

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

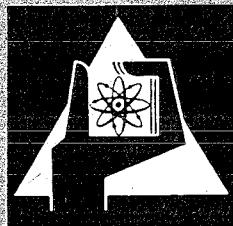
Juni 1972

KFK 1620

Institut für Radiochemie

Über die Temperaturabhängigkeit von Komplexgleichgewichten  
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 KOMPLEXGLEICHGEWICHTEN  
DER TRANSPLUTONE

von

Carmen Sybile 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.

Ionen austauschversuche 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:

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

## 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 thioglycollic acid ( $H_2TDG$ ) has been investigated.

By ion exchange a special, not yet understand 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 hydratation 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 :

			$-\Delta G$ kcal/mole	$\Delta H$ kcal/mole	$\Delta S$ cal/mole· grd
Am <sup>3+</sup> + NTE <sup>3-</sup>		Am(NTE) <sup>0</sup>	16,3 $\pm$ 0,04	0,7 $\pm$ 0,5	56,1 $\pm$ 0,2
Am(NTE)·aq + NTE <sup>3-</sup>		Am(NTE) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	12,32 $\pm$ 0,09	-5,7 $\pm$ 0,8	22 $\pm$ 3
Am <sup>3+</sup> + HIDE <sup>-</sup>		Am(HIDE) <sup>2+</sup>	1,8 $\pm$ 0,1	-15,0 $\pm$ 1,5	44 $\pm$ 6
Am <sup>3+</sup> + IDE <sup>2-</sup>		Am(IDE) <sup>+</sup>	9,64 $\pm$ 0,01	-1,2 $\pm$ 0,3	28 $\pm$ 1
Am(IDE) <sup>+</sup> + IDE <sup>2-</sup>		Am(IDE) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7,59 $\pm$ 0,04	-3,1 $\pm$ 1,4	15 $\pm$ 6
Am(IDE) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (+H <sub>2</sub> O)		Am(IDE) <sub>2</sub> <sup>(OH)</sup> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>	-10,7 $\pm$ 0,09	+11 $\pm$ 1	
Am <sup>3+</sup> + DGS <sup>2-</sup>		Am(DGS) <sup>+</sup>	8,75 $\pm$ 0,03	0,6 $\pm$ 0,71	31 $\pm$ 2
Am(DGS) <sup>+</sup> + DGS <sup>2-</sup>		Am(DGS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6,20 $\pm$ 0,07	1,6 $\pm$ 0,8	26 $\pm$ 3
Am(DGS) <sub>2</sub> <sup>-</sup> + DGS <sup>2-</sup>		Am(DGS) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	3,93 $\pm$ 0,08	0,8 $\pm$ 0,2	16 $\pm$ 1
Am <sup>3+</sup> + HTDG <sup>-</sup>		Am(HTDG) <sup>2+</sup>	2,7 $\pm$ 0,2	7,1 $\pm$ 1,0	15 $\pm$ 4
Am <sup>3+</sup> + TDG <sup>2-</sup>		Am(TDG) <sup>+</sup>	4,88 $\pm$ 0,09	6,8 $\pm$ 1,1	39 $\pm$ 4
Am(TDG) <sup>+</sup> + TDG <sup>2-</sup>		Am(TDG) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,8 $\pm$ 0,1	8,9 $\pm$ 0,7	39 $\pm$ 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 Nitritotriessigsäure ( $H_3NTE$ ), 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 µg bzw. 5 µg) zugänglich.

Für die mit Americium ausgeführten spektralphotometrischen Messungen wurde zum Schutz vor der 60 keV  $\gamma$ -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 ( $\approx 5$  µg) wurde in einem mit 40 cm Paraffin auskleideten Behälter aufbewahrt, um die Neutronendosisleistung abzuschirmen. Bei den Versuchen mit je  $\approx 0,1$  µg 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  $H_3NTE$  und  $H_2IDE$  konnten Werte im Temperaturbereich 10 bis  $50^\circ C$  der Literatur entnommen werden, für  $H_2DGS$  und  $H_2TDG$  wurden sie bei je vier Temperaturen bestimmt (s. Experimente und Tabellen). Die zu den jeweiligen Versuchstemperaturen der komplexchemischen Titrationen gehörenden  $pK$ 's wurden durch graphische Interpolation in einem Diagramm  $pK \sim 1/T$  ermittelt.

Die Chelatkomplexe der Transuran(III)-Ionen mit  $H_2DGS$  und  $H_2TDG$  waren zuvor noch nicht untersucht worden, bei  $H_2IDE$  lagen einander widersprechende Angaben vor (4,7).

TABELLE 1  $pK$ -Werte

Säure	Temperatur $^\circ C$	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	Dissoziations- enthalpie (kcal/Mol)	Quelle		
$H_3NTE$	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				
	24,6	1,889	2,490	9,749		a, c		
	30,0	1,889	2,490	9,701				
	40,1	1,899	2,490	9,580		b		
	50,0	1,899	2,490	9,457		b		
$H_2IDE$	20,1	2,570	9,476	$\Delta H_1 = -0,95$	$\Delta H_1 = -0,95$	d, e, f		
	26,0	2,580	9,382					
	30,8	2,592	9,276	$\Delta H_2 = 6,3$				
	39,2	2,603	9,180					
$H_2DGS$	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					
$H_2TDG$	20,4	3,094	4,301	$\Delta H_1 = 4,8 \pm 0,53$ $\Delta H_2 = 0$	d. Arbeit			
	25,6	3,166	4,310					
	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

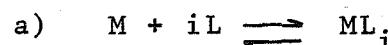
M : hydratisiertes Metallkation

L : Anion des Komplexbildners

$H_n L$  : undissoziierter Komplexbildner (Ligand)

$H_m L$  : partiell dissoziierter Komplexbildner

Komplexbildung durch Anlagerung des vollständig dissozierten Liganden



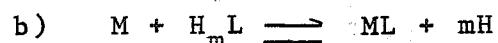
Bruttostabilitätskonstante

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

Stufenstabilitätskonstante

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

Komplexbildung durch Anlagerung des partiell dissozierten Liganden und Elimination der Wasserstoffionen



Stufengleichgewichtskonstante

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

Dissoziationskonstante

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

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

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 ( $0,1\text{m } NH_4ClO_4$ :  $a = 0,80$ ;  $0,1\text{m } NaClO_4$ :  $a = 0,83$ ).

## 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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,025m  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  gemessen. Wie Tabelle 2 zeigt, unterscheidet sich  $S_{\text{exp}}$  um bis zu 0,5 mV/pH (=0,1 pH) von der aus der Nernstschen Formel berechneten Steigung  $S_{\text{theor}}$ . 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  $\text{pH}_e$  den pH-Wert des Eichpuffers (0,01m HCl/0,09m NaCl,  $\text{pH}_e = 2,098$ ) und  $S_{\text{exp}}$  die gemessene Elektrodensteigung für die betreffende Temperatur.

TABELLE 2 Steigung der verwendeten Glaselektrode

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

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

Eine 0,00184 molare Am(III)-Lösung in 0,1m  $\text{HClO}_4$  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 ( $^{\circ}\text{C}$ )	Extinktion	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\text{\AA}$ )	Halbwertsbreite ( $\text{\AA}$ )
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  $^{\circ}\text{C}$  mit konstantem molaren Extinktionsmodul des Am(III)-Aquokations von 5000 bis 5200  $\text{\AA}$  gerechnet werden. Für  $\epsilon_{5032,6}$  wird 409 eingesetzt (6).

Etwas andere Verhältnisse zeigen sich im UV-Gebiet. Bei der Wellenlänge 2200  $\text{\AA}$  nimmt die Extinktion mit steigender Temperatur zu und zwar um ca. 0,27% je  $^{\circ}\text{C}$  für 0,1m  $\text{HClO}_4$ . Für das Medium 1m  $\text{HClO}_4$  ergab sich eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit der UV-Absorption. Da die komplexchemischen Messungen nur in 0,1m  $\text{HClO}_4$ -Lösungen und nur an der 5032  $\text{\AA}$ -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  $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{HClO}_4$ -Lösung und DOWEX50-X12 50-100 mesh ( $\text{NH}_4$ -Form) wurden mit 6h Schüttelzeit ausgeführt, was nach (7) bei 25  $^{\circ}\text{C}$  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 An-sätzen von 20 ml wässriger Phase (Am-241) und 100 mg Harz zu verschiedenen Zeiten Proben von je 50  $\mu$ l 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.

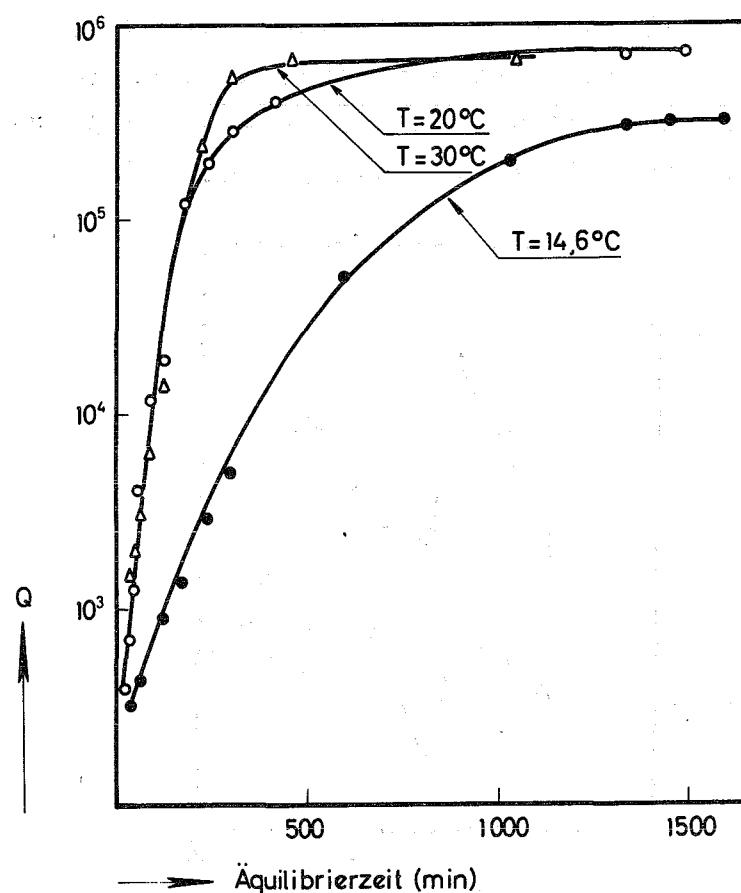


ABBILDUNG 1 Einstellung des Ionen austauschgleichgewichtes für Am(III)

wässrige Phase: 20 ml 0,1m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{pH} \approx 3$   
Harz : 100 mg  $\text{NH}_4\text{-DOWEX50-X12}$ , 50-100 mesh

#### - Ionenaustauschverteilungskoeffizienten

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

$$Q_o = \frac{[M^i]_H}{[M^i]_W} \quad \begin{aligned} M^i &: \text{Kation mit der Ladung } i \\ H &: \text{Index für die Harzphase} \\ W &: \text{Index für die wässrige Phase} \end{aligned}$$

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°.

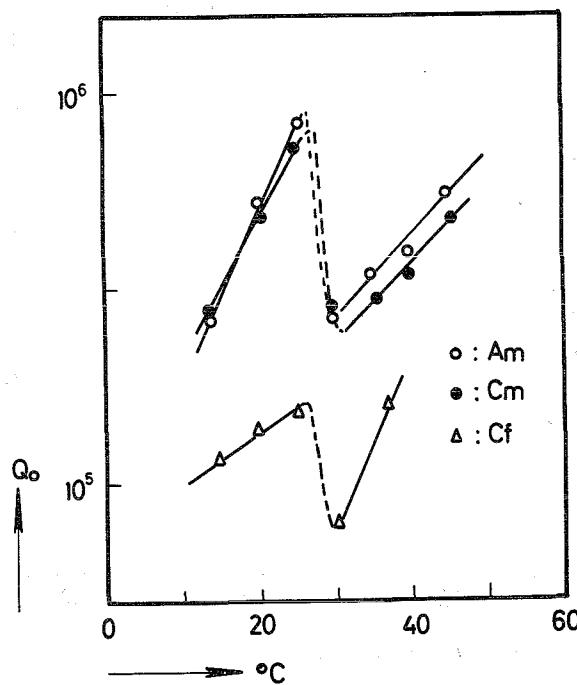


ABBILDUNG 2 Variation des Verteilungskoeffizienten mit der Temperatur

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  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  und Radioindikator) wurden mit 20 mg  $\text{NH}_4\text{-DOWEX50-X12}$  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 : NH<sub>4</sub>-DOWEX50-X12

wässrige Phase: 0,1m NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>

Temperatur °C	Am(III) lg Q <sub>o</sub>	Cm(III) lg Q <sub>o</sub>	Cf(III) lg Q <sub>o</sub>
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 HClO<sub>4</sub> folgendes angeführt ist:

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

Diese Q<sub>o</sub>-Werte stimmen größtenteils 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)-Ionenaustauschverteilungskoeffizienten stimmt mit dem überein, was man auch sonst von mehrwertigen Kationen kennt. Bei diesen nimmt  $Q_o$  mit der Temperatur zu (9), dagegen wird beim Wasserstoffion und den Alkalien  $Q_o$  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  $\Delta H$  und den  $Q_o$  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  $30^\circ\text{C}$  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  $Q_o$  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  $dE/dT \approx 0,002 \text{ (grad}^{-1})$ . Daher ist es nicht möglich, die Temperaturvariation der Stabilitätskonstanten durch Spektrometrieren weniger Lösungen bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, sondern es müssen vollständige spektralphotometrische Titrationen bei mehreren Temperaturen ausgeführt werden. Dazu wird eine Lösung von Am(III) und  $\text{H}_3\text{NTE}$  schrittweise mit kleinen Mengen von konz. NaOH ( $\approx 0,002 \text{ ml}$ ) 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.

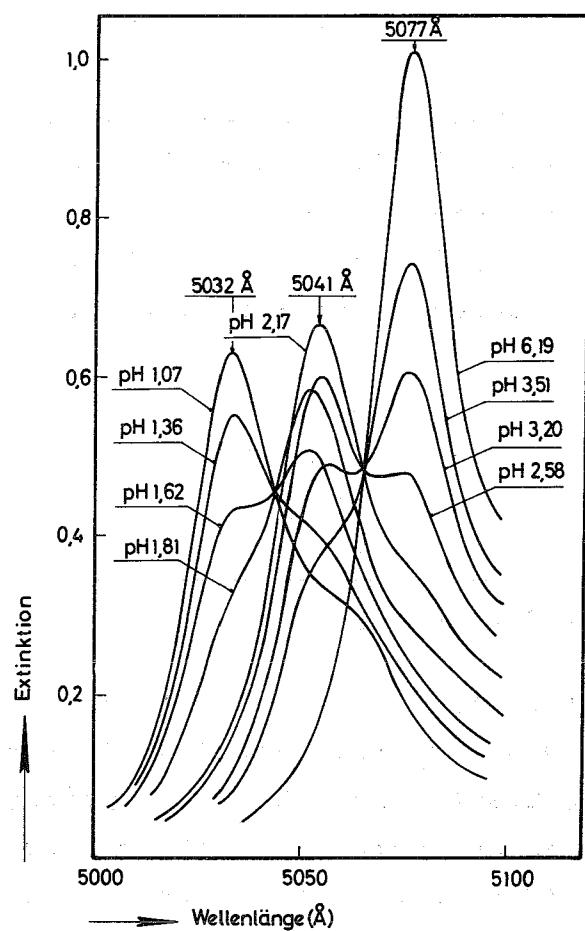


ABBILDUNG 3

Absorptionsspektren einer Lösung von Am(III) und Nitritotriessigsäure

Medium : 0,1m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

Temperatur : 24,6°C

Am(III) : 0,00155m

$\text{H}_3\text{NTE}$  : 0,0050 m

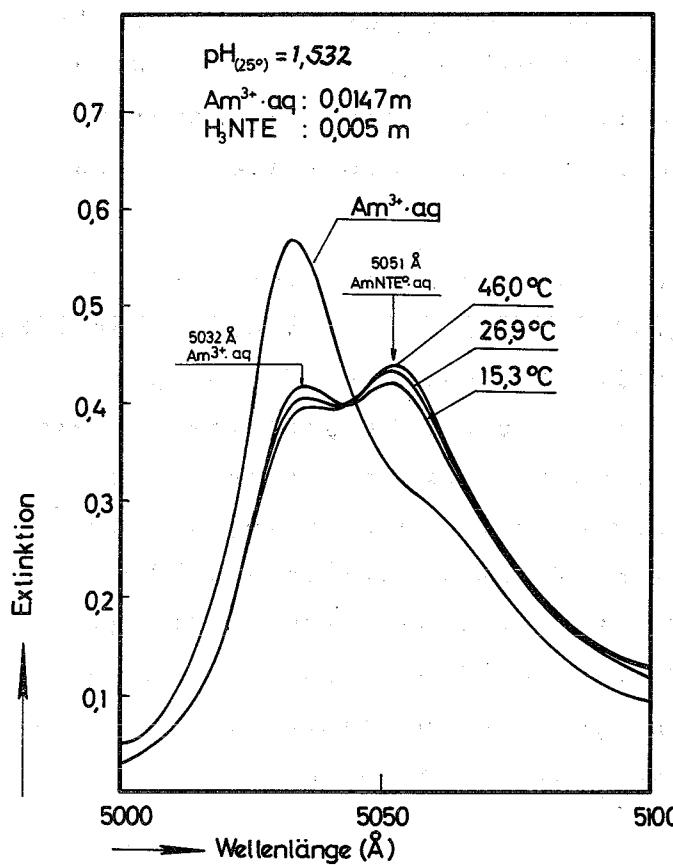


ABBILDUNG 4

Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums einer Am(III)/ $\text{H}_3\text{NTE}$ -Lösung

Medium : 0,1m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

Der formelmäßige Zusammenhang der Extinktion mit den Stabilitätskonstanten ist:

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

Hierin bedeutet  $\epsilon_i$  den molaren Extinktionsmodul bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $\beta_i$  die Stabilitätskonstanten und  $[Am^{3+}]_0$  die Einwaagekonzentration des Americiums ( $i = 1:Am^{3+}$ ,  $i = 2:AmNTE$ ,  $i = 3:Am(NTE)_2^{3-}$ ). 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  $\beta_i$  liefert, die ein Minimum der Fehlerquadratsumme GFQS ergeben.

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

Es wurden Titrationen bei fünf Temperaturen zwischen 15 und 50°C ausgeführt. Die abgelesenen Extinktionen und weitere Versuchsparameter 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 Parametervorausschätzungen 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)/H<sub>3</sub>NTE. Die ermittelten Stabilitätskonstanten sind:

PROGRAMM KOMPLEX1 PN05970 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  
FEQANS 05955 AF290770-KOMPLEX VERW.MIT MIKQOS  
MIKQOS 05956 AF290770-KOMPLEX FUER FEQANS 05950  
EMALFR 05972 AF290770-KOMPLEX FUER ANFUNS  
ANFUNS 05971/1 AF100970 VERSI/N KOMPLEX1/290770

BERECHNUNG DES QUOTENTEN QL I=L/HNL EINER SAFURE HNL  
ANGLEICH MITTELS DER FEHLERQUADRATMETHODE - POS.PARAMETER  
MINIMALISIERUNG EINER KONVEX-QUADRAT.FUNKTION  
ZEICHNET DAS ERGEBNISDIAGRAMM  
KOMPONENTEN M-ML-ML2---ML6

PHASE 4 ENDERGEBNIS MINIMUM VON GFQS GEFUNDEN

KONTROLLZAHLEN	NM	NK	NW	IA	NG	IDIAG	KDO	KTR	NAUS	ITR	NSB	FH	GFQS	RFQS
	18	3	3	0	1	1	2	1	1	18	965	0.834E 00	0.450F-02	0.989F-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	2.500F 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	1.00E-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 5AUFRUF EMALFR FUER ERGEBNISDIAGRAMM

T °C	lg K <sub>1</sub>	lg K <sub>2</sub>
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  $\Delta \lg K_1 = 0,28$  bzw.  $\Delta \lg K_2 = 0,71$ .

- Berechnung von  $\Delta H$  und  $\Delta S$  aus den spektralphotometrisch bestimmten Stabilitätskonstanten

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

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

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

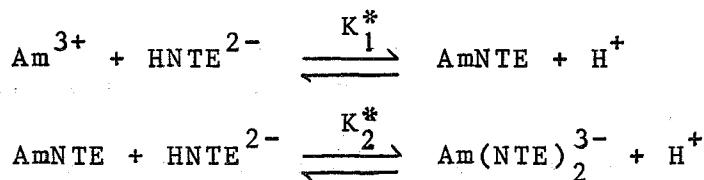
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (6)$$

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  $\Delta H$  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  $\Delta H$  nicht konstant und die Differenz der spezifischen Wärmen der Anfangs- und Endprodukte der Komplexreaktion ungleich Null ist.

Zur Berechnung von  $\Delta H$  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  $\beta_i$  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  $\beta$  nur wenig 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  $\Delta H$  nicht die Konstanten  $\beta$ , sondern die Konstanten  $K^*$  zu verwenden, also zunächst die Enthalpie der Protonendissoziationsreaktion zu berechnen. Im Falle der Am(III)-Nitritotriacetate 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  $\text{HNTE}^{2-}$ , d.h., über die Zwischenverbindung  $\text{AmHNTE}^+$ . 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  $\Delta H_i^*$   $\Delta H_i^* = -2,3 \cdot R \cdot b$  (10)

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

$\Delta H_D$  = Dissoziationsenthalpie von  $\text{H}_m \text{L}$

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

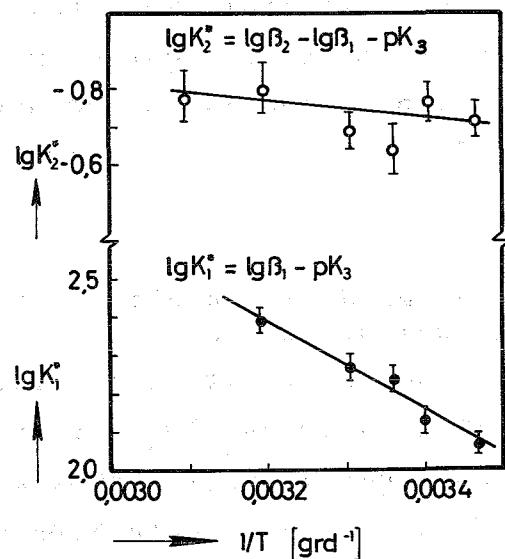
f.) Berechnen von  $\Delta S$   $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$  (13)

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  $\lg K_2^*$  und  $\lg K_1^*$  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  $\beta_1$  und  $\beta_2$  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<sub>3</sub>NTE-Komplexe aufgrund spektralphotometrischer Messungen



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

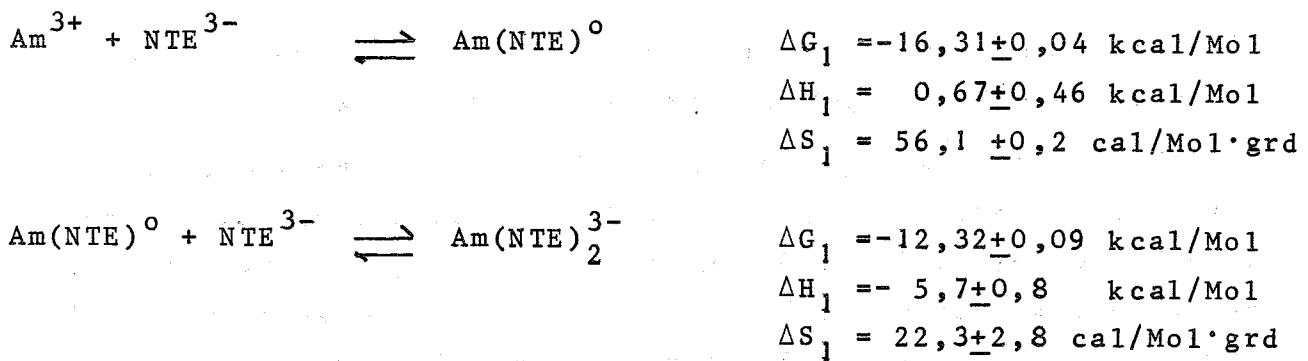
$$\delta \Delta H_i^* = 2,3 \cdot R \cdot \delta \left( \frac{\delta \lg K_i^*}{\delta 1/T} \right) \quad (14)$$

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

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

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

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  $\text{H}_3\text{NTE}$ -Komplexe von Am(III), Cm(III) und Cf(III) durch Ionenaustausch

Es wurden die Verteilungskoeffizienten der drei Kationen zwischen  $\text{NH}_4$ -DOWEX50-X12 und Lösungen von  $\text{H}_3\text{NTE}$  in 0,1m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  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  $\text{M}(\text{NTE})^0$  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  $\beta_1$  und  $\beta_2$  nach dieser Gleichung wurde das Programm KOMPLEX1 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  $\text{Am}(\text{III})$  = 1  
Extinktionen = Verteilungskoeffizienten  $Q$

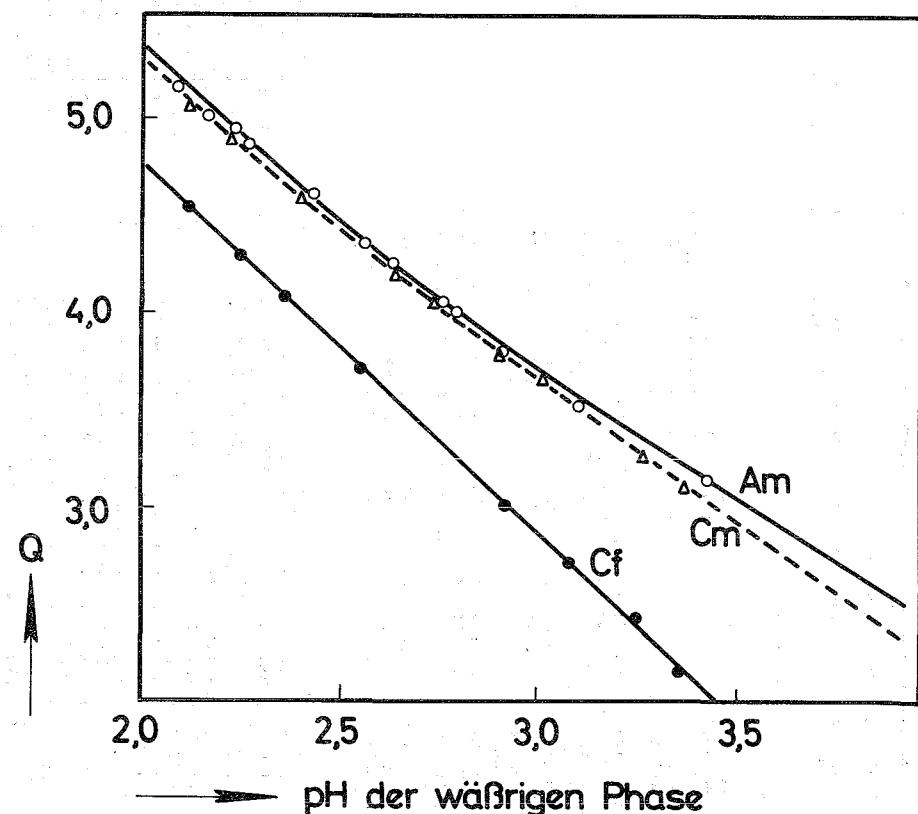


ABBILDUNG 7 Verteilungskoeffizienten von  $\text{Am}(\text{III})$ ,  $\text{Cm}(\text{III})$  und  $\text{Cf}(\text{III})$  im System  $\text{NH}_4$ -DOWEX50-X12/0, 1m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{H}_3\text{NTE}$

Abbildung 8 zeigt einen verkleinerten Maschinenausdruck von KOMPLEX1 für den Versuch mit  $\text{Am}(\text{III})$  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 ( $\beta_i$  bei  $25^\circ\text{C}$ )

$\text{Am}(\text{NTE})^0$   $\text{Am}(\text{NTE})_2^{3-}$

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 AF070671  
BERECHNUNG VON GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN NACH DER FEHLERQUADRATMETHODE

VERSUCH A4-241/H20GS MEU=0.1 VRS 23.11.71 CGS TEMP 20.5

RECHNUNG 2 DATUM 25.01.1972

## VERWENDETE UNTERPROGRAMME

ANLUNS C5914 AF290770-KOMPLEX  
FEQANS C5955 AF290770-KOMPLEX VERW. MIT MIKQOS  
MIKQOS C5956 AF290770-KOMPLEX FUER FEQANS C5950  
EMALER US972 AF290770-KOMPLEX FUER ANFUNS  
ANFUNS US971/1 AF100970 VERSEN KOMPLEX1/290770

BERECHNUNG DES QUOTENTEN QL1=L/HNL EINER SÄURE HNL  
ANGLEICH MITTELS DER FEHLERQUADRATMETHODE - POS. PARAMETER  
MINIMALISIERUNG EINER KONVEX-QUADRAT-FUNKTION  
ZEICHNET DAS ERGEBNISDIAGRAMM  
KOMPONENTEN M-ML-ML2---ML6

## PHASE 4 ENDERGEBNIS MINIMUM VON GFQS GEFUNDEN

KONTROLLZAHLEN	NM	NK	NW	IA	NG	IDIAG	KDO	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 HNL NDL = 2 C.224E-02 C.151E-03  
LIGAND HNA 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	

## EXT.-MODULN

1. WELLENLAENGE	5032 A	ANFANGSWERTE	4.090E 02	1.500E 02	8.000E 01	1.000E 01
GEW.-FAKTO	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.-FAKTO	1.000E 00	ENDWERTE	2.654E 02	4.553E 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.-FAKTO	1.000E 00	ENDWERTE	2.182E 02	3.414E 02	4.729E 02	1.830E 02
		M.QU.FEHLER	0.0	1.719E 00	1.028E 00	1.248E 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.-FAKTO	1.000E 00	ENDWERTE	1.501E 02	2.070E 02	2.718E 02	5.825E 02
		M.QU.FEHLER	0.0	1.422E 00	1.918E 00	1.566E 00
		MIN.-KENNZIFFER	0	1	1	1

## MESS- UND RECHENWERTE

IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)	EX(4)	GME	CHNL	CL	CHNA	LA	ED(1)	ED(2)	ED(3)	ED(4)
1	1.051 5.11E-01	6.07E-01	4.83E-01	1.19E-01	1.73E-03	2.00E-02	5.59E-07	0.0	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	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	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	3.78E-01	1.73E-03	2.00E-02	8.67E-06	0.0	0.0	0.0	1.89E-03	3.555E-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	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	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	0.0	6.20E-04	7.39E-04	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	1.05E-04	0.0	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	0.0	-2.12E-03	2.75E-03	1.81E-03	3.14E-03
10	2.577 1.33E-01	4.62E-01	7.30E-01	5.27E-01	1.73E-03	2.00E-02	3.19E-04	0.0	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	0.0	3.80E-03	2.24E-03	4.81E-04	1.44E-03
12	2.942 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	0.0	-2.37E-03	8.63E-04	1.40E-03	1.73E-03
13	3.184 9.30E-02	3.19E-01	5.67E-01	7.31E-01	1.73E-03	2.00E-02	1.96E-03	0.0	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	0.0	2.30E-04	1.35E-03	1.28E-02	4.11E-06
15	3.631 8.00E-02	2.40E-01	4.66E-01	8.52E-01	1.73E-03	2.00E-02	4.96E-03	0.0	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	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	0.0	-6.24E-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	0.0	-3.96E-04	2.84E-03	1.83E-03	1.58E-03
19	4.851 6.80E-02	1.82E-01	3.80E-01	9.38E-01	1.73E-03	2.00E-02	1.36E-02	0.0	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	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	0.0	5.08E-04	9.57E-04	5.66E-03	3.34E-03

PHASE SAUFRUF EMALER FUER ERGEBNISDIAGRAMM

Beide Bestimmungsmethoden liefern für  $\beta_1$  ähnliche Werte, wogegen die  $\beta_2$  verschieden sind. Die durch Ionenaustausch bestimmten Stabilitätskonstanten liegen generell unter den durch Spektralphotometrie bestimmten, besonders bei tiefen Temperaturen.

- Berechnung von  $\Delta H$  und  $\Delta S$  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  $300^\circ C$  bis  $500^\circ C$

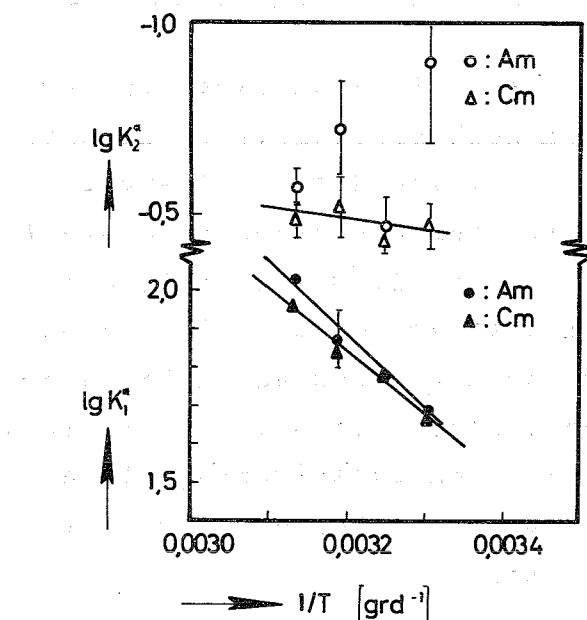


TABELLE 4 Durch Ionenaustauschmessungen bestimmte Stabilitätskonstanten der Nitritotriessigsäurekomplexe von Americium, Curium und Californium (Ionenstärke 0,1)

	T (°C)	lg β <sub>1</sub>	lg β <sub>2</sub>
Am	14,0	11,70±0,02	20,72±0,13
	20,5	11,78±0,01	20,71±0,05
	25,6	11,91±0,02	20,18±0,56
	30,0	11,39±0,02	20,19±0,20
	35,0	11,41±0,01	20,57±0,05
	40,0	11,45±0,07	20,30±0,05
	45,8	11,56±0,01	20,46±0,04
Cm	14,0	11,66±0,01	20,44±0,12
	21,0	11,75±0,01	20,96±0,03
	25,0	11,88±0,02	20,58±0,16
	30,0	11,37±0,01	20,60±0,05
	35,8	11,39±0,01	20,57±0,03
	40,0	11,42±0,01	20,48±0,07
	45,8	11,49±0,01	20,53±0,03
Cf	14,9	11,74±0,02	21,39±0,03
	20,2	11,62±0,02	21,34±0,04
	25,0	11,71±0,01	21,33±0,02
	30,4	11,35±0,02	21,08±0,02
	37,0	11,35±0,06	21,52±0,11

Der besondere Temperatureffekt tritt nur im Ionenaustauschsystem auf. Offensichtlich laufen gegenwärtig noch unbekannte Reaktionen ab. Es könnte sich dabei z.B. um eine Reaktion des Zwischenkomplexes  $\text{Am}(\text{HNT})^+$  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  $K_i^*$  liegen im  $\lg K_i/T$ -Diagramm auf einer Geraden wie es auch im Falle der Spektralphotometrie beobachtet wird (Abbildung 9). Bei  $K_2^*$  ist infolge der großen Streuung eine  $\Delta H$ -Berechnung nicht sinnvoll. Mittels der Geradenmethode kommt man zu folgenden Zahlen für  $\Delta H_1$ :

	Am	Cm
$\frac{\delta \lg K_i^*}{\delta (1/T)}$	$-2052 \pm 123$	$-1746 \pm 55$
$\Delta H_1^* (?)$	$9270 \pm 560$	$6760 \pm 251$ cal/Mol
$\Delta H_1 (?)$	$4600 \pm 560$	$2100 \pm 250$ cal/Mol

Wie zuvor spektralphotometrisch ermittelt, beträgt die Enthalpie für Am(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  $\beta_i$  erhalten wurden wie auf spektralphotometrischem Weg. Die Übereinstimmung ist vermutlich zufällig bei H<sub>3</sub>NTE gegeben. Hinweise auf einen signifikanten Unterschied der Resultate beider Bestimmungsweisen gibt es bei vielen Liganden z.B. Am(III)-diäthylentriaminpentaacetat  $\beta_{Sp} \approx 8 \cdot \beta_{IA}$  (19).

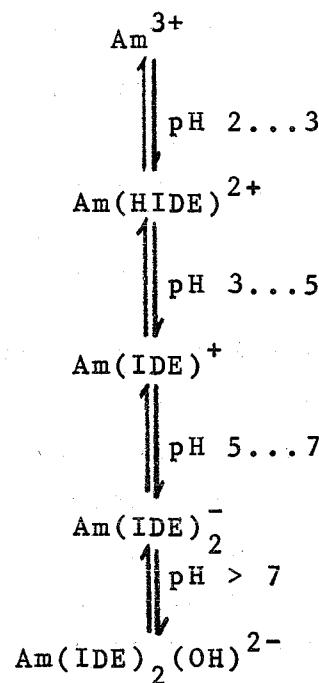
## 2.2.2. - Iminodiessigsäurekomplexe

### - 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  $\text{Am(IDE)}^+ \cdot \text{aq}$  und  $\text{Am(IDE)}_2^- \cdot \text{aq}$  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  $\text{Am:H}_2\text{IDE}$  nur

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

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



Aminopolykarbonsäure-Hydrogenkomplexe, deren Absorptionsmaxima nicht festzustellen sind, wurden früher bei Äthylendiamintetraessigsäure, Cyclohexantetraessigsäure und anderen festgestellt; dieser Typ war jedoch bisher bei  $\text{H}_2\text{IDE}$  nicht erkannt worden. Komplexhydroxide der dreiwertigen Transplutone waren bisher nicht bekannt.

Es wurden Titrationen 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:

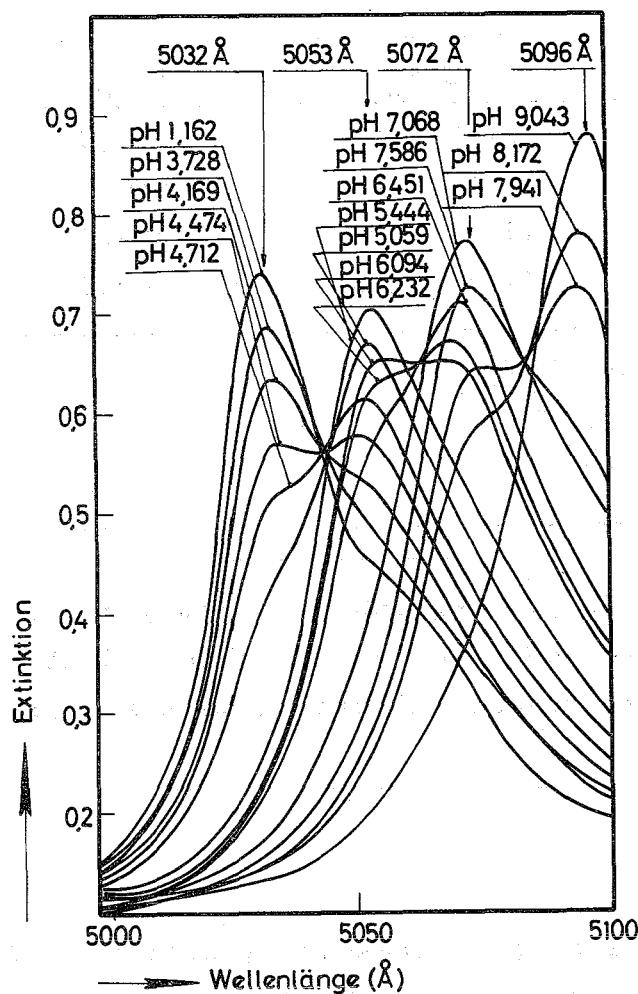


ABBILDUNG 10

Absorptionsspektren einer Lösung von Am(III) und Iminodiessigsäure

Medium : 0,1 m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

Temperatur : 25, 1 °C

Am(III) : 0,00180 m

$\text{H}_2\text{IDE}$  : 0,005 m

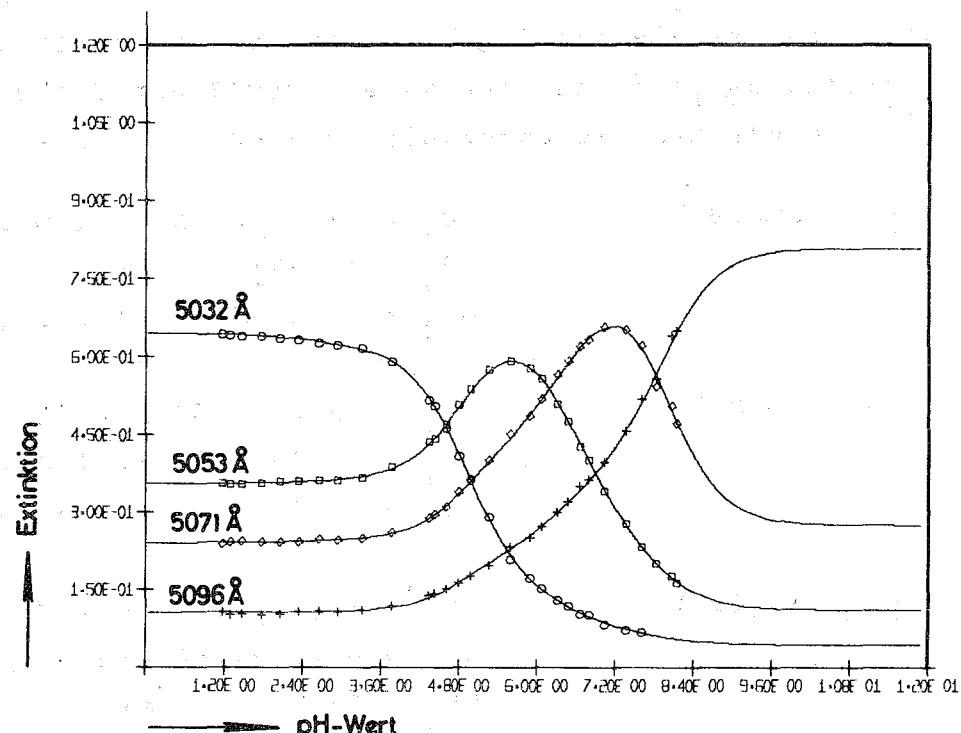


ABBILDUNG 11 Extinktionskurven für das System Am(III)/ $\text{H}_2\text{IDE}$ /  
0,1 m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

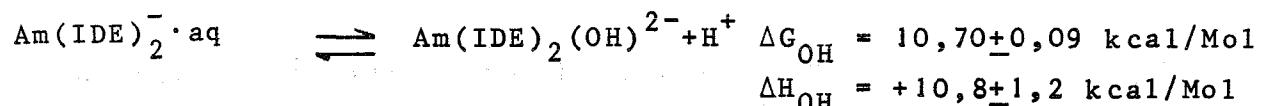
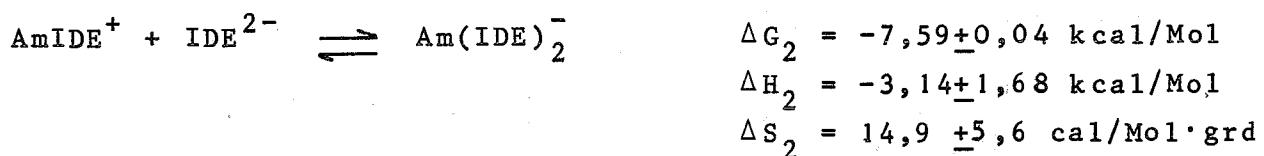
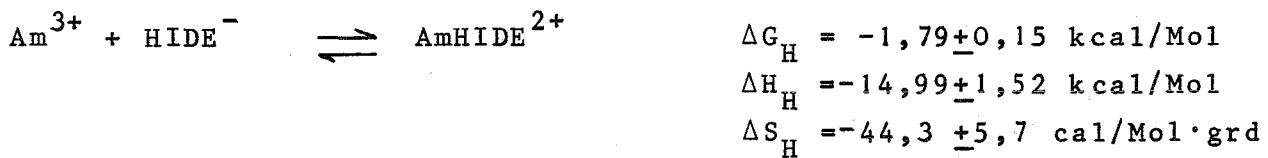
T (°C)	lg β <sub>H</sub>	lg β <sub>1</sub>	lg β <sub>2</sub>	lg β <sub>OH</sub> *
20,1	1,57±0,05	7,14±0,01	12,79±0,02	-7,91±0,06
26,0	1,21±0,06	7,09±0,01	12,64±0,01	-7,84±0,05
30,8	1,07±0,10	7,09±0,01	11,52±0,02	-7,88±0,05
39,2	0,87±0,23	7,08±0,01	11,57±0,01	-7,71±0,04

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

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  $\Delta H$  und  $\Delta S$

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

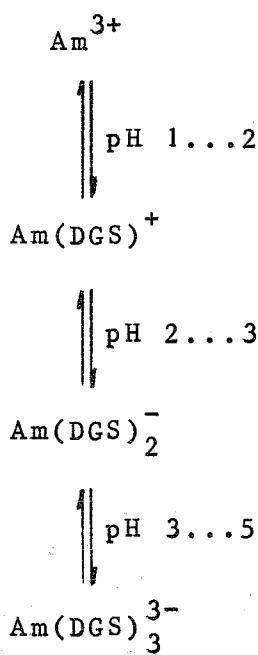


Für die Hydrolysenreaktion lässt sich kein Entropiewert angeben, da die Differenz  $\Delta H - \Delta G$  weit kleiner ist, als der Fehler der beiden Größen.

### 2.2.3. Diglykolsäurekomplexe

- Spektralphotometrische Untersuchung und Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Es wurde festgestellt, daß das Absorptionsspektrum einer Am(III)/ $H_2DGS$ -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  $H_2DGS$ -Komplexe bilden sich bei wesentlich niedrigerem pH als die  $H_2IDE$ -Komplexe. Bemerkenswert ist das Auftreten des Trisdiglykolates angesichts der Tatsache, daß eine Tris-verbindung der stärker komplexbildenden Iminodiessigsäure nicht nachgewiesen war.

Es wurden spektralphotometrische Titrationen 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.

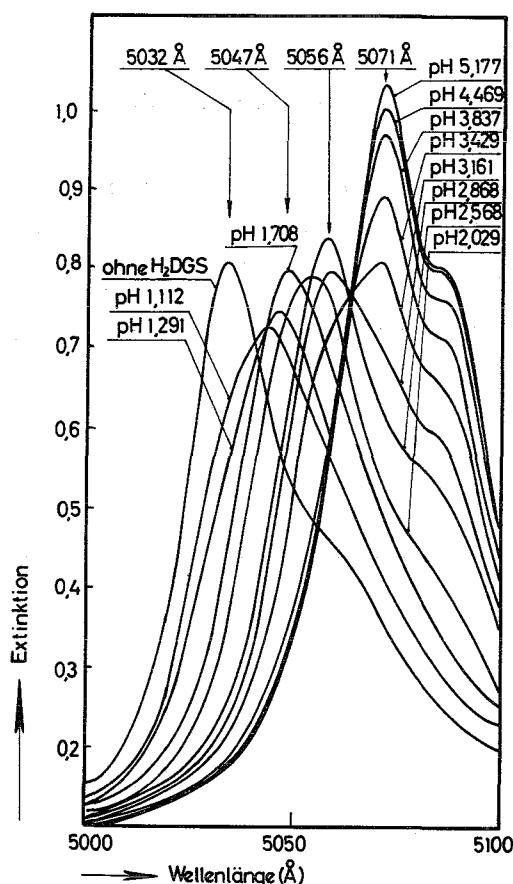


ABBILDUNG 12

Absorptionsspektren einer Lösung von Am(III) und H<sub>2</sub>DGS

Medium : 0,1m NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>

Temperatur : 25,2°C

Am(III) : 0,00174 m

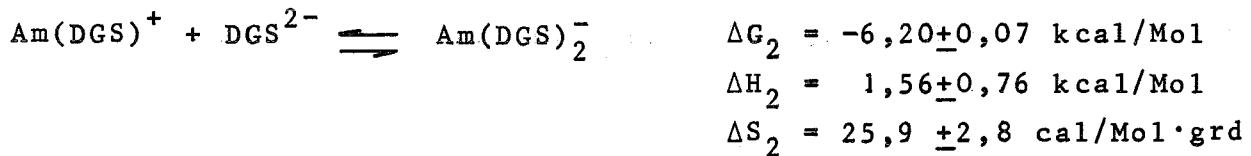
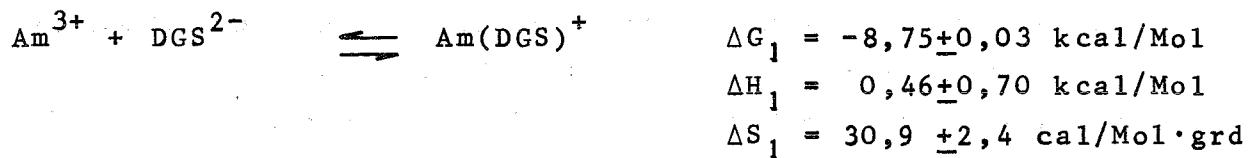
H<sub>2</sub>DGS : 0,02 m

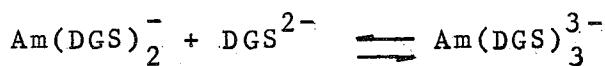
T (°C)	1g β <sub>1</sub>	1g β <sub>2</sub>	1g β <sub>3</sub>
14,5	6,45±0,02	11,06±0,03	13,96±0,04
25,2	6,47±0,01	10,96±0,03	13,83±0,03
29,6	6,38±0,01	10,95±0,02	13,87±0,03
39,1	6,55±0,02	11,16±0,02	14,08±0,03
49,1	6,45±0,02	11,16±0,05	14,12±0,05

- 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.





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

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

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

## 2.2.4. Thiodiglykolsäurekomplexe

### - Spektralphotometrische Untersuchung und Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Die Absorptionsspektren in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{TDG}$  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 Am(III), dafür ist die Halbwertsbreite der Komplexbanden größer als die der  $\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}$ -Bande. Die anderen studierten Am(III)-Komplexe haben alle einen höheren molaren Extinktionsmodul als das Am(III)-Aquokation. Die im Falle der  $\text{H}_2\text{TDG}$  beobachteten Spektren sind typisch für reine Karboxylgruppenkoordination (1). Damit ist ein Hinweis gegeben, daß das Schwefelatom nicht koordinativ gebunden ist.

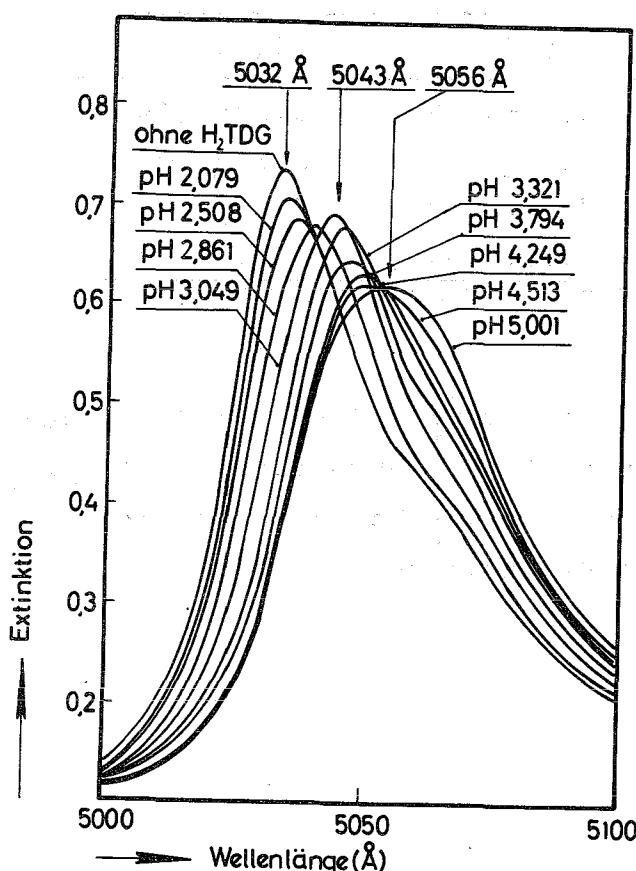


ABBILDUNG 13

Absorptionsspektren einer Lösung von Am(III) und Thiodiglykolsäure

Medium : 0,1 m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

Temperatur : 25,6 °C

Am(III) : 0,00156 m

$\text{H}_2\text{TDG}$  : 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 erhält 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  $\text{Am}(\text{III})$  und  $\text{H}_2\text{TDG}$  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  $\text{H}_2\text{TDG}$  mit  $\text{Am}(\text{III})$  wurde bei vier Temperaturen untersucht und jeweils auf der Basis des Reaktionsschemas c.) die Stabilitätskonstanten berechnet.

T (°C)	lg $\beta_H$	lg $\beta_1$	lg $\beta_2$
20,4	2,12±0,09	3,52±0,08	5,52±0,14
25,6	2,06±0,08	3,56±0,05	5,66±0,07
30,4	1,89±0,24	3,75±0,05	6,01±0,07
38,3	1,83±0,14	3,79±0,09	6,17±0,10

#### - Berechnung von $\Delta H$ und $\Delta S$

Es war nicht erforderlich zur Berechnung von  $\Delta H$  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.

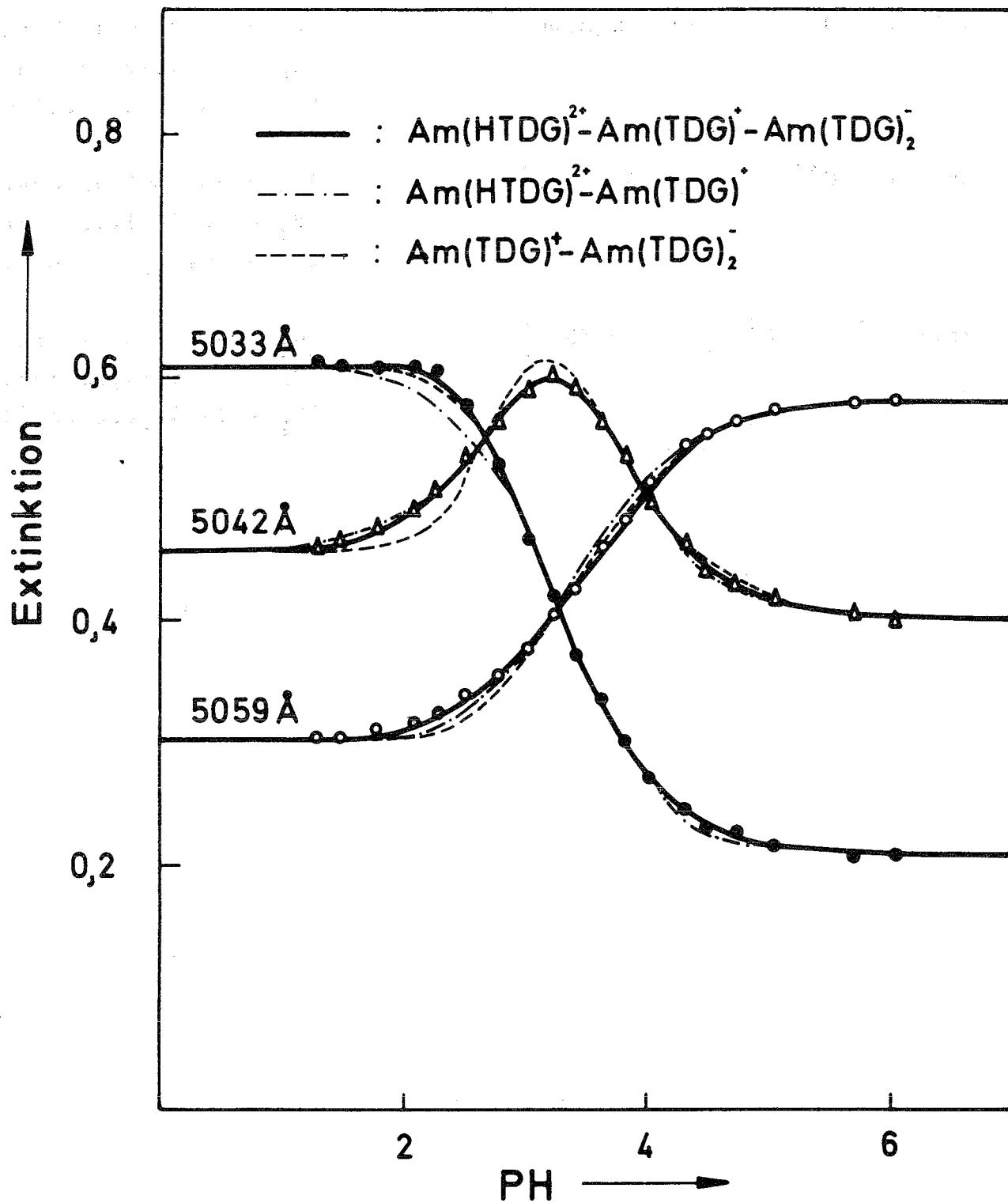
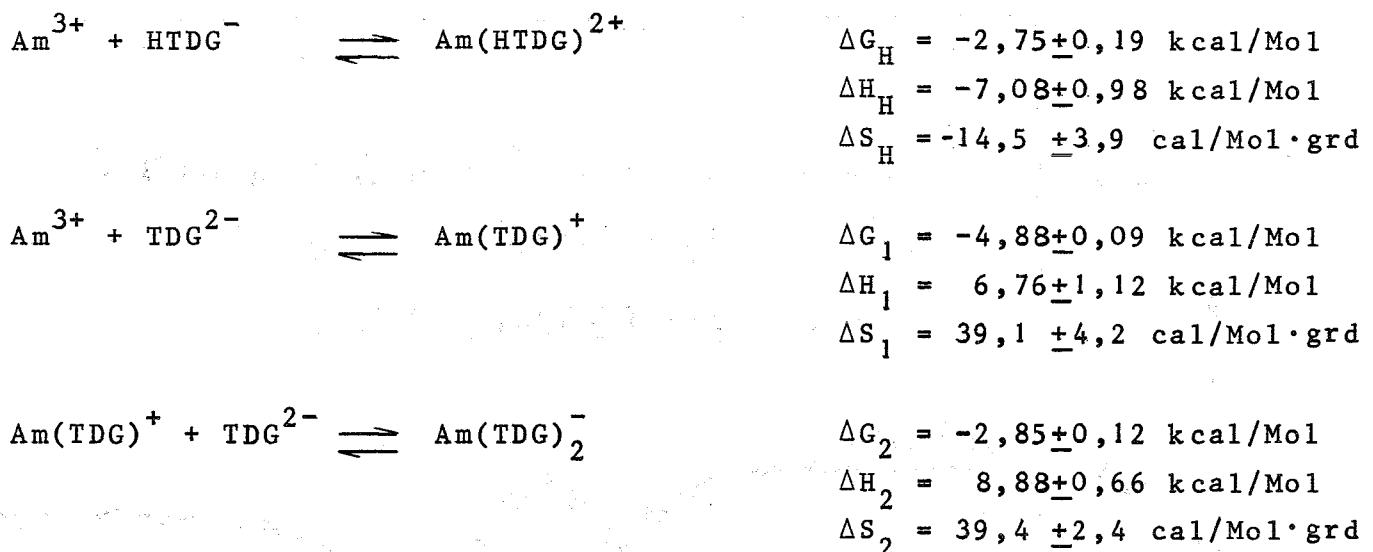


ABBILDUNG 14 Extinktionsmeßwerte und berechnete Extinktionskurven für das System  $\text{Am}(\text{III})/\text{H}_2\text{TDG}/0,1\text{m NH}_4\text{ClO}_4$   
Temperatur :  $30,4^\circ\text{C}$   
 $\text{Am}(\text{III})$  :  $0,00145 \text{ m}$   
 $\text{H}_2\text{TDG}$  :  $0,02 \text{ m}$



### 3. Diskussion

#### - Komplexbildung

$H_3NTE$  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  $H_2IDE$ , 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-nitritotriacetat 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  $H_2IDE$  und Zitronensäure (20):

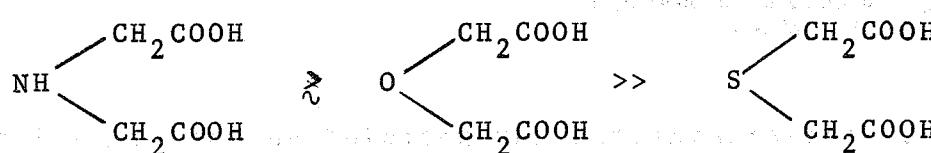
$$Am(DGS)^+ \quad -\Delta G_1 = 8,75 \text{ kcal/Mol}$$

$$Am(IDE)^+ \quad -\Delta G_1 = 9,64 \text{ kcal/Mol}$$

$$Am(ZIT)^0 \quad -\Delta G_1 = 9,44 \text{ kcal/Mol}$$

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 ( $AmC_2O_4^- \quad -\Delta G_1 = 6,73 \text{ kcal/Mol}$ ,  $AmTDG^+ \quad -\Delta G_1 = 4,88 \text{ kcal/Mol}$ ), und etwa in der Größe des  $\Delta G_1$  des  $Am(III)$ -diacetates liegen (4,45 kcal/Mol (21)). Das Schwefelatom in  $H_2TDG$  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  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Beiträge ergibt. Ein weniger ins Gewicht fallender negativer  $\Delta S$ -Beitrag röhrt 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  $\Delta S$ , es sind also Innerkomplexe.

Zwischen  $\Delta S_1$  und  $\Delta S_2$  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  $\Delta S$  gegen die Zahl der verfügbaren Donatoratome des Liganden (VDA) auf (Abbildung 15), so findet man, daß keine Proportionalität besteht, die andererseits für die  $\Delta G$  gegeben ist. Wäre die Zahl der gebundenen Donatoratome gleich oder proportional der verdrängten  $H_2O$ -Moleküle, so wäre eine Proportionalität von  $\Delta S$  und VDA zu erwarten.

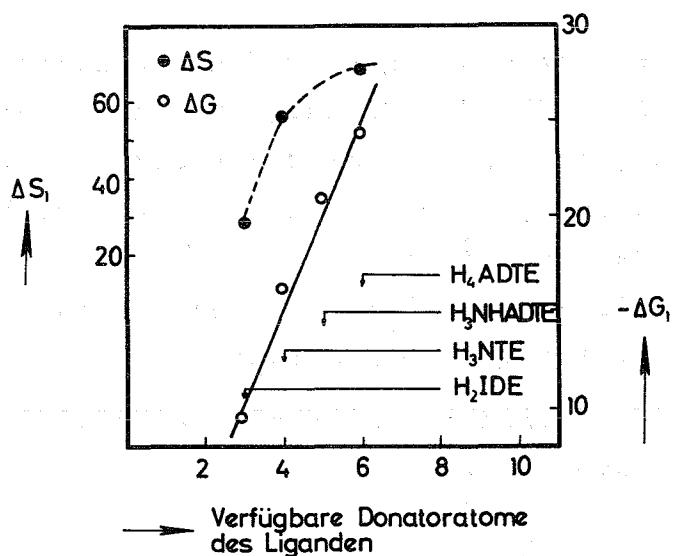


ABBILDUNG 15

Enthalpie und freie Energie von Am(III)-Aminopolykarbonaten

Aus den Stabilitätskonstanten war geschlossen worden, daß der Schwefel der Thioglykolsäure nicht koordiniert ist. Im Hinblick darauf ist es erstaunlich, daß die Am(III)-thioglykolate 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  $\Delta S$  für die Thioglykolate der Seltenen Erden größer ist als für ihre Glykolate, obwohl erstere 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  $\text{AmO}_2$  vorhanden, das mit konz. Perchlorsäure gelöst und zu einer 0,085m Stammlösung ( $\text{HClO}_4$  = 0,1m) verdünnt wurde. Die Radioindikatoren Cm-244 und Cf-252 (je ca. 3 mCi) wurden eingedampft, zur Zerstörung organischen Materials geglüht, mit  $\text{HClO}_4$  wieder gelöst und auf 0,1 m freie Säure verdünnt.

##### - Komplexbildner

Die Komplexbildner  $\text{H}_3\text{NTE}$  und  $\text{H}_2\text{IDE}$  waren p.a.-Substanzen und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.  $\text{H}_2\text{DGS}$  und  $\text{H}_2\text{TDG}$  wurden aus Wasser umkristallisiert und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

##### - Kationenaustauscher

Als Kationenaustauscher fand DOWEX50-X12, 50-100 mesh in der  $\text{NH}_4$ -Form Verwendung. Das Harz wurde durch mehrmaliges Behandeln mit konz.  $\text{HNO}_3$  gereinigt, mit Wasser säurefrei gewaschen, mit 0,1m  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung in die  $\text{NH}_4$ -Form überführt und anschließend bei  $110^\circ\text{C}$  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  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  enthielt, wurde mit konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Je 20 ml dieser Lösung wurden in ein Kunststofffläschchen (50 ml), das abgewogenes  $\text{NH}_4$ -DOWEX enthielt, gegeben und zur Gleichgewichtseinstellung in einer thermostatisierten Schüttleinrichtung 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  $\mu$ l 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  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  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 $\cdot$ ml

$V_w$  das Volumen der wäßrigen Phase in ml

$m_H$  das Harzgewicht in Gramm

#### - Spektralphotometrische Titration

Die erforderlichen Volumina frisch herstellter Am(III)-Lösung (5 ml), Ligandenlösung und 0,1m Perchlorsäure werden in einen 25 ml Meßkolben gegeben und mit 0,1m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ -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 Kuvette, nimmt das Absorptionspektrum auf und bringt dann den Kuvetteninhalt wieder in das Titriergefäß zurück.

Durch Verwendung stets derselben Pipette und Kuvette 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  $\text{HClO}_4$  gefüllte 1 cm Vergleichskuvette aus Quarz. Das Rührgefäß und der Kuvettenraum waren mit Heizmänteln umgeben, die je an einem Wasserthermostaten angeschlossen waren und so einreguliert wurden, daß die Meßlösung während des Titrerens und Messens die gleiche Temperatur hatte.

- Bestimmung der pK-Werte von  $H_2DGS$  und  $H_2TDG$

In sechs 100 ml Meßkolben wurden je 0,00100 Mol der Säure einge- wogen, 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  $NaClO_4$ -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:

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

$\bar{n}$  = mittlerer Protonierungsgrad der Säure

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

Bezeichnet man die Einwaagekonzentration der Säure mit E (Mol/1), die Einwaagekonzentration der NaOH mit B (Mol/1) und die gemessene Wasserstoffionenkonzentration mit H (Mol/1), 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	$pK_1$	$\Delta H_1$	$pK_2$	$\Delta H_2$
$H_2DGS$	17,8 °C	2,808 $\pm$ 0,012		3,959 $\pm$ 0,048	
	25,5 °C	2,814 $\pm$ 0,022		4,058 $\pm$ 0,101	
	30,3 °C	2,814 $\pm$ 0,010	-0,47 $\pm$ 0,12	4,010 $\pm$ 0,044	-2,43 $\pm$ 0,87
	33,9 °C	2,830 $\pm$ 0,012		4,078 $\pm$ 0,058	
$H_2TDG$	18,1 °C	3,050 $\pm$ 0,016		4,314 $\pm$ 0,016	
	24,7 °C	3,175 $\pm$ 0,002	-4,80 $\pm$ 0,53	4,287 $\pm$ 0,011	$\approx 0$
	30,0 °C	3,214 $\pm$ 0,003		4,338 $\pm$ 0,017	
	35,0 °C	3,252 $\pm$ 0,004		4,296 $\pm$ 0,019	

TABELLE T1 Ergebnisse der spektralphotometrischen Titrationen  
des Systems Am(III)/H<sub>3</sub>NTE bei verschiedenen Tempera-  
turen (Medium: 0,1m NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

a.) 15° C

	IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)
Am(III) : 0,00158 m	1	1.106	6.34E-01	3.69E-01	2.04E-01
H <sub>3</sub> NTE : 0,003 m	2	1.325	5.89E-01	3.96E-01	2.16E-01
λ <sub>1</sub> : 5032 Å	3	1.456	5.35E-01	4.29E-01	2.28E-01
λ <sub>2</sub> : 5054 Å	4	1.566	4.93E-01	4.60E-01	2.42E-01
λ <sub>3</sub> : 5076 Å	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 <sub>3</sub> NTE : 0,005 m	1	1.147	6.72E-01	4.03E-01	2.16E-01
λ <sub>1</sub> : 5032 Å	2	1.337	6.20E-01	4.35E-01	2.30E-01
λ <sub>2</sub> : 5054 Å	3	1.407	5.89E-01	4.52E-01	2.38E-01
λ <sub>3</sub> : 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	IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)
H <sub>3</sub> NTE : 0,005 m	1	1.104	6.15E-01	3.64E-01	1.96E-01
λ <sub>1</sub> : 5032 Å	2	1.343	5.53E-01	4.10E-01	2.14E-01
λ <sub>2</sub> : 5054 Å	3	1.503	4.72E-01	4.65E-01	2.43E-01
λ <sub>3</sub> : 5076 Å	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	IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)
H <sub>3</sub> NTE : 0,005 m	1	1.096	6.41E-01	3.81E-01	2.06E-01
λ <sub>1</sub> : 5032 Å	2	1.297	5.98E-01	4.13E-01	2.21E-01
λ <sub>2</sub> : 5054 Å	3	1.411	5.46E-01	4.50E-01	2.43E-01
λ <sub>3</sub> : 5076 Å	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.)  $40,1^{\circ}\text{C}$

Am(III) : 0,00149 m	IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)
$\text{H}_3\text{NTE}$ : 0,005 m	1	1.081	6.00E-01	3.41E-01	1.96E-01
$\lambda_1$ : 5032 Å	2	1.228	5.80E-01	3.79E-01	2.06E-01
$\lambda_2$ : 5054 Å	3	1.409	5.06E-01	4.28E-01	2.30E-01
$\lambda_3$ : 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.)  $50^{\circ}\text{C}$

Am(III) : 0,00178 m	IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)
$\text{H}_3\text{NTE}$ : 0,005 m	1	1.099	7.05E-01	4.04E-01	2.12E-01
$\lambda_1$ : 5032 Å	2	1.240	6.84E-01	4.47E-01	2.40E-01
$\lambda_2$ : 5054 Å	3	1.318	6.61E-01	4.71E-01	2.50E-01
$\lambda_3$ : 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 Titrationen  
des Systems Am(III)/H<sub>2</sub>IDE bei verschiedenen Tempera-  
turen (Medium: 0,1m NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

a.) 20,1°

Am(III) : 0,00141 m	IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)	EX(4)
H <sub>2</sub> IDE : 0,005 m	1	1.168	5.72E-01	3.17E-01	2.03E-01	9.20E-02
	2	1.481	5.71E-01	3.18E-01	2.02E-01	9.10E-02
λ <sub>1</sub> : 5032 Å	3	2.082	5.64E-01	3.17E-01	2.03E-01	9.30E-02
λ <sub>2</sub> : 5053 Å	4	2.815	5.55E-01	3.19E-01	2.07E-01	9.20E-02
λ <sub>3</sub> : 5072 Å	5	3.324	5.42E-01	3.30E-01	2.08E-01	9.70E-02
λ <sub>4</sub> : 5096 Å	6	3.611	5.34E-01	3.37E-01	2.23E-01	9.80E-02
	7	4.018	4.89E-01	3.63E-01	2.30E-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	4.13E-01
	19	7.644	4.50E-02	1.88E-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 <sub>2</sub> IDE : 0,005 m	1	1.162	6.42E-01	3.58E-01	2.26E-01	1.04E-01
	2	1.463	6.37E-01	3.52E-01	2.23E-01	1.02E-01
λ <sub>1</sub> : 5032 Å	3	1.769	6.39E-01	3.52E-01	2.24E-01	1.02E-01
λ <sub>2</sub> : 5053 Å	4	2.122	6.33E-01	3.53E-01	2.24E-01	1.03E-01
λ <sub>3</sub> : 5072 Å	5	2.488	6.29E-01	3.53E-01	2.28E-01	1.06E-01
λ <sub>4</sub> : 5096 Å	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	5.28E-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	4.60E-01	4.73E-01	3.00E-01	1.47E-01
	12	4.712	3.97E-01	5.17E-01	3.27E-01	1.57E-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	2.38E-01
	17	5.842	1.63E-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	5.06E-01	3.29E-01
	21	6.784	9.10E-02	3.37E-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.)  $30,8^{\circ}\text{C}$

Am(III) : 0,00132 m	IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)	EX(4)
$\text{H}_2\text{ IDE}$ : 0,005 m	1	1.158	5.60E-01	3.10E-01	2.06E-01	9.30E-02
	2	1.499	5.55E-01	3.08E-01	2.02E-01	9.40E-02
$\lambda_1$ : 5032 Å	3	1.991	5.55E-01	3.12E-01	2.05E-01	9.40E-02
$\lambda_2$ : 5053 Å	4	2.541	5.53E-01	3.12E-01	2.08E-01	9.70E-02
$\lambda_3$ : 5072 Å	5	3.097	5.40E-01	3.17E-01	2.11E-01	9.80E-02
$\lambda_4$ : 5096 Å	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	3.35E-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	6.23E-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.)  $39,2^{\circ}\text{C}$

Am(III) : 0,00136 m	IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)	EX(4)
$\text{H}_2\text{ IDE}$ : 0,005 m	1	1.178	5.54E-01	3.08E-01	2.00E-01	9.30E-02
	2	1.477	5.52E-01	3.08E-01	1.98E-01	9.10E-02
$\lambda_1$ : 5032 Å	3	1.852	5.52E-01	3.09E-01	2.02E-01	9.50E-02
$\lambda_2$ : 5053 Å	4	2.091	5.50E-01	3.11E-01	2.01E-01	9.40E-02
$\lambda_3$ : 5072 Å	5	2.571	5.58E-01	3.16E-01	2.09E-01	9.90E-02
$\lambda_4$ : 5096 Å	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 Titrationen des Systems Am(III)/H<sub>2</sub>DGS bei verschiedenen Temperaturen (Medium: 0,1m NH<sub>4</sub>C10<sub>4</sub>)

a.) 14,5°C

Am(III) : 0,00174 m	IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)	EX(4)
H <sub>2</sub> DGS : 0,02 m	1	1.088	5.01E-01	6.12E-01	5.00E-01	3.36E-01
λ <sub>1</sub> : 5032 Å	2	1.381	3.90E-01	6.81E-01	5.71E-01	3.70E-01
λ <sub>2</sub> : 5047 Å	3	1.649	3.05E-01	7.02E-01	6.31E-01	4.01E-01
λ <sub>3</sub> : 5055 Å	4	1.931	2.43E-01	6.70E-01	6.80E-01	4.23E-01
λ <sub>4</sub> : 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 <sub>2</sub> DGS : 0,02 m	1	1.112	5.32E-01	5.99E-01	4.82E-01	3.23E-01
λ <sub>1</sub> : 5032 Å	2	1.291	4.30E-01	6.41E-01	5.17E-01	3.48E-01
λ <sub>2</sub> : 5047 Å	3	1.409	3.90E-01	6.79E-01	5.50E-01	3.65E-01
λ <sub>3</sub> : 5055 Å	4	1.708	3.09E-01	6.99E-01	6.09E-01	3.97E-01
λ <sub>4</sub> : 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
$\lambda_1$ : 5032 Å	2	1.331	4.50E-01	6.50E-01	5.23E-01	3.54E-01
$\lambda_2$ : 5047 Å	3	1.661	3.42E-01	6.87E-01	5.89E-01	3.89E-01
$\lambda_3$ : 5055 Å	4	1.941	2.80E-01	6.57E-01	6.48E-01	4.20E-01
$\lambda_4$ : 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
$\lambda_1$ : 5032 Å	2	1.299	4.10E-01	6.19E-01	4.98E-01	3.40E-01
$\lambda_2$ : 5047 Å	3	1.517	3.38E-01	6.58E-01	5.40E-01	3.66E-01
$\lambda_3$ : 5055 Å	4	1.909	2.53E-01	6.33E-01	6.11E-01	4.01E-01
$\lambda_4$ : 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
$\lambda_1$ : 5032 Å	2	1.308	2.44E-01	3.62E-01	2.90E-01	1.98E-01
$\lambda_2$ : 5047 Å	3	1.597	1.96E-01	3.91E-01	3.21E-01	2.18E-01
$\lambda_3$ : 5055 Å	4	1.911	1.45E-01	3.75E-01	3.57E-01	2.38E-01
$\lambda_4$ : 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 Titrationen des Systems  $\text{Am(III)}/\text{H}_2\text{TDG}$  bei verschiedenen Temperaturen (Medium: 0,1m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )

a.) 20,4°C

Am(III) : 0,00172 m	IM	PH	EX(1)	EX(2)	EX(3)	EX(4)
$\text{H}_2\text{TDG}$ : 0,02 m	1	1.092	7.01E-01	5.47E-01	3.71E-01	0.0
	2	1.291	7.00E-01	5.48E-01	3.72E-01	0.0
$\lambda_1$ : 5032 Å	3	1.433	6.90E-01	5.50E-01	3.72E-01	0.0
$\lambda_2$ : 5042 Å	4	1.653	6.92E-01	5.50E-01	3.73E-01	0.0
$\lambda_3$ : 5057 Å	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)
$\text{H}_2\text{TDG}$ : 0,02 m	1	1.145	6.32E-01	4.70E-01	3.39E-01	0.0
	2	1.352	6.29E-01	4.72E-01	3.41E-01	0.0
$\lambda_1$ : 5032 Å	3	1.588	6.25E-01	4.75E-01	3.41E-01	0.0
$\lambda_2$ : 5042 Å	4	1.791	6.19E-01	4.79E-01	3.40E-01	0.0
$\lambda_3$ : 5057 Å	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	3.82E-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 <sub>2</sub> TDG : 0,02 m	1	1.291	5.11E-01	4.60E-01	3.03E-01	0.0
	2	1.473	6.08E-01	4.65E-01	3.03E-01	0.0
$\lambda_1$ : 5032 Å	3	1.769	6.06E-01	4.76E-01	3.10E-01	0.0
$\lambda_2$ : 5042 Å	4	2.083	6.07E-01	4.92E-01	3.21E-01	0.0
$\lambda_3$ : 5057 Å	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	6.02E-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 <sub>2</sub> TDG : 0,02 m	1	1.148	6.26E-01	4.69E-01	3.15E-01	0.0
	2	1.352	6.27E-01	4.69E-01	3.19E-01	0.0
$\lambda_1$ : 5032 Å	3	1.589	6.24E-01	4.78E-01	3.20E-01	0.0
$\lambda_2$ : 5042 Å	4	1.768	6.19E-01	4.79E-01	3.21E-01	0.0
$\lambda_3$ : 5057 Å	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, J.Inorg.Nucl.Chem. 33, 3077 (1971)  
D.M. Melton  
(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)

