



$$\Delta G_3 = -3,93 \pm 0,08 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H_3 = 0,81 \pm 0,25 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S_3 = 15,9 \pm 1,2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{grad}$$

2.2.4. Thiodiglykolsäurekomplexe

- Spektralphotometrische Untersuchung und Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Die Absorptionsspektren in Gegenwart von H_2TDG sind, wie Abbildung 13 zeigt, verschieden von denen in Gegenwart der bisher behandelten Komplexbildner. Die Banden treten nicht deutlich hervor, sondern scheinbar verschiebt sich mit steigendem pH der Lösung das Absorptionsspektrum nach größeren Wellenlängen. Beim höchsten pH, d.h. maximaler Komplexierung ist die Extinktion (und daher der molare Extinktionsmodul) niedriger als beim unkomplexen $\text{Am}(\text{III})$, dafür ist die Halbwertsbreite der Komplexbanden größer als die der $\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}$ -Bande. Die anderen studierten $\text{Am}(\text{III})$ -Komplexe haben alle einen höheren molaren Extinktionsmodul als das $\text{Am}(\text{III})$ -Aquo-kation. Die im Falle der H_2TDG beobachteten Spektren sind typisch für reine Karboxylgruppenkoordination (1). Damit ist ein Hinweis gegeben, daß das Schwefelatom nicht koordinativ gebunden ist.

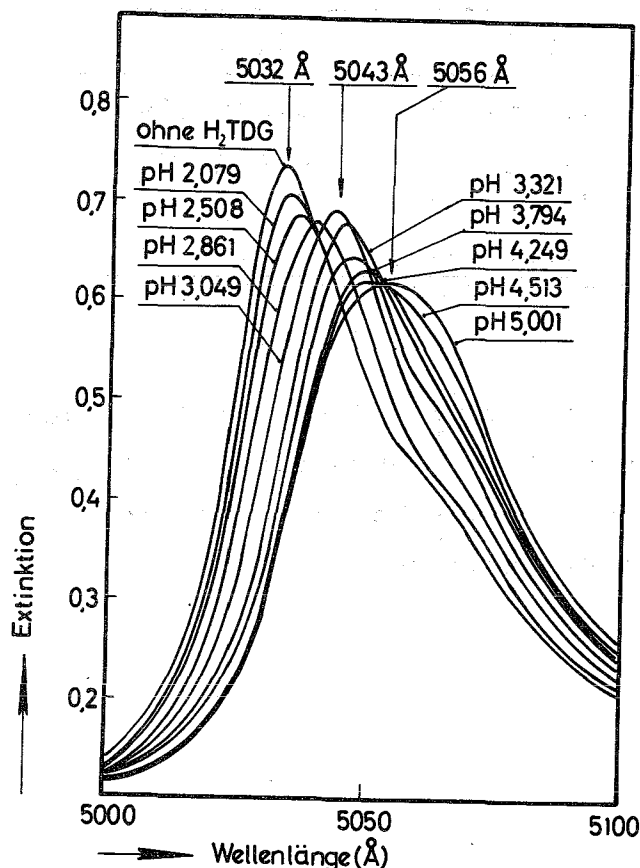


ABBILDUNG 13

Absorptionsspektren einer Lösung von $\text{Am}(\text{III})$ und Thiodiglykolsäure

Medium : 0,1 m NH_4ClO_4

Temperatur : 25,6 °C

$\text{Am}(\text{III})$: 0,00156 m

H_2TDG : 0,02 m

Die Auswertung mit KOMPLEX1 ergab, daß sich die Extinktionsdaten mit verschiedenen Reaktionsschemata interpretieren lassen. Für eine bei 30,4°C Meßtemperatur ausgeführte Titration erhielt man z.B. folgende Angleichsresultate:

- a.) $\text{Am}^{3+} - \text{Am}(\text{TDG})^+ - \text{Am}(\text{TDG})_2^-$ GFQS = 0,0132
 b.) $\text{Am}^{3+} - \text{Am}(\text{HTDG})^{2+} - \text{Am}(\text{TDG})_2^-$ GFQS = 0,0078
 c.) $\text{Am}^{3+} - \text{Am}(\text{HTDG})^{2+} - \text{Am}(\text{TDG})^+ - \text{Am}(\text{TDG})_2^-$ GFQS = 0,0037

Aus dem Vergleich der Fehlerquadratsumme folgt, daß Reaktionsschema c.) vorliegt. Man sieht dies auch beim Vergleich der gemessenen Extinktionen und der berechneten Extinktionskurven in Abbildung 14. Diese Kurven wurden aus den pH-Werten und Konzentrationen an Am(III) und H_2TDG mit Gleichung (2) unter Einsetzen der von KOMPLEX1 ausgeworfenen Stabilitätskonstanten berechnet. Bei Reaktionsschema a.) und b.) liegen die Meßwerte streckenweise ganz auf einer Seite der Kurve, d.h., es liegt eine systematische Abweichung vor. Das aber beweist, daß die Kurven a und b unter falschen Voraussetzungen berechnet wurden, nämlich unter Vorgabe eines falschen Reaktionsschemas.

Die Komplexreaktion der H_2TDG mit Am(III) wurde bei vier Temperaturen untersucht und jeweils auf der Basis des Reaktionsschemas c.) die Stabilitätskonstanten berechnet.

| T (°C) | lg β_H | lg β_1 | lg β_2 |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 20,4 | 2,12 \pm 0,09 | 3,52 \pm 0,08 | 5,52 \pm 0,14 |
| 25,6 | 2,06 \pm 0,08 | 3,56 \pm 0,05 | 5,66 \pm 0,07 |
| 30,4 | 1,89 \pm 0,24 | 3,75 \pm 0,05 | 6,01 \pm 0,07 |
| 38,3 | 1,83 \pm 0,14 | 3,79 \pm 0,09 | 6,17 \pm 0,10 |

- Berechnung von ΔH und ΔS

Es war nicht erforderlich zur Berechnung von ΔH das in 2.2.1 beschriebene Verfahren über die K^* -Konstanten anzuwenden. Der Komplex $\text{Am}(\text{HTDG})^{2+}$ entsteht in exothermer, die beiden Komplexe $\text{Am}(\text{TDG})^+$ und $\text{Am}(\text{TDG})_2^-$ in endothermer Reaktion.

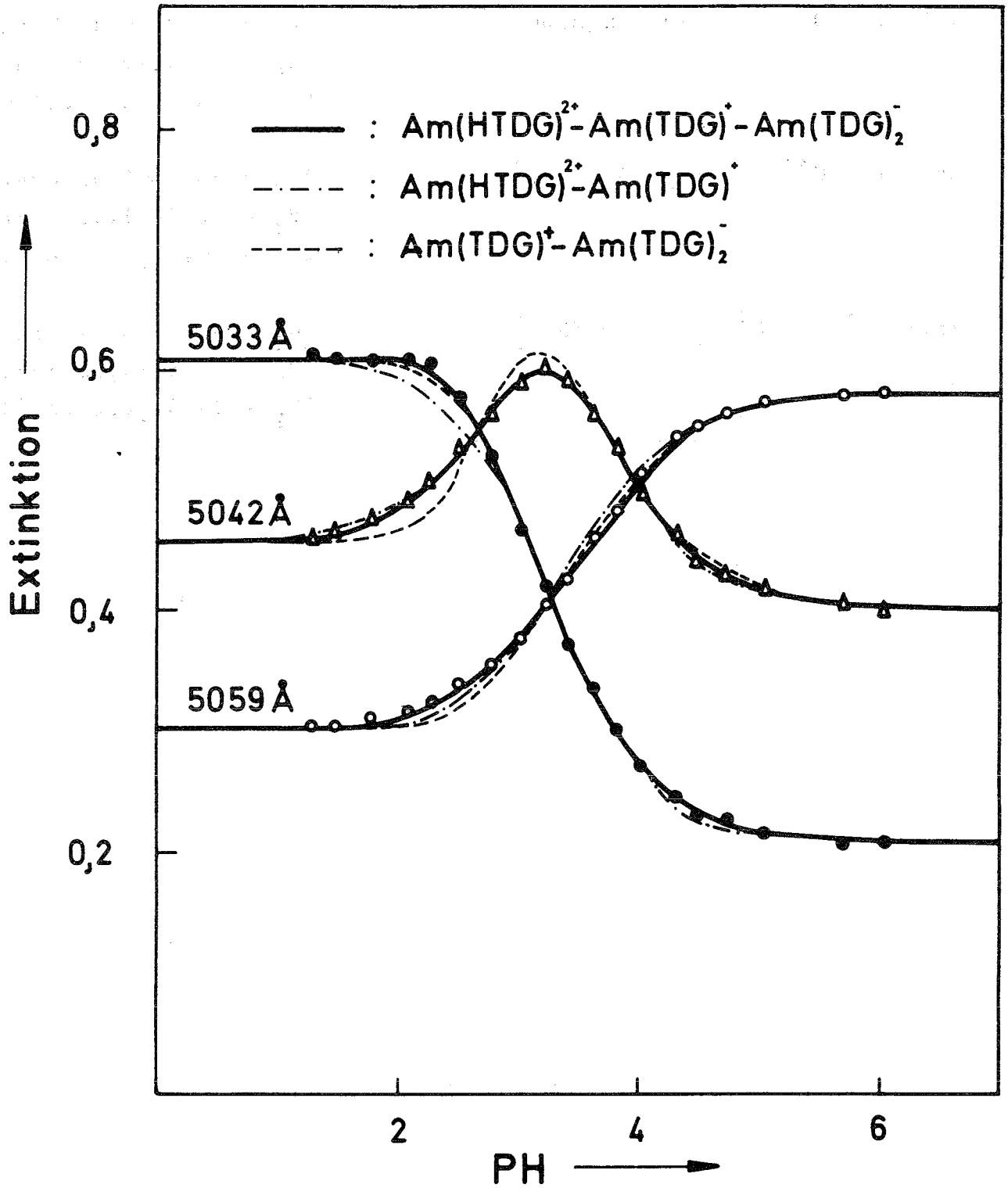
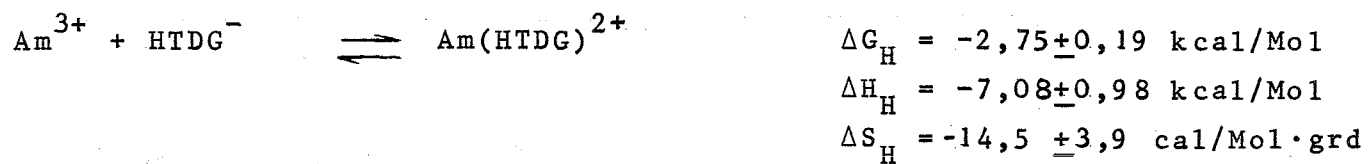


ABBILDUNG 14 Extinktionsmeßwerte und berechnete Extinktionskurven für das System $\text{Am}(\text{III})/\text{H}_2\text{TDG}/0,1\text{m NH}_4\text{ClO}_4$
Temperatur : $30,4^\circ\text{C}$
 $\text{Am}(\text{III})$: $0,00145\text{ m}$
 H_2TDG : $0,02\text{ m}$

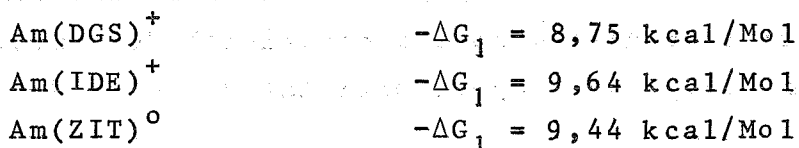


3. Diskussion

- Komplexbildung

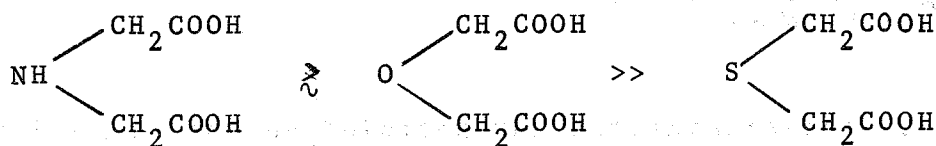
H₃NTE bildet mit Am(III) in Form des 1:2-Komplexes eine Verbindung mit 8 gebundenen Donatoratomen. Daraus folgt, daß der 1:2-Komplex des Am(III) mit H₂IDE, in welchem der Ligand nur sechs Donatoratome zur Verfügung stellt, koordinativ ungesättigt ist. Die vorhandene Tendenz zur Auffüllung der Koordinationssphäre führt zur Entstehung des Komplexhydroxides bei genügend hohem pH. Versuche zum Nachweis eines Komplexhydroxides bei Am(III)-bis-nitrilotriacetat waren erfolglos - offenbar sättigen 8 verfügbare Donatoratome die Koordinationstendenz des Am(III) ab.

Diglykolsäure bildet mit Americium Komplexe bemerkenswert großer freier Bildungsenergie, vergleichbar mit den Komplexen von H₂IDE und Zitronensäure (20):



Man muß daraus schließen, daß der ätherartig gebundene Sauerstoff an der Koordination beteiligt ist. Für die Thiodiglykolate wurden freie Bildungsenergien gemessen, die noch unter denen der Oxalate liegen (AmC₂O₄⁻ -ΔG₁ = 6,73 kcal/Mol, AmTDG⁺ -ΔG₁ = 4,88 kcal/Mol), und etwa in der Größe des ΔG₁ des Am(III)-diacetates liegen (4,45 kcal/Mol (21)). Das Schwefelatom in H₂TDG hat also keinen erkennbaren Einfluß auf die Stabilität der Am-Komplexe.

Die Reihenfolge der Komplexbildungstendenz zwischen dreiwertigen Actiniden und den drei Dikarbonsäure ist:



- Enthalpie und Entropie

Die wesentlichen Faktoren für die Thermodynamik der Komplexbildung sind: 1. die Dehydratation der Ionen, die positive Beiträge zur Entropie und Enthalpie ergibt und 2. die Vereinigung von Anionen und Kationen, die negative ΔH- und ΔS-Beiträge ergibt. Ein weniger ins Gewicht fallender negativer ΔS-Beitrag rührt von der Aufhebung der

freien Drehbarkeit der Donatorgruppen der Liganden her, der nach (22) mit $\Delta S \approx -2 \text{ cal/Mol.grd}$ je Bindung anzusetzen ist. Im allgemeinen resultiert netto bei Innerkomplexbildung eine Entropiezunahme und bei Ionenpaarbildung eine Entropieabnahme. Alle hier untersuchten normalen Komplexe bilden sich mit hohem positiven ΔS , es sind also Innerkomplexe.

Zwischen ΔS_1 und ΔS_2 der beiden H_3NTE -Komplexe bzw. der beiden H_2IDE -Komplexe ist ein auffällig großer Unterschied: $\Delta S_2 \approx 0,4\Delta S_1$! Setzt man gleiche Bindung der Ligandenanionen voraus, so kann man folgern, daß die Dehydratation bei der Bildung des 1:1-Komplexes größer ist als bei der Bildung des 1:2-Komplexes. Zum gleichen Schluß kommt man durch den Vergleich der Entropien der 1:1-Komplexe verschiedener Aminopolykarbonsäuren. Trägt man ΔS gegen die Zahl der verfügbaren Donatoratome des Liganden (VDA) auf (Abbildung 15), so findet man, daß keine Proportionalität besteht, die andererseits für die ΔG gegeben ist. Wäre die Zahl der gebundenen Donatoratome gleich oder proportional der verdrängten H_2O -Moleküle, so wäre eine Proportionalität von ΔS und VDA zu erwarten.

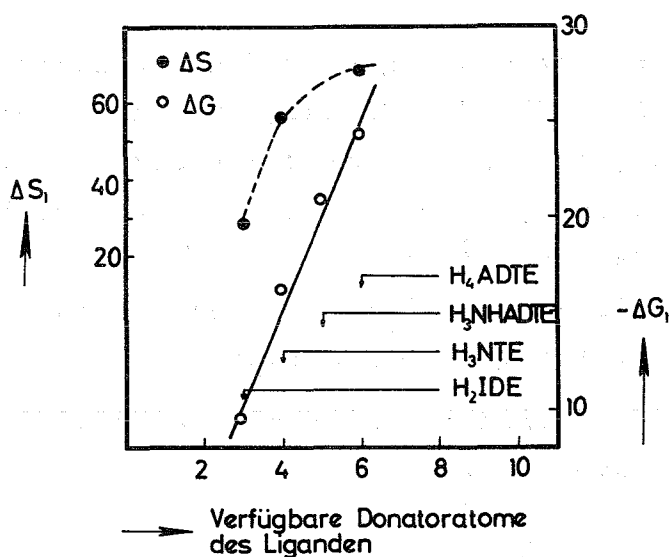


ABBILDUNG 15

Enthalpie und freie Energie von Am(III)-Aminopolykarbonaten

Aus den Stabilitätskonstanten war geschlossen worden, daß der Schwefel der Thiodiglykolsäure nicht koordiniert ist. Im Hinblick darauf ist es erstaunlich, daß die Am(III)-thiodiglykolate eine erhebliche positive Bildungsentropie aufweisen und ihre Bildung

stark endotherm ist. Ähnliche Verhältnisse liegen z.B. bei den Fluoriden vor und wurden dort einer starken Dehydratation des Liganden bei der Bildung der Komplexe zugeschrieben (23). Es ist ferner bekannt (24), daß ΔS für die Thioglykolate der Seltenen Erden größer ist als für ihre Glykolate, obwohl ersteres einzähnig und letztere zweizähnig koordiniert sind und demnach bei dominierendem Einfluß der Kation-Dehydratation das Umgekehrte der Fall sein sollte. Daraus wird hier der Schluß gezogen, daß bei Komplexen der Schwefel-haltigen organischen Säuren eine erhebliche Dehydratation des Liganden auftritt, die einen großen positiven Entropiebeitrag liefert.

4. Versuchsdurchführung und Meßwerte

- Nuklide

Am-241 war in Form des Oxids AmO_2 vorhanden, das mit konz. Perchlorsäure gelöst und zu einer 0,085m Stammlösung ($\text{HClO}_4 = 0,1\text{m}$) verdünnt wurde. Die Radioindikatoren Cm-244 und Cf-252 (je ca. 3 mCi) wurden eingedampft, zur Zerstörung organischen Materials geglüht, mit HClO_4 wieder gelöst und auf 0,1 m freie Säure verdünnt.

- Komplexbildner

Die Komplexbildner H_3NTE und H_2IDE waren p.a.-Substanzen und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. H_2DGS und H_2TDG wurden aus Wasser umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet.

- Kationenaustauscher

Als Kationenaustauscher fand DOWEX50-X12, 50-100 mesh in der NH_4 -Form Verwendung. Das Harz wurde durch mehrmaliges Behandeln mit konz. HNO_3 gereinigt, mit Wasser säurefrei gewaschen, mit 0,1m NH_4Cl -Lösung in die NH_4 -Form überführt und anschließend bei 110°C getrocknet und gesiebt (verwandte Fraktion 0,1 bis 0,3 mm). Nach dreitägigem Stehen an der Luft wurde es in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

- Ionenaustauschversuche

Eine wäßrige Phase, die Radioindikator, Ligand und die für Ionenstärke 0,1 erforderliche Menge NH_4ClO_4 enthielt, wurde mit konz. NH_4OH auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Je 20 ml dieser Lösung wurden in ein Kunststofffläschchen (50 ml), das abgewogenes NH_4 -DOWEX enthielt, gegeben und zur Gleichgewichtseinstellung in einer thermostatisierten Schütteleinrichtung 36 Stunden geschüttelt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes erfolgte die Probeentnahme zur Radioaktivitätsbestimmung und die pH-Messung.

- Radioaktivitätsmessung

Zur Radioaktivitätsmessung wurden vor und nach dem Austausch 100 µl der Lösung auf Edelstahlschälchen pipettiert, unter einer IR-Lampe bis zur Trockene eingedampft und dann die Schälchen auf dem Spiegelbrenner ca. 30 sec geglüht. Man erhält rückstandsfreie Präparate, da sich das zugesetzte NH_4ClO_4 beim Glühen quantitativ verflüchtigt.

Die Messung der Zählraten erfolgte mit einem Methandurchflußzähler und einem automatischen Probenwechsler.

Der Verteilungskoeffizient ist nach folgender Formel berechnet:

$$Q = \frac{A_V - A_N}{A_N} \cdot \frac{V_W}{m_H}$$

Es bedeuten: A_V bzw. A_N die Aktivität der wäßrigen Phase vor und nach dem Austausch in Imp/min·ml

V_W das Volumen der wäßrigen Phase in ml

m_H das Harzgewicht in Gramm

- Spektralphotometrische Titration

Die erforderlichen Volumina frisch hergestellter Am(III)-Lösung (5 ml), Ligandenlösung und 0,1m Perchlorsäure werden in einen 25 ml Meßkolben gegeben und mit 0,1m NH_4ClO_4 -Lösung zur Marke aufgefüllt. Diese Titrationslösung wird in einem thermostatisierten Rührgefäß ($25 \pm 0,2^\circ\text{C}$) mit gesättigter Natronlauge schrittweise neutralisiert. Bei den vorgesehenen pH-Werten entnimmt man mit einer Pipette einen Teil der Lösung, gibt ihn in eine Küvette, nimmt das Absorptionsspektrum auf und bringt dann den Küvetteninhalt wieder in das Titriergefäß zurück.

Durch Verwendung stets derselben Pipette und Küvette wird ein Verlust von Titrationslösung vermieden. Die Verdünnung durch die zugesetzte Natronlauge beträgt am Ende der Titration ca. 0,5%. Sie bleibt bei den Rechnungen unberücksichtigt.

Die Extinktionsmessungen erfolgten in 1 cm Quarzküvetten gegen eine mit 0,1N HClO_4 gefüllte 1 cm Vergleichsküvette aus Quarz. Das Rührgefäß und der Küvettenraum waren mit Heizmänteln umgeben, die je an einem Wasserthermostaten angeschlossen waren und so einreguliert wurden, daß die Meßlösung während des Titrierens und Messens die gleiche Temperatur hatte.

- Bestimmung der pK-Werte von H₂DGS und H₂TDG

In sechs 100 ml Meßkolben wurden je 0,00100 Mol der Säure eingewogen, die zur Neutralisation jeder Dissoziationsstufe zu 25, 50 bzw. 75% erforderliche Menge 0,1000 m Natronlauge zugegeben (2,5; 5,0; 7,5; 12,5; 15,0; 17,5 ml) und dann mit 0,1m NaClO₄-Lösung zur Marke aufgefüllt. Der pH-Wert jedes dieser Ansätze wurde bei vier Temperaturen gemessen.

Bei beiden Säuren überlappen sich die erste und die zweite Dissoziationsstufe. Es gilt die Gleichung:

$$\frac{\bar{n} - 2}{\bar{n}} \cdot [H^+]^2 + \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n}} [H^+] K_1 + K_1 \cdot K_2 = 0$$

\bar{n} = mittlerer Protonierungsgrad der Säure

$$\bar{n} = \frac{2[H_2L] + [HL]}{[H_2L] + [HL] + [L]}$$

Bezeichnet man die Einwaagekonzentration der Säure mit E (Mol/l), die Einwaagekonzentration der NaOH mit B (Mol/l) und die gemessene Wasserstoffionenkonzentration mit H (Mol/l), so folgt aus obiger Gleichung:

$$\frac{H + B}{2E - H - B} \cdot H^2 = K_1 \cdot K_2 + \frac{E - H - B}{2E - H - B} \cdot H \cdot K_1$$

Das ist die Gleichung einer Geraden ($y = a + b \cdot x$) mit

$$x = \frac{E - H - B}{2E - H - B} \cdot H$$

$$y = \frac{H + B}{2E - H - B} \cdot H^2$$

$$a = K_1 \cdot K_2$$

$$b = K_1$$

Aus den Meßwerten wurden x und y berechnet und dann daraus mittels eines Rechenprogramms die Dissoziationskonstanten. Aus diesen erhielt man die Dissoziationsenthalpie nach der Beziehung

$$\Delta H = -2,3 \cdot R \cdot d \lg K / d(1/T).$$

| Säure | Temperatur | pK_1 | ΔH_1 | pK_2 | ΔH_2 |
|--------------------|------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| H ₂ DGS | 17,8°C | 2,808±0,012 | | 3,959±0,048 | |
| | 25,5°C | 2,814±0,022 | | 4,058±0,101 | |
| | 30,3°C | 2,814±0,010 | -0,47±0,12 | 4,010±0,044 | -2,43±0,87 |
| | 33,9°C | 2,830±0,012 | | 4,078±0,058 | |
| H ₂ TDG | 18,1°C | 3,050±0,016 | | 4,314±0,016 | |
| | 24,7°C | 3,175±0,002 | -4,80±0,53 | 4,287±0,011 | ≈0 |
| | 30,0°C | 3,214±0,003 | | 4,338±0,017 | |
| | 35,0°C | 3,252±0,004 | | 4,296±0,019 | |

TABELLE T1 Ergebnisse der spektralphotometrischen Titrations des Systems Am(III)/H₃NTE bei verschiedenen Temperaturen (Medium: 0,1m NH₄ClO₄)

a.) 15°C

| | | | | | |
|------------------------------|----|-------|----------|----------|----------|
| Am(III) : 0,00158 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) |
| H ₃ NTE : 0,003 m | 1 | 1.106 | 6.34E-01 | 3.69E-01 | 2.04E-01 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.325 | 5.89E-01 | 3.96E-01 | 2.16E-01 |
| λ ₂ : 5054 Å | 3 | 1.456 | 5.35E-01 | 4.29E-01 | 2.28E-01 |
| λ ₃ : 5076 Å | 4 | 1.566 | 4.93E-01 | 4.60E-01 | 2.42E-01 |
| | 5 | 1.674 | 4.21E-01 | 5.22E-01 | 2.71E-01 |
| | 6 | 1.774 | 3.65E-01 | 5.60E-01 | 2.85E-01 |
| | 7 | 1.882 | 2.93E-01 | 6.09E-01 | 3.09E-01 |
| | 8 | 2.183 | 1.82E-01 | 6.80E-01 | 3.52E-01 |
| | 9 | 2.413 | 1.51E-01 | 6.81E-01 | 3.87E-01 |
| | 10 | 2.642 | 1.30E-01 | 6.58E-01 | 4.33E-01 |
| | 11 | 2.875 | 1.15E-01 | 6.16E-01 | 4.91E-01 |
| | 12 | 3.063 | 1.08E-01 | 5.68E-01 | 5.49E-01 |
| | 13 | 3.306 | 9.60E-02 | 5.01E-01 | 6.34E-01 |
| | 14 | 3.571 | 8.30E-02 | 4.23E-01 | 7.29E-01 |
| | 15 | 4.106 | 6.20E-02 | 2.88E-01 | 8.91E-01 |
| | 16 | 5.102 | 5.50E-02 | 2.13E-01 | 9.88E-01 |
| | 17 | 5.942 | 4.40E-02 | 1.88E-01 | 1.01E 00 |

b.) 20,8°C

| | | | | | |
|------------------------------|----|-------|----------|----------|----------|
| Am(III) : 0,00171 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) |
| H ₃ NTE : 0,005 m | 1 | 1.147 | 6.72E-01 | 4.03E-01 | 2.16E-01 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.337 | 6.20E-01 | 4.35E-01 | 2.30E-01 |
| λ ₂ : 5054 Å | 3 | 1.407 | 5.89E-01 | 4.52E-01 | 2.38E-01 |
| λ ₃ : 5076 Å | 4 | 1.560 | 5.16E-01 | 5.08E-01 | 2.63E-01 |
| | 5 | 1.587 | 4.91E-01 | 5.16E-01 | 2.76E-01 |
| | 6 | 1.716 | 4.08E-01 | 5.86E-01 | 2.93E-01 |
| | 7 | 1.855 | 3.20E-01 | 6.43E-01 | 3.21E-01 |
| | 8 | 2.171 | 2.00E-01 | 7.27E-01 | 3.79E-01 |
| | 9 | 2.381 | 1.62E-01 | 7.34E-01 | 4.07E-01 |
| | 10 | 2.537 | 1.43E-01 | 7.20E-01 | 4.34E-01 |
| | 11 | 2.723 | 1.30E-01 | 6.93E-01 | 4.72E-01 |
| | 12 | 2.931 | 1.20E-01 | 6.47E-01 | 5.32E-01 |
| | 13 | 3.248 | 9.90E-02 | 5.51E-01 | 6.47E-01 |
| | 14 | 3.472 | 9.00E-02 | 4.77E-01 | 7.39E-01 |
| | 15 | 3.639 | 8.00E-02 | 4.33E-01 | 7.90E-01 |
| | 16 | 3.858 | 7.20E-02 | 3.63E-01 | 8.70E-01 |
| | 17 | 3.998 | 6.60E-02 | 3.40E-01 | 9.01E-01 |
| | 18 | 4.412 | 5.70E-02 | 2.56E-01 | 1.01E 00 |
| | 19 | 4.772 | 4.80E-02 | 2.05E-01 | 1.05E 00 |
| | 20 | 5.658 | 4.20E-02 | 1.73E-01 | 1.09E 00 |
| | 21 | 6.418 | 4.10E-02 | 1.68E-01 | 1.10E 00 |

TABELLE T1 Fortsetzung

c.) 24,6°C

| | Am(III) : 0,00155 m | H ₃ NTE : 0,005 m | λ ₁ : 5032 Å | λ ₂ : 5054 Å | λ ₃ : 5076 Å | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) |
|--|---------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----|-------|----------|----------|----------|
| | | | | | | 1 | 1.104 | 6.15E-01 | 3.64E-01 | 1.96E-01 |
| | | | | | | 2 | 1.343 | 5.53E-01 | 4.10E-01 | 2.14E-01 |
| | | | | | | 3 | 1.503 | 4.72E-01 | 4.65E-01 | 2.43E-01 |
| | | | | | | 4 | 1.620 | 4.30E-01 | 5.00E-01 | 2.53E-01 |
| | | | | | | 5 | 1.656 | 3.77E-01 | 5.34E-01 | 2.73E-01 |
| | | | | | | 6 | 1.710 | 3.14E-01 | 5.72E-01 | 2.93E-01 |
| | | | | | | 7 | 2.151 | 1.59E-01 | 6.67E-01 | 3.64E-01 |
| | | | | | | 8 | 2.426 | 1.40E-01 | 6.60E-01 | 3.99E-01 |
| | | | | | | 9 | 2.735 | 1.14E-01 | 6.04E-01 | 4.78E-01 |
| | | | | | | 10 | 2.886 | 1.12E-01 | 5.84E-01 | 5.11E-01 |
| | | | | | | 11 | 3.040 | 1.01E-01 | 5.48E-01 | 5.45E-01 |
| | | | | | | 12 | 3.193 | 9.10E-02 | 4.88E-01 | 6.12E-01 |
| | | | | | | 13 | 3.360 | 8.20E-02 | 4.34E-01 | 6.80E-01 |
| | | | | | | 14 | 3.500 | 7.40E-02 | 3.81E-01 | 7.50E-01 |
| | | | | | | 15 | 3.936 | 6.00E-02 | 2.96E-01 | 8.51E-01 |
| | | | | | | 16 | 4.393 | 5.00E-02 | 2.23E-01 | 9.39E-01 |
| | | | | | | 17 | 5.622 | 3.70E-02 | 1.69E-01 | 1.00E 00 |
| | | | | | | 18 | 6.198 | 4.10E-02 | 1.68E-01 | 1.01E 00 |

d.) 30°C

| | Am(III) : 0,0015 m | H ₃ NTE : 0,005 m | λ ₁ : 5032 Å | λ ₂ : 5054 Å | λ ₃ : 5076 Å | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) |
|--|--------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----|-------|----------|----------|----------|
| | | | | | | 1 | 1.096 | 6.41E-01 | 3.81E-01 | 2.06E-01 |
| | | | | | | 2 | 1.297 | 5.98E-01 | 4.13E-01 | 2.21E-01 |
| | | | | | | 3 | 1.411 | 5.46E-01 | 4.50E-01 | 2.43E-01 |
| | | | | | | 4 | 1.510 | 4.85E-01 | 4.93E-01 | 2.57E-01 |
| | | | | | | 5 | 1.609 | 4.23E-01 | 5.35E-01 | 2.75E-01 |
| | | | | | | 6 | 1.702 | 3.62E-01 | 5.87E-01 | 3.00E-01 |
| | | | | | | 7 | 1.870 | 2.69E-01 | 6.47E-01 | 3.31E-01 |
| | | | | | | 8 | 2.083 | 2.01E-01 | 6.90E-01 | 3.63E-01 |
| | | | | | | 9 | 2.232 | 1.74E-01 | 6.99E-01 | 3.78E-01 |
| | | | | | | 10 | 2.385 | 1.51E-01 | 6.89E-01 | 4.04E-01 |
| | | | | | | 11 | 2.560 | 1.41E-01 | 6.73E-01 | 4.34E-01 |
| | | | | | | 12 | 2.686 | 1.33E-01 | 6.53E-01 | 4.62E-01 |
| | | | | | | 13 | 2.907 | 1.16E-01 | 5.99E-01 | 5.38E-01 |
| | | | | | | 14 | 3.221 | 9.00E-02 | 4.77E-01 | 6.77E-01 |
| | | | | | | 15 | 3.475 | 8.20E-02 | 4.20E-01 | 7.50E-01 |
| | | | | | | 16 | 3.916 | 6.40E-02 | 3.00E-01 | 8.95E-01 |
| | | | | | | 17 | 4.475 | 5.10E-02 | 2.14E-01 | 9.98E-01 |
| | | | | | | 18 | 5.138 | 4.30E-02 | 1.93E-01 | 1.03E 00 |

TABELLE T1 Fortsetzung

e.) 40,1°C

| Am(III) : 0,00149 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) |
|------------------------------|----|-------|----------|----------|----------|
| H ₃ NTE : 0,005 m | 1 | 1.081 | 6.00E-01 | 3.41E-01 | 1.96E-01 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.228 | 5.80E-01 | 3.79E-01 | 2.06E-01 |
| λ ₂ : 5054 Å | 3 | 1.409 | 5.06E-01 | 4.28E-01 | 2.30E-01 |
| λ ₃ : 5076 Å | 4 | 1.503 | 4.75E-01 | 4.74E-01 | 2.47E-01 |
| | 5 | 1.568 | 4.33E-01 | 5.08E-01 | 2.63E-01 |
| | 6 | 1.682 | 3.52E-01 | 5.57E-01 | 2.88E-01 |
| | 7 | 1.814 | 2.89E-01 | 6.06E-01 | 3.09E-01 |
| | 8 | 1.965 | 2.31E-01 | 6.40E-01 | 3.32E-01 |
| | 9 | 2.150 | 1.84E-01 | 6.65E-01 | 3.56E-01 |
| | 10 | 2.359 | 1.56E-01 | 6.73E-01 | 3.90E-01 |
| | 11 | 2.608 | 1.35E-01 | 6.41E-01 | 4.36E-01 |
| | 12 | 2.768 | 1.26E-01 | 6.15E-01 | 4.70E-01 |
| | 13 | 2.993 | 1.17E-01 | 5.63E-01 | 5.36E-01 |
| | 14 | 3.156 | 1.05E-01 | 5.21E-01 | 5.89E-01 |
| | 15 | 3.334 | 9.60E-02 | 4.60E-01 | 6.59E-01 |
| | 16 | 3.509 | 8.80E-02 | 4.14E-01 | 7.17E-01 |
| | 17 | 3.887 | 7.00E-02 | 3.12E-01 | 8.38E-01 |
| | 18 | 4.420 | 5.40E-02 | 2.30E-01 | 9.43E-01 |
| | 19 | 5.086 | 5.00E-02 | 1.85E-01 | 1.00E 00 |

f.) 50°C

| Am(III) : 0,00178 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) |
|------------------------------|----|-------|----------|----------|----------|
| H ₃ NTE : 0,005 m | 1 | 1.099 | 7.05E-01 | 4.04E-01 | 2.12E-01 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.240 | 5.84E-01 | 4.47E-01 | 2.40E-01 |
| λ ₂ : 5054 Å | 3 | 1.318 | 6.61E-01 | 4.71E-01 | 2.50E-01 |
| λ ₃ : 5076 Å | 4 | 1.419 | 6.11E-01 | 5.14E-01 | 2.71E-01 |
| | 5 | 1.542 | 5.31E-01 | 5.73E-01 | 3.01E-01 |
| | 6 | 1.700 | 4.20E-01 | 6.58E-01 | 3.37E-01 |
| | 7 | 1.897 | 3.16E-01 | 7.76E-01 | 4.00E-01 |
| | 8 | 2.419 | 1.94E-01 | 8.39E-01 | 4.76E-01 |
| | 9 | 2.922 | 1.49E-01 | 7.62E-01 | 5.87E-01 |
| | 10 | 3.110 | 1.41E-01 | 7.03E-01 | 6.60E-01 |
| | 11 | 3.126 | 1.37E-01 | 7.00E-01 | 6.75E-01 |
| | 12 | 3.199 | 1.30E-01 | 6.62E-01 | 7.30E-01 |
| | 13 | 3.388 | 1.20E-01 | 6.07E-01 | 7.86E-01 |
| | 14 | 3.549 | 1.15E-01 | 5.61E-01 | 8.59E-01 |
| | 15 | 3.890 | 9.40E-02 | 4.53E-01 | 9.97E-01 |
| | 16 | 4.456 | 7.00E-02 | 3.43E-01 | 1.12E 00 |
| | 17 | 5.219 | 5.50E-02 | 2.42E-01 | 1.25E 00 |

TABELLE T2 Ergebnisse der spektralphotometrischen Titrationsen des Systems Am(III)/H₂IDE bei verschiedenen Temperaturen (Medium: 0,1m NH₄ClO₄)

a.) 20,1°

| Am(III) : 0,00141 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|------------------------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|
| H ₂ IDE : 0,005 m | 1 | 1.168 | 5.72E-01 | 3.17E-01 | 2.03E-01 | 9.20E-02 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.481 | 5.71E-01 | 3.18E-01 | 2.02E-01 | 9.19E-02 |
| λ ₂ : 5053 Å | 3 | 2.082 | 5.64E-01 | 3.17E-01 | 2.03E-01 | 9.30E-02 |
| λ ₃ : 5072 Å | 4 | 2.815 | 5.55E-01 | 3.19E-01 | 2.07E-01 | 9.20E-02 |
| λ ₄ : 5096 Å | 5 | 3.324 | 5.42E-01 | 3.30E-01 | 2.08E-01 | 9.70E-02 |
| | 6 | 3.611 | 5.34E-01 | 3.37E-01 | 2.23E-01 | 9.80E-02 |
| | 7 | 4.018 | 4.89E-01 | 3.63E-01 | 2.39E-01 | 1.06E-01 |
| | 8 | 4.236 | 4.66E-01 | 3.82E-01 | 2.42E-01 | 1.15E-01 |
| | 9 | 4.482 | 4.16E-01 | 4.13E-01 | 2.60E-01 | 1.26E-01 |
| | 10 | 4.768 | 3.50E-01 | 4.59E-01 | 2.92E-01 | 1.44E-01 |
| | 11 | 5.228 | 2.33E-01 | 5.18E-01 | 3.52E-01 | 1.78E-01 |
| | 12 | 5.572 | 1.80E-01 | 5.38E-01 | 3.92E-01 | 2.00E-01 |
| | 13 | 5.898 | 1.40E-01 | 5.20E-01 | 4.43E-01 | 2.27E-01 |
| | 14 | 6.188 | 1.03E-01 | 4.64E-01 | 5.01E-01 | 2.58E-01 |
| | 15 | 6.381 | 9.40E-02 | 4.30E-01 | 5.29E-01 | 2.80E-01 |
| | 16 | 6.691 | 7.80E-02 | 3.51E-01 | 5.80E-01 | 3.26E-01 |
| | 17 | 7.061 | 6.30E-02 | 2.79E-01 | 6.12E-01 | 3.76E-01 |
| | 18 | 7.301 | 5.60E-02 | 2.42E-01 | 6.06E-01 | 4.18E-01 |
| | 19 | 7.644 | 4.50E-02 | 1.83E-01 | 5.63E-01 | 4.90E-01 |
| | 20 | 7.941 | 4.30E-02 | 1.60E-01 | 5.06E-01 | 5.70E-01 |
| | 21 | 8.189 | 3.60E-02 | 1.34E-01 | 4.37E-01 | 6.33E-01 |

b.) 26,0°C

| Am(III) : 0,00157 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|------------------------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|
| H ₂ IDE : 0,005 m | 1 | 1.162 | 6.42E-01 | 3.58E-01 | 2.26E-01 | 1.04E-01 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.463 | 6.37E-01 | 3.52E-01 | 2.23E-01 | 1.02E-01 |
| λ ₂ : 5053 Å | 3 | 1.709 | 6.39E-01 | 3.52E-01 | 2.24E-01 | 1.02E-01 |
| λ ₃ : 5072 Å | 4 | 2.122 | 6.33E-01 | 3.53E-01 | 2.24E-01 | 1.03E-01 |
| λ ₄ : 5096 Å | 5 | 2.488 | 6.29E-01 | 3.53E-01 | 2.28E-01 | 1.06E-01 |
| | 6 | 3.088 | 6.24E-01 | 3.61E-01 | 2.31E-01 | 1.08E-01 |
| | 7 | 3.728 | 5.87E-01 | 3.86E-01 | 2.46E-01 | 1.19E-01 |
| | 8 | 4.001 | 5.53E-01 | 4.12E-01 | 2.61E-01 | 1.24E-01 |
| | 9 | 4.169 | 5.23E-01 | 4.29E-01 | 2.71E-01 | 1.30E-01 |
| | 10 | 4.248 | 5.10E-01 | 4.43E-01 | 2.82E-01 | 1.39E-01 |
| | 11 | 4.474 | 4.80E-01 | 4.73E-01 | 3.00E-01 | 1.47E-01 |
| | 12 | 4.712 | 3.97E-01 | 5.17E-01 | 3.27E-01 | 1.67E-01 |
| | 13 | 5.059 | 3.10E-01 | 5.72E-01 | 3.71E-01 | 1.88E-01 |
| | 14 | 5.269 | 2.60E-01 | 5.92E-01 | 4.00E-01 | 2.03E-01 |
| | 15 | 5.444 | 2.27E-01 | 6.04E-01 | 4.25E-01 | 2.19E-01 |
| | 16 | 5.673 | 1.85E-01 | 6.00E-01 | 4.63E-01 | 2.33E-01 |
| | 17 | 5.842 | 1.68E-01 | 5.90E-01 | 4.90E-01 | 2.54E-01 |
| | 18 | 6.094 | 1.39E-01 | 5.46E-01 | 5.40E-01 | 2.83E-01 |
| | 19 | 6.232 | 1.30E-01 | 5.23E-01 | 5.61E-01 | 3.00E-01 |
| | 20 | 6.451 | 1.11E-01 | 4.69E-01 | 6.06E-01 | 3.29E-01 |
| | 21 | 6.784 | 9.10E-02 | 3.87E-01 | 6.54E-01 | 3.76E-01 |
| | 22 | 7.068 | 7.70E-02 | 3.12E-01 | 6.76E-01 | 4.26E-01 |
| | 23 | 7.314 | 6.70E-02 | 2.64E-01 | 6.69E-01 | 4.69E-01 |
| | 24 | 7.586 | 6.00E-02 | 2.27E-01 | 6.29E-01 | 5.27E-01 |
| | 25 | 7.941 | 5.10E-02 | 1.78E-01 | 5.45E-01 | 6.21E-01 |
| | 26 | 8.172 | 4.70E-02 | 1.58E-01 | 4.80E-01 | 6.80E-01 |

TABELLE T2 Fortsetzung

c.) 30,8°C

| Am(III) : 0,00132 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|------------------------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|
| H ₂ IDE : 0,005 m | 1 | 1.158 | 5.60E-01 | 3.10E-01 | 2.06E-01 | 9.30E-02 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.499 | 5.55E-01 | 3.08E-01 | 2.02E-01 | 9.40E-02 |
| λ ₂ : 5053 Å | 3 | 1.991 | 5.55E-01 | 3.12E-01 | 2.05E-01 | 9.40E-02 |
| λ ₃ : 5072 Å | 4 | 2.541 | 5.53E-01 | 3.12E-01 | 2.08E-01 | 9.70E-02 |
| λ ₄ : 5096 Å | 5 | 3.097 | 5.40E-01 | 3.17E-01 | 2.11E-01 | 9.80E-02 |
| | 6 | 3.594 | 5.19E-01 | 3.36E-01 | 2.21E-01 | 1.02E-01 |
| | 7 | 3.882 | 4.94E-01 | 3.60E-01 | 2.34E-01 | 1.11E-01 |
| | 8 | 4.189 | 4.41E-01 | 3.90E-01 | 2.52E-01 | 1.25E-01 |
| | 9 | 4.401 | 3.98E-01 | 4.21E-01 | 2.76E-01 | 1.37E-01 |
| | 10 | 4.639 | 3.40E-01 | 4.60E-01 | 3.00E-01 | 1.50E-01 |
| | 11 | 4.911 | 2.80E-01 | 4.96E-01 | 3.33E-01 | 1.69E-01 |
| | 12 | 5.302 | 2.01E-01 | 5.33E-01 | 3.80E-01 | 2.00E-01 |
| | 13 | 5.698 | 1.60E-01 | 5.32E-01 | 4.28E-01 | 2.23E-01 |
| | 14 | 5.941 | 1.38E-01 | 5.02E-01 | 4.68E-01 | 2.49E-01 |
| | 15 | 5.101 | 1.18E-01 | 4.79E-01 | 4.95E-01 | 2.68E-01 |
| | 16 | 6.322 | 1.02E-01 | 4.29E-01 | 5.41E-01 | 2.93E-01 |
| | 17 | 6.513 | 9.20E-02 | 3.85E-01 | 5.71E-01 | 3.20E-01 |
| | 18 | 6.871 | 8.10E-02 | 3.30E-01 | 6.14E-01 | 3.63E-01 |
| | 19 | 7.111 | 6.40E-02 | 2.64E-01 | 6.28E-01 | 4.20E-01 |
| | 20 | 7.304 | 5.90E-02 | 2.33E-01 | 6.17E-01 | 4.50E-01 |
| | 21 | 7.501 | 5.30E-02 | 2.07E-01 | 6.02E-01 | 4.88E-01 |
| | 22 | 7.773 | 4.80E-02 | 1.80E-01 | 5.50E-01 | 5.56E-01 |
| | 23 | 7.981 | 4.40E-02 | 1.53E-01 | 4.80E-01 | 6.09E-01 |
| | 24 | 8.191 | 4.20E-02 | 1.38E-01 | 4.29E-01 | 6.60E-01 |

d.) 39,2°C

| Am(III) : 0,00136 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|------------------------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|
| H ₂ IDE : 0,005 m | 1 | 1.178 | 5.54E-01 | 3.08E-01 | 2.00E-01 | 9.30E-02 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.477 | 5.52E-01 | 3.08E-01 | 1.98E-01 | 9.10E-02 |
| λ ₂ : 5053 Å | 3 | 1.852 | 5.52E-01 | 3.09E-01 | 2.02E-01 | 9.50E-02 |
| λ ₃ : 5072 Å | 4 | 2.091 | 5.50E-01 | 3.11E-01 | 2.01E-01 | 9.40E-02 |
| λ ₄ : 5096 Å | 5 | 2.571 | 5.58E-01 | 3.16E-01 | 2.09E-01 | 9.90E-02 |
| | 6 | 3.291 | 5.36E-01 | 3.30E-01 | 2.15E-01 | 1.01E-01 |
| | 7 | 3.863 | 4.88E-01 | 3.62E-01 | 2.35E-01 | 1.15E-01 |
| | 8 | 3.989 | 4.71E-01 | 3.82E-01 | 2.44E-01 | 1.20E-01 |
| | 9 | 4.159 | 4.36E-01 | 4.03E-01 | 2.58E-01 | 1.27E-01 |
| | 10 | 4.402 | 3.71E-01 | 4.49E-01 | 2.90E-01 | 1.47E-01 |
| | 11 | 4.599 | 3.33E-01 | 4.75E-01 | 3.04E-01 | 1.54E-01 |
| | 12 | 4.858 | 2.72E-01 | 5.11E-01 | 3.42E-01 | 1.75E-01 |
| | 13 | 5.191 | 2.04E-01 | 5.39E-01 | 3.82E-01 | 1.99E-01 |
| | 14 | 5.617 | 1.50E-01 | 5.30E-01 | 4.42E-01 | 2.31E-01 |
| | 15 | 5.889 | 1.27E-01 | 4.93E-01 | 4.84E-01 | 2.53E-01 |
| | 16 | 6.138 | 1.06E-01 | 4.50E-01 | 5.37E-01 | 2.87E-01 |
| | 17 | 6.339 | 9.60E-02 | 4.09E-01 | 5.67E-01 | 3.09E-01 |
| | 18 | 6.578 | 8.20E-02 | 3.52E-01 | 6.04E-01 | 3.41E-01 |
| | 19 | 6.801 | 7.30E-02 | 3.03E-01 | 6.29E-01 | 3.77E-01 |
| | 20 | 7.038 | 6.90E-02 | 2.66E-01 | 6.38E-01 | 4.21E-01 |
| | 21 | 7.459 | 5.40E-02 | 2.01E-01 | 5.86E-01 | 5.03E-01 |
| | 22 | 7.721 | 4.80E-02 | 1.70E-01 | 5.31E-01 | 5.67E-01 |
| | 23 | 8.077 | 3.90E-02 | 1.39E-01 | 4.39E-01 | 6.56E-01 |

TABELLE T3 Ergebnisse der spektralphotometrischen Titrations des Systems Am(III)/H₂DGS bei verschiedenen Temperaturen (Medium: 0,1m NH₄ClO₄)

a.) 14,5°C

| Am(III) : 0,00174 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|-----------------------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|
| H ₂ DGS : 0,02 m | 1 | 1.088 | 5.01E-01 | 6.12E-01 | 5.00E-01 | 3.36E-01 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.381 | 3.90E-01 | 6.81E-01 | 5.71E-01 | 3.70E-01 |
| λ ₂ : 5047 Å | 3 | 1.649 | 3.05E-01 | 7.02E-01 | 6.31E-01 | 4.01E-01 |
| λ ₃ : 5055 Å | 4 | 1.931 | 2.43E-01 | 6.70E-01 | 6.80E-01 | 4.23E-01 |
| λ ₄ : 5071 Å | 5 | 2.072 | 2.16E-01 | 6.11E-01 | 7.11E-01 | 4.50E-01 |
| | 6 | 2.331 | 1.68E-01 | 5.55E-01 | 7.48E-01 | 4.79E-01 |
| | 7 | 2.618 | 1.33E-01 | 4.79E-01 | 7.32E-01 | 5.35E-01 |
| | 8 | 2.768 | 1.25E-01 | 4.40E-01 | 6.95E-01 | 5.71E-01 |
| | 9 | 3.012 | 1.02E-01 | 3.66E-01 | 6.21E-01 | 6.70E-01 |
| | 10 | 3.312 | 9.00E-02 | 3.00E-01 | 5.12E-01 | 7.78E-01 |
| | 11 | 3.511 | 8.20E-02 | 2.63E-01 | 4.66E-01 | 8.33E-01 |
| | 12 | 3.909 | 7.60E-02 | 2.20E-01 | 4.10E-01 | 9.03E-01 |
| | 13 | 4.667 | 7.00E-02 | 1.93E-01 | 3.58E-01 | 9.39E-01 |
| | 14 | 5.226 | 6.80E-02 | 1.90E-01 | 3.60E-01 | 9.43E-01 |
| | 15 | 5.912 | 7.00E-02 | 1.89E-01 | 3.51E-01 | 9.48E-01 |

b.) 25,2°C

| Am(III) : 0,00174 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|-----------------------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|
| H ₂ DGS : 0,02 m | 1 | 1.112 | 5.32E-01 | 5.99E-01 | 4.82E-01 | 3.23E-01 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.291 | 4.30E-01 | 6.41E-01 | 5.17E-01 | 3.48E-01 |
| λ ₂ : 5047 Å | 3 | 1.409 | 3.90E-01 | 6.79E-01 | 5.50E-01 | 3.65E-01 |
| λ ₃ : 5055 Å | 4 | 1.708 | 3.09E-01 | 6.99E-01 | 6.09E-01 | 3.97E-01 |
| λ ₄ : 5071 Å | 5 | 2.029 | 2.36E-01 | 6.57E-01 | 6.71E-01 | 4.28E-01 |
| | 6 | 2.293 | 1.79E-01 | 5.83E-01 | 7.29E-01 | 4.67E-01 |
| | 7 | 2.569 | 1.41E-01 | 5.08E-01 | 7.41E-01 | 5.21E-01 |
| | 8 | 2.868 | 1.20E-01 | 4.42E-01 | 6.96E-01 | 5.94E-01 |
| | 9 | 3.161 | 1.02E-01 | 3.60E-01 | 6.09E-01 | 7.06E-01 |
| | 10 | 3.429 | 9.00E-02 | 2.99E-01 | 5.33E-01 | 7.97E-01 |
| | 11 | 3.837 | 7.80E-02 | 2.44E-01 | 4.61E-01 | 8.72E-01 |
| | 12 | 4.191 | 7.10E-02 | 2.18E-01 | 4.30E-01 | 9.10E-01 |
| | 13 | 4.469 | 7.40E-02 | 2.09E-01 | 4.10E-01 | 9.29E-01 |
| | 14 | 5.177 | 7.00E-02 | 2.00E-01 | 4.00E-01 | 9.36E-01 |
| | 15 | 6.651 | 7.10E-02 | 2.02E-01 | 3.99E-01 | 9.40E-01 |

TABELLE T3 Fortsetzung

c.) 29,6°C

| Am(III) : 0,00172 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|-----------------------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|
| H ₂ DGS : 0,02 m | 1 | 1.139 | 5.32E-01 | 6.00E-01 | 4.74E-01 | 3.23E-01 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.331 | 4.50E-01 | 6.50E-01 | 5.23E-01 | 3.54E-01 |
| λ ₂ : 5047 Å | 3 | 1.661 | 3.42E-01 | 6.87E-01 | 5.89E-01 | 3.89E-01 |
| λ ₃ : 5055 Å | 4 | 1.941 | 2.80E-01 | 6.57E-01 | 6.48E-01 | 4.20E-01 |
| λ ₄ : 5071 Å | 5 | 2.188 | 2.20E-01 | 5.87E-01 | 6.98E-01 | 4.49E-01 |
| | 6 | 2.423 | 1.72E-01 | 5.02E-01 | 7.23E-01 | 4.84E-01 |
| | 7 | 2.713 | 1.40E-01 | 4.39E-01 | 7.09E-01 | 5.49E-01 |
| | 8 | 3.064 | 1.10E-01 | 3.40E-01 | 6.20E-01 | 6.70E-01 |
| | 9 | 3.371 | 9.70E-02 | 2.80E-01 | 5.31E-01 | 7.71E-01 |
| | 10 | 3.498 | 9.20E-02 | 2.64E-01 | 5.12E-01 | 8.03E-01 |
| | 11 | 3.899 | 8.20E-02 | 2.17E-01 | 4.49E-01 | 8.75E-01 |
| | 12 | 4.219 | 7.80E-02 | 2.01E-01 | 4.20E-01 | 9.02E-01 |
| | 13 | 4.505 | 7.70E-02 | 1.91E-01 | 4.10E-01 | 9.15E-01 |
| | 14 | 5.054 | 7.60E-02 | 1.88E-01 | 3.98E-01 | 9.20E-01 |
| | 15 | 5.585 | 7.30E-02 | 1.80E-01 | 3.92E-01 | 9.26E-01 |

d.) 39,1°C

| Am(III) : 0,00164 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|-----------------------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|
| H ₂ DGS : 0,02 m | 1 | 1.090 | 4.93E-01 | 5.69E-01 | 4.50E-01 | 3.09E-01 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.299 | 4.10E-01 | 6.19E-01 | 4.98E-01 | 3.40E-01 |
| λ ₂ : 5047 Å | 3 | 1.517 | 3.38E-01 | 6.58E-01 | 5.40E-01 | 3.66E-01 |
| λ ₃ : 5055 Å | 4 | 1.909 | 2.53E-01 | 6.33E-01 | 6.11E-01 | 4.01E-01 |
| λ ₄ : 5071 Å | 5 | 2.331 | 1.70E-01 | 5.19E-01 | 6.89E-01 | 4.60E-01 |
| | 6 | 2.567 | 1.43E-01 | 4.53E-01 | 7.07E-01 | 5.00E-01 |
| | 7 | 2.871 | 1.19E-01 | 3.87E-01 | 6.73E-01 | 5.71E-01 |
| | 8 | 3.251 | 9.80E-02 | 3.02E-01 | 5.78E-01 | 6.92E-01 |
| | 9 | 3.497 | 8.50E-02 | 2.61E-01 | 5.17E-01 | 7.67E-01 |
| | 10 | 3.828 | 7.80E-02 | 2.21E-01 | 4.60E-01 | 8.31E-01 |
| | 11 | 4.033 | 7.40E-02 | 2.01E-01 | 4.31E-01 | 8.58E-01 |
| | 12 | 4.532 | 7.30E-02 | 1.91E-01 | 4.15E-01 | 8.89E-01 |
| | 13 | 4.752 | 6.80E-02 | 1.80E-01 | 4.04E-01 | 8.98E-01 |
| | 14 | 5.092 | 7.00E-02 | 1.81E-01 | 4.02E-01 | 9.05E-01 |
| | 15 | 5.851 | 7.10E-02 | 1.80E-01 | 4.07E-01 | 9.07E-01 |

e.) 49,1°C

| Am(III) : 0,00098 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|-----------------------------|----|-------|----------|----------|----------|----------|
| H ₂ DGS : 0,02 m | 1 | 1.131 | 2.98E-01 | 3.18E-01 | 2.59E-01 | 1.72E-01 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.308 | 2.44E-01 | 3.62E-01 | 2.90E-01 | 1.98E-01 |
| λ ₂ : 5047 Å | 3 | 1.597 | 1.96E-01 | 3.91E-01 | 3.21E-01 | 2.18E-01 |
| λ ₃ : 5055 Å | 4 | 1.911 | 1.45E-01 | 3.75E-01 | 3.57E-01 | 2.38E-01 |
| λ ₄ : 5071 Å | 5 | 2.309 | 1.08E-01 | 3.30E-01 | 4.16E-01 | 2.79E-01 |
| | 6 | 2.588 | 8.30E-02 | 2.89E-01 | 4.29E-01 | 3.10E-01 |
| | 7 | 2.859 | 7.00E-02 | 2.52E-01 | 4.05E-01 | 3.56E-01 |
| | 8 | 3.271 | 5.50E-02 | 1.93E-01 | 3.39E-01 | 4.35E-01 |
| | 9 | 3.537 | 4.20E-02 | 1.60E-01 | 2.96E-01 | 4.76E-01 |
| | 10 | 3.931 | 4.40E-02 | 1.33E-01 | 2.62E-01 | 5.19E-01 |
| | 11 | 4.262 | 4.10E-02 | 1.24E-01 | 2.44E-01 | 5.33E-01 |
| | 12 | 4.612 | 4.10E-02 | 1.13E-01 | 2.42E-01 | 5.40E-01 |
| | 13 | 4.898 | 3.90E-02 | 1.12E-01 | 2.37E-01 | 5.42E-01 |
| | 14 | 5.351 | 3.60E-02 | 1.09E-01 | 2.35E-01 | 5.46E-01 |
| | 15 | 5.811 | 3.90E-02 | 1.13E-01 | 2.39E-01 | 5.45E-01 |
| | 16 | 6.404 | 3.90E-02 | 1.12E-01 | 2.38E-01 | 5.46E-01 |

TABELLE T4 Ergebnisse der spektralphotometrischen Titrationsen des Systems Am(III)/H₂TDG bei verschiedenen Temperaturen (Medium: 0,1m NH₄ClO₄)

a.) 20,4°C

| Am(III) : 0,00172 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|-----------------------------|----|-------|----------|----------|----------|-------|
| H ₂ TDG : 0,02 m | 1 | 1.092 | 7.01E-01 | 5.47E-01 | 3.71E-01 | 0.0 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.291 | 7.00E-01 | 5.48E-01 | 3.72E-01 | 0.0 |
| λ ₂ : 5042 Å | 3 | 1.433 | 6.90E-01 | 5.50E-01 | 3.72E-01 | 0.0 |
| λ ₃ : 5057 Å | 4 | 1.653 | 6.92E-01 | 5.50E-01 | 3.73E-01 | 0.0 |
| | 5 | 1.861 | 6.77E-01 | 5.56E-01 | 3.73E-01 | 0.0 |
| | 6 | 2.069 | 6.64E-01 | 5.69E-01 | 3.76E-01 | 0.0 |
| | 7 | 2.308 | 6.41E-01 | 5.81E-01 | 3.87E-01 | 0.0 |
| | 8 | 2.508 | 6.12E-01 | 6.01E-01 | 3.94E-01 | 0.0 |
| | 9 | 2.761 | 5.73E-01 | 6.25E-01 | 4.13E-01 | 0.0 |
| | 10 | 2.931 | 5.34E-01 | 6.42E-01 | 4.24E-01 | 0.0 |
| | 11 | 3.161 | 4.89E-01 | 6.58E-01 | 4.46E-01 | 0.0 |
| | 12 | 3.422 | 4.23E-01 | 6.51E-01 | 4.77E-01 | 0.0 |
| | 13 | 3.662 | 3.80E-01 | 6.32E-01 | 5.08E-01 | 0.0 |
| | 14 | 3.951 | 3.50E-01 | 6.03E-01 | 5.33E-01 | 0.0 |
| | 15 | 4.218 | 3.32E-01 | 5.83E-01 | 5.67E-01 | 0.0 |
| | 16 | 4.432 | 2.99E-01 | 5.42E-01 | 5.58E-01 | 0.0 |
| | 17 | 4.719 | 2.80E-01 | 5.19E-01 | 5.52E-01 | 0.0 |
| | 18 | 5.078 | 2.80E-01 | 5.07E-01 | 5.64E-01 | 0.0 |
| | 19 | 5.614 | 2.73E-01 | 4.96E-01 | 5.69E-01 | 0.0 |
| | 20 | 6.419 | 2.67E-01 | 4.90E-01 | 5.64E-01 | 0.0 |

b.) 25,6°C

| Am(III) : 0,00156 m | IM | PH | EX(1) | EX(2) | EX(3) | EX(4) |
|-----------------------------|----|-------|----------|----------|----------|-------|
| H ₂ TDG : 0,02 m | 1 | 1.145 | 6.32E-01 | 4.70E-01 | 3.39E-01 | 0.0 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.352 | 6.29E-01 | 4.72E-01 | 3.41E-01 | 0.0 |
| λ ₂ : 5042 Å | 3 | 1.588 | 6.25E-01 | 4.75E-01 | 3.41E-01 | 0.0 |
| λ ₃ : 5057 Å | 4 | 1.791 | 6.19E-01 | 4.79E-01 | 3.40E-01 | 0.0 |
| | 5 | 2.079 | 6.08E-01 | 4.88E-01 | 3.42E-01 | 0.0 |
| | 6 | 2.367 | 5.83E-01 | 5.09E-01 | 3.52E-01 | 0.0 |
| | 7 | 2.508 | 5.61E-01 | 5.18E-01 | 3.58E-01 | 0.0 |
| | 8 | 2.651 | 5.40E-01 | 5.34E-01 | 3.67E-01 | 0.0 |
| | 9 | 2.861 | 5.01E-01 | 5.58E-01 | 3.73E-01 | 0.0 |
| | 10 | 3.049 | 4.67E-01 | 5.78E-01 | 3.92E-01 | 0.0 |
| | 11 | 3.321 | 4.12E-01 | 5.94E-01 | 4.22E-01 | 0.0 |
| | 12 | 3.648 | 3.68E-01 | 5.87E-01 | 4.51E-01 | 0.0 |
| | 13 | 3.811 | 3.31E-01 | 5.77E-01 | 4.72E-01 | 0.0 |
| | 14 | 4.032 | 3.10E-01 | 5.51E-01 | 4.91E-01 | 0.0 |
| | 15 | 4.249 | 2.86E-01 | 5.32E-01 | 5.01E-01 | 0.0 |
| | 16 | 4.513 | 2.63E-01 | 5.10E-01 | 5.16E-01 | 0.0 |
| | 17 | 5.001 | 2.50E-01 | 4.88E-01 | 5.25E-01 | 0.0 |
| | 18 | 5.433 | 2.41E-01 | 4.76E-01 | 5.30E-01 | 0.0 |
| | 19 | 6.054 | 2.31E-01 | 4.71E-01 | 5.30E-01 | 0.0 |

TABELLE T4 Fortsetzung

c.) 30,4°C

| Am(III) : 0,00145 m | IM | PH | FX(1) | FX(2) | FX(3) | FX(4) |
|-----------------------------|----|-------|----------|----------|----------|-------|
| H ₂ TDG : 0,02 m | 1 | 1.291 | 6.11E-01 | 4.60E-01 | 3.03E-01 | 0.0 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.473 | 6.08E-01 | 4.65E-01 | 3.03E-01 | 0.0 |
| λ ₂ : 5042 Å | 3 | 1.769 | 6.06E-01 | 4.76E-01 | 3.10E-01 | 0.0 |
| λ ₃ : 5057 Å | 4 | 2.083 | 6.07E-01 | 4.92E-01 | 3.21E-01 | 0.0 |
| | 5 | 2.268 | 6.03E-01 | 5.08E-01 | 3.28E-01 | 0.0 |
| | 6 | 2.514 | 5.77E-01 | 5.32E-01 | 3.37E-01 | 0.0 |
| | 7 | 2.771 | 5.28E-01 | 5.63E-01 | 3.54E-01 | 0.0 |
| | 8 | 3.021 | 4.67E-01 | 5.87E-01 | 3.75E-01 | 0.0 |
| | 9 | 3.239 | 4.20E-01 | 6.03E-01 | 4.03E-01 | 0.0 |
| | 10 | 3.411 | 3.74E-01 | 5.90E-01 | 4.24E-01 | 0.0 |
| | 11 | 3.622 | 3.39E-01 | 5.64E-01 | 4.60E-01 | 0.0 |
| | 12 | 3.829 | 3.02E-01 | 5.34E-01 | 4.81E-01 | 0.0 |
| | 13 | 4.028 | 2.73E-01 | 4.98E-01 | 5.11E-01 | 0.0 |
| | 14 | 4.311 | 2.47E-01 | 4.63E-01 | 5.42E-01 | 0.0 |
| | 15 | 4.485 | 2.33E-01 | 4.44E-01 | 5.51E-01 | 0.0 |
| | 16 | 4.742 | 2.29E-01 | 4.30E-01 | 5.63E-01 | 0.0 |
| | 17 | 5.052 | 2.18E-01 | 4.17E-01 | 5.71E-01 | 0.0 |
| | 18 | 5.688 | 2.09E-01 | 4.06E-01 | 5.78E-01 | 0.0 |
| | 19 | 6.026 | 2.11E-01 | 4.01E-01 | 5.79E-01 | 0.0 |

d.) 38,3°C

| Am(III) : 0,00151 m | IM | PH | FX(1) | FX(2) | FX(3) | FX(4) |
|-----------------------------|----|-------|----------|----------|----------|-------|
| H ₂ TDG : 0,02 m | 1 | 1.148 | 6.26E-01 | 4.69E-01 | 3.15E-01 | 0.0 |
| λ ₁ : 5032 Å | 2 | 1.352 | 6.27E-01 | 4.69E-01 | 3.19E-01 | 0.0 |
| λ ₂ : 5042 Å | 3 | 1.589 | 6.24E-01 | 4.78E-01 | 3.20E-01 | 0.0 |
| λ ₃ : 5057 Å | 4 | 1.768 | 6.19E-01 | 4.79E-01 | 3.21E-01 | 0.0 |
| | 5 | 2.049 | 6.14E-01 | 4.88E-01 | 3.27E-01 | 0.0 |
| | 6 | 2.307 | 5.98E-01 | 5.04E-01 | 3.31E-01 | 0.0 |
| | 7 | 2.542 | 5.62E-01 | 5.33E-01 | 3.42E-01 | 0.0 |
| | 8 | 2.794 | 5.16E-01 | 5.61E-01 | 3.57E-01 | 0.0 |
| | 9 | 2.999 | 4.60E-01 | 5.94E-01 | 3.80E-01 | 0.0 |
| | 10 | 3.242 | 4.11E-01 | 6.09E-01 | 4.09E-01 | 0.0 |
| | 11 | 3.401 | 3.73E-01 | 6.01E-01 | 4.02E-01 | 0.0 |
| | 12 | 3.589 | 3.54E-01 | 5.92E-01 | 4.67E-01 | 0.0 |
| | 13 | 3.819 | 3.02E-01 | 5.50E-01 | 5.04E-01 | 0.0 |
| | 14 | 4.008 | 2.79E-01 | 5.20E-01 | 5.33E-01 | 0.0 |
| | 15 | 4.352 | 2.41E-01 | 4.74E-01 | 5.71E-01 | 0.0 |
| | 16 | 4.559 | 2.22E-01 | 4.54E-01 | 5.83E-01 | 0.0 |
| | 17 | 4.866 | 2.19E-01 | 4.40E-01 | 5.89E-01 | 0.0 |
| | 18 | 5.155 | 2.10E-01 | 4.30E-01 | 5.97E-01 | 0.0 |
| | 19 | 5.472 | 2.10E-01 | 4.23E-01 | 6.02E-01 | 0.0 |
| | 20 | 5.783 | 2.08E-01 | 4.25E-01 | 6.04E-01 | 0.0 |
| | 21 | 6.309 | 2.04E-01 | 4.22E-01 | 6.02E-01 | 0.0 |

5. Literatur

- (1) S.H. Eberle KFK-1136 (1970)
- (2) A.D. Jones, G.R. Choppin Actinide Rev. 1,311 (1969)
- (3) J. Fuger, B.B. Cunningham J.Inorg.Nucl.Chem. 27,1069 (1965)
- (4) J.T. Bell, R.D. Baybarz, D.M. Melton J.Inorg.Nucl.Chem. 33,3077(1971)
- (5) G.R. Choppin, J.K. Schneider J.Inorg.Nucl.Chem. 32,3283(1970)
- (6) S.H. Eberle, I. Bayat Jahresbericht 1971
Kernforschungszentrum Karlsruhe
- (7) I. Bayat Dissertation
Universität Karlsruhe 1970
- (8) J.P. Surls UCRL-3209 (1956)
- (9) O.D. Bonner, L.L. Smith J.Phys.Chem. 61,1614 (1957)
- (10) G. Dickel, L. Nieciecki Z.Elektrochem. 59,913 (1955)
- (11) O.D. Bonner, R.R. Pruett J.Chem.Phys. 63,1417 (1959)
- (12) R. Münze J.Inorg.Nucl.Chem. 34,661(1972)
- (13) S.H. Eberle KFK-1286 (1970)
- (14) Th. Moeller, R. Ferrus J.Inorg.Nucl.Chem. 20,261(1961)
- (15) S.H. Eberle, H. Rawi unveröffentlicht
- (16) S.H. Eberle, S.A. Ali Z.Allg.Anorg.Chem. 361,1(1968)
- (17) Th. Moeller, R. Ferrus Inorg.Chem. 1, 49 (1962)
- (18) R.D. Baybarz, A. DelleSite J.Inorg.Nucl.Chem. 31,2201 (1969)
- (19) E. Brandau J.Inorg.Nucl.Chem.Lett. 7,1177(1972)
- (20) S.H. Eberle, F. Moattar Inorg.Nucl.Chem.Lett.
- (21) I. Greuthe Acta.Chem.Scand. 16,1695 (1962)
- (22) R. Münze J.Inorg.Nucl.Chem. 34,973 (1972)
- (23) A.D. Jones, G.R. Choppin Actinide Rev. 1,311 (1969)
- (24) I. Greuthe Acta Chem.Scand. 18,283 (1964)

