

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

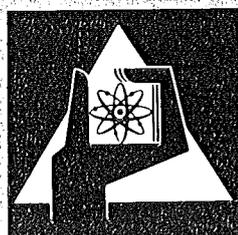
Januar 1974

KFK 1927

Institut für Radiochemie

**Untersuchungen über die Komplexbildungskinetik von
Transplutoniumelementen**

H. El-Rawi



**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

K F K 1927

Institut für Radiochemie

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KOMPLEXIERUNGSKINETIK VON
TRANSPLUTONIUMELEMENTEN⁺)

von

Harith El-R a w i

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

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

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Aufgabenstellung	1
1.2 Bisherige Kenntnis der Komplexbildungskinetik der Transuranyl(III)-Aminopolykarbonate	1
1.3 Untersuchte Verbindungen	2
1.4 Nomenklatur und Abkürzungen	3
2. Ausarbeitung des Untersuchungsverfahrens	4
2.1 Möglichkeiten und Grenzen schneller chemischer Messungen mit Transuranyl(III)	4
2.2 Die Methode des Ligandenaustausches zur Verlangsamung des Komplexbildungsvorganges ..	5
2.3 Theorie reaktionskinetischer Messungen auf Basis des Ligandenaustausches	7
2.4 Ligandenaustausch-Reaktionsmischungen für die Untersuchung der Komplexbildungskinetik von Transuranyl(III)	9
2.5 Messung des Ligandenaustausches durch Spektralphotometrie	14
2.6 Messung des Ligandenaustausches durch Ionenaustausch	18
3. Ergebnisse und Diskussion der komplexierungs- kinetischen Versuche	21
3.1 Die Reaktion von Diäthylentriaminpentaessigsäure mit Americium(III)	21
3.1.1 Die in La(III)/H ₅ DTPE auftretenden Am(III)-Komplexverbindungen	21
3.1.2 Untersuchung der Am(III)-Komplexbildungs- geschwindigkeit in La(III)/ H ₅ DTPE-Reaktionsmischungen	24
3.1.3 Untersuchung der Am(III)-Komplexbildungs- geschwindigkeit in La(III)/ H ₅ DTPE/HGLY-Reaktionsmischungen	32
3.1.4 Untersuchung des Einflusses der Glykolsäure auf die Komplexbildungs- geschwindigkeit des Am(III) in La(III)/H ₅ DTPE-Lösungen	39
3.1.5 Überlegungen zum Mechanismus der Komplexbildung des Am(III) in La(III)/ H ₅ DTPE-Reaktionsmischungen	45

	Seite
3.2 Die Reaktion von Äthylendiamintetraessigsäure und Cyclohexandiamintetraessigsäure mit Americium(III)	52
3.2.1 Untersuchung der Am(III)-Komplexierungsgeschwindigkeit in La(III)/HAC/Diaminotetrakarbonsäure-Reaktionsmischungen	52
3.2.2 Untersuchung des Einflusses der Essigsäure auf die Komplexierungsgeschwindigkeit des Am(III) in La(III)/H ₄ ADTE- bzw. La(III)/H ₄ CDTE-Lösungen .	56
3.2.3 Überlegungen zum Mechanismus der Komplexierung des Am(III) in La(III)/Diaminotetrakarbonsäure-Reaktionsmischungen	61
3.3 Die Reaktion von N-Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure mit Americium(III)	66
3.3.1 Untersuchung der Am(III)-Komplexierungsgeschwindigkeit in La(III)/H ₃ NHADTE/HAC-Reaktionsmischungen	66
3.3.2 Untersuchung des Einflusses der Essigsäure auf die Komplexierungsgeschwindigkeit des Am(III) in La(III)/H ₃ NHADTE-Lösungen	70
3.3.3 Überlegungen zum Reaktionsmechanismus der Komplexierung des Am(III) in La(III)/H ₃ NHADTE-Reaktionsmischungen .	73
3.4 Vergleichende Untersuchung der Komplexierungskinetik von Americium, Curium und Californium	75
3.4.1 Die Komplexierungsgeschwindigkeiten von Americium, Curium und Californium in La(III)/H ₅ DTPE/HAC-Reaktionsmischungen	78
3.4.2 Die Komplexierungsgeschwindigkeiten von Americium, Curium und Californium in La(III)/H ₄ ADTE/HAC-Reaktionsmischungen	80
3.4.3 Die Komplexierungsgeschwindigkeiten von Americium, Curium und Californium in La(III)/H ₃ NHADTE/HAC-Reaktionsmischungen	83

	Seite
3.5 Diskussion der kinetischen Daten	84
3.5.1 Die experimentelle Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit	84
3.5.2 Der Einfluß der Ligandenstruktur auf die Ligandenaustauschgeschwindigkeit .	87
3.5.3 Vergleich der Ligandenaustauschge- schwindigkeit von Americium, Curium und Californium	92
4. Experimentelles	94
5. Literaturverzeichnis	98

Zusammenfassung

Es wurde die Kinetik der Komplexbildung von Am, Cm und Cf durch Aminopolykarbonsäuren mit Hilfe des Ligandenaustausches zwischen M^{3+} und LaX untersucht. Die untersuchten Komplexbildner H_nX sind: Diäthylentriaminpentaessigsäure (H_5 DTPE), Äthylendiämin-tetraessigsäure (H_4 ADTE), N-Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure (H_3 NHADTE), Transdiaminocyclohexantetraessigsäure (H_4 CDTE).

Der Ligandenaustausch verläuft bei Anwesenheit eines Überschusses an LaX als Reaktion 1. Ordnung mit der totalen Geschwindigkeitskonstanten k_T . Für deren Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktanten wurde bei allen untersuchten Liganden folgende Beziehung gefunden:

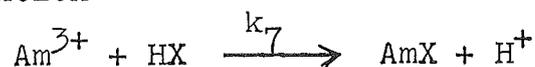
$$k_T = a \cdot [H_nX]_0 + b \cdot \frac{[H^+] \cdot [H_nX]_0}{[La(III)]_0 - [H_nX]_0}$$

Die gleiche Beziehung gilt für die Hinreaktionskonstante k_1 des Ligandenaustausches.

Die Konstanten a und b sind die partiellen Geschwindigkeitskonstanten zweier verschiedener, nebeneinander wirksamer Reaktionsmechanismen, im Fall von a der Direktreaktion von Am(III) und LaX und im Fall von b der Wasserstoffionen-katalysierten dissoziativen Reaktion $LaX \xrightarrow{(H^+)} HX \xrightarrow{(Am)} AmX$.

Die Konstanten und damit die betreffenden partiellen Komplexbildungsgeschwindigkeiten nehmen in der Reihenfolge H_5 DTPE < H_4 ADTE < H_3 NHADTE zu. H_4 CDTE reagiert besonders langsam, was einer sterischen Behinderung der Formierung des Chelatringes zugeschrieben werden muß.

Aus den Werten von b wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_7 der Bildungsreaktion



berechnet. Diese nehmen in der Reihenfolge H_5 DTPE > H_4 ADTE > H_3 NHADTE ab. Wieder fällt H_4 CDTE aus der Reihe heraus, sein k_7 ist besonders klein.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. b der drei Transurane ist bei allen Liganden Cf > Am > Cm. Es ist auffällig, daß Cm nicht die seiner Ordnungszahl entsprechende Position zwischen Am und Cf einnimmt. Abgesehen von dieser zahlenmäßig kleinen Anomalie steigt die Komplexbildungsgeschwindigkeit mit der Ordnungszahl, d.h. mit abnehmendem Ionenradius an.

Die gefundenen Werte von a und b sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

		$\lg a_4(k_T)$	$\lg b_4(k_T)$	$\lg a(k_1)$	$\lg b(k_1)$	$\lg k_7$
		l/Mol·min	l/Mol·min	l/Mol·min	l/Mol·min	l/Mol·sec
Versuche mit Americium ($\mu=1$) Hilfskomplexbildnerkonzentration Null						
H_5 DTPE	Am(III)	-0,1	5,17	0,00	5,17	11,87
H_4 ADTE	Am(III)	0,6	6,75	1,20	6,11	8,9
H_4 CDTE	Am(III)	0,72	4,33	0,25	4,20	7,09
H_3 NHADTE	Am(III)	0,9	7,50	-	7,07	8,53
Vergleichende Versuche mit Americium, Curium und Californium ($u=0,5$), 0,02m Essigsäure						
H_5 DTPE	Am(III)	(b)	4,32	(b)	4,32	
	Cm(III)	(b)	4,26	(b)	4,26	
	Cf(III)	(b)	4,56	(b)	4,56	
H_4 ADTE	Am(III)	1,1±0,1	6,23	0,70±0,04	5,91	
	Cm(III)	(b)	6,18	(b)	5,87	
	Cf(III)	(b)	6,27	(b)	6,02	
H_3 NHADTE	Am(III)	(b)	7,09	(b)	6,93	
	Cm(III)	(b)	7,06	(b)	6,92	
	Cf(III)	(b)	7,14	(b)	7,00	

(b) nicht bestimmt

1
-
A

Abstract

The kinetics of the complexing of Am, Cm and Cf by aminopoly-carbon acids were investigated by ligand exchange between the metal cation M^{3+} and the Lanthanum complexes LaX. Ligands were: Diethylenetriaminopentaacetic acid (H_5DTPE), Ethylenediaminetetraacetic acid (H_4EDTA), N-Hydroxyethyléthylenediaminetriacetic acid ($H_3NHEDTA$), Transdiaminocyclohexanetetraacetic acid (H_4DCTA).

The ligand exchange proceeds as a first order reaction in the presence of a surplus of LaX with the total rate constant k_T . The following correlation giving the dependancy of the rate constants on the concentration of the reactants, was found valid for all tested ligands.

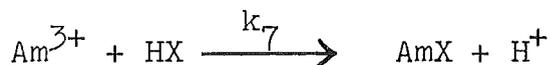
$$k_T = a \cdot [H_nX]_o + b \cdot \frac{[H^+] \cdot [H_nX]_o}{[La(III)]_o - [H_nX]_o}$$

The same correlation applies for the forward reaction constant k_1 of the ligand exchange.

The constants a and b are the partial rate constants of two different reaction mechanisms acting side by side; in the case of a, this is the direct reaction of Am(III) and LaX, and in the case of b, the hydrogen ion catalysed dissociative reaction $LaX \xrightarrow{(H^+)} HX \xrightarrow{(Am)} AmX$.

The constants and therefore the respective partial complexing rates increase in the order $H_5DTPE < H_4EDTA < H_3NHEDTA$. H_4DCTA reacts especially slowly, which must be ascribed to a steric hindrance of the formation of the chelatering.

The rate constant k_7 of the formation reaction



were calculated from the values of b. These decrease in the order $H_5DTPE > H_4EDTA > H_3NHEDTA$. Again H_4DCTA falls out of sequence; its k_7 is especially low.

The ratio of the rate constants k_1 or b of all ligands decreases in the order $Cf > Am > Cm$. It is remarkable that Cm does not have the position between Am and Cf according to its atomic number. Apart from this numerically small anomaly the complexing rate rises with the atomic number, this is with the decreasing ionic radius.

The values found for a and b are summarized in the following table.

		$\lg a_4(k_T)$	$\lg b_4(k_T)$	$\lg a(k_1)$	$\lg b(k_1)$	$\lg k_7$
		l/Mol·min	l/Mol·min	l/Mol·min	l/Mol·min	l/Mol·sec
Experiments with Americium ($\nu=1$) Auxiliary Ligands concentration zero						
H_5 DTPE	Am(III)	-0,1	5,17	0,00	5,17	11,87
H_4 EDTA	Am(III)	0,6	6,75	1,20	6,11	8,9
H_4 CDTA	Am(III)	0,72	4,33	0,25	4,20	7,09
H_3 NHEDTA	Am(III)	0,9	7,50	-	7,07	8,53
Comparative Experiments with Americium, Curium and Californium ($\nu=0,5$), 0,02m Acetic acid						
H_5 DTPE	Am(III)	(b)	4,32	(b)	4,32	
	Cm(III)	(b)	4,26	(b)	4,26	
	Cf(III)	(b)	4,56	(b)	4,56	
H_4 EDTA	Am(III)	$1,1 \pm 0,1$	6,23	$0,70 \pm 0,04$	5,91	
	Cm(III)	(b)	6,18	(b)	5,87	
	Cf(III)	(b)	6,27	(b)	6,02	
H_3 NHEDTA	Am(III)	(b)	7,09	(b)	6,93	
	Cm(III)	(b)	7,06	(b)	6,92	
	Cf(III)	(b)	7,14	(b)	7,00	

(b) not determined

1. Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen zur Chemie der dreiwertigen Transurane ergibt sich ein Bild von den Eigenschaften der Komplexe mit Aminopolykarbonsäuren (1), dessen wesentliche Aussagen sind, daß die Stabilitätskonstante der Actiniden(III)-Aminopolykarbonate proportional der Zahl der vom Liganden an das Zentralion zur Bindung gebrachten Donoratome ist und mit abnehmendem Ionenradius größer wird. Es ist noch offen, ob analoge einfache Beziehungen auch für andere Komplexcharakteristika gelten.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Komplexierungskinetik einiger Transuran(III)-Aminopolykarbonate aufzuklären und festzustellen, welcher Zusammenhang mit der Komplexkonstitution bzw. Komplexstabilität besteht.

Dazu wurden Geschwindigkeitskonstanten bestimmt und zum einen bei demselben Transuranelement für verschiedene Komplexbildner und zum anderen bei demselben Liganden für verschiedene Transuranelemente verglichen. Derartige Untersuchungen gibt es bisher mit Transuranen nicht. Bei den im chemischen Verhalten nahe verwandten Lanthaniden ist dagegen insbesondere der Zusammenhang zwischen Komplexierungskinetik und Ionenradius mehrfach untersucht worden (2-7).

1.2 Bisherige Kenntnis der Komplexierungskinetik der Transuran(III)-Aminopolykarbonate

Die einzige Angabe über die Kinetik in dieser Verbindungs-klasse betrifft Am(III)-äthylendiamintetraacetat (3,20). Es wurde festgestellt, daß die Reaktion



über eine Protonierungszwischenstufe verläuft:



Ein analoger Mechanismus gilt, wenn La(III) anstelle von Eu(III) eingesetzt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit gehört der Gleichung:

$$\frac{d[\text{AmDTPE}^-]}{dt} = k_+ \frac{[\text{MADTE}^-] \cdot [\text{Am}^{3+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{M}^{3+}]}$$

$$k_{\text{M=Eu}} = 1,7 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$$

$$k_{\text{M=La}} = 6,1 \cdot 10^5 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$$

Die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten wurden bei 25°C und $\mu=0,5$ (NaClO_4) in Gegenwart von 0,02m Na-Acetat bestimmt.

1.3 Untersuchte Verbindungen

Es wurde die Komplexbildungskinetik der dreiwertigen Ionen der Elemente

Americium

Curium

Californium

mit den Aminopolykarbonsäuren

N-Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure

Äthylendiamintetraessigsäure

Trans-Cyclohexandiamintetraessigsäure

Diäthylentriaminpentaessigsäure

untersucht. Damit wird der Bereich von 5 bis 8 verfügbaren Koordinationsstellen der Liganden überstrichen. In Cyclohexandiamintetraessigsäure ist ein Ligand einbezogen, mit dem der Einfluß einer sterischen Behinderung der Komplexbildungsreaktion durch die räumliche Anordnung der Donatoratome untersucht werden sollte.

1.4 Nomenklatur und Abkürzungen

Komplexierungsreaktion	: der Vorgang der Bildung eines Komplexes
Ligandenaustausch	: bleibender Austausch eines Komplexliganden von einem Kation M_1 an ein zugesetztes Kation M_2
Reaktionspfad	: eine bestimmte Folge von chemischen Reaktionen, die vom Komplex M_1X zum Komplex M_2X führt
pCH	: negativer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration ($= -\lg H^+$)
k_T	: totale Geschwindigkeitskonstante einer Komplexierungsreaktion für den Fall, daß das Zeitgesetz durch Konstanthalten der Reaktantenkonzentrationen von 1. Ordnung ist. Die Dimension ist 1/min
k_+	: Geschwindigkeitskonstante einer Komplexierungsreaktion
k_-	: Geschwindigkeitskonstante einer Komplexdissoziation
K	: Gleichgewichtskonstante einer Reaktion
K_D	: Dissoziationskonstante einer Säure
β	: Komplexstabilitätskonstante
\bar{n}	: Bjerrumsche Bildungsfunktion
H_3 NHADTE	: N-Hydroxyäthylen-äthylendiamin-N,N',N'-triessigsäure $C_{10}H_{16}O_7N_2$
H_4 ADTE	: Äthylendiamin-N,N,N,N-tetraessigsäure $C_{10}H_{16}O_8N_2$
H_4 CDTE	: Trans-Cyclohexandiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure $C_{14}H_{18}O_8N_2$
H_5 DTPE	: Diäthylentriamin-N,N,N',N'',N''-pentaessigsäure $C_{14}H_{19}O_{10}N_3$
X	: Ligandenanion
M	: Metallkation
$[X]_0$: Einwaagekonzentration
$[X]$: Gleichgewichtskonzentration
$[X]_t$: Konzentration zur Zeit t
ϵ	: molarer Extinktionsmodul
H_nX	: Aminopolykarbonsäure

2. Ausarbeitung des Untersuchungsverfahrens

2.1 Möglichkeiten und Grenzen schneller chemischer Messungen mit Transplutonen

Eine reaktionskinetische Untersuchung erfordert im Prinzip die Messung der Konzentration von mindestens einem der Reaktionspartner mit einer zeitlichen Auflösung, entsprechend der Bedingung: Reaktionshalbwertszeit $>$ Zeitbedarf für eine Einzelmessung.

Für diese Arbeit waren folgende, die Meßmethodik bestimmende Umstände vorgegeben:

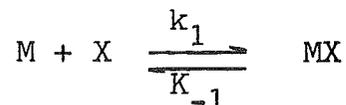
- 1.) Curium und Californium waren nur in Indikator-mengen verfügbar, die Konzentrationsbestimmung konnte also nur über ihre Radioaktivität erfolgen. Die verschiedenen Species (hydratisierte bzw. komplexierte Kationen) lassen sich dann nicht nebeneinander messen, sondern müssen vorher voneinander getrennt werden.
- 2.) Americium ist in Grammengen verfügbar und eine Nebeneinandermessung der Aquo- und der Komplexform durch Spektralphotometrie ist möglich.
- 3.) An apparativen Einrichtungen waren Strahlungsmeßgeräte, EMK-Meßeinrichtungen und Spektralphotometer verfügbar. Die konstruktiv bedingte Mindestmeßzeit liegt im Bereich von einigen Sekunden.
- 4.) Die Komplexbildung zwischen Transuran(III)-kationen und Aminopolykarbonsäuren gehört zu den schnellen Reaktionen mit Halbwertszeiten weit unter einer Sekunde.

Die Vorbedingung 1 schließt alle schnellen Untersuchungsmethoden (Strömungsverfahren, Relaxationsmethoden, Ultraschallabsorption) für Curium und Californium aus, da eine chemische Trennung von Komplexen und nicht komplexierten Kationen im Indikatormaßstab nicht in Millisekunden möglich ist. Für Americium gilt nach Vorbedingung 2 und 3 dasselbe. In diesem Fall handelt es sich jedoch um eine apparativ bedingte Grenze, mit einem schnellen Spektralphotometer könnte man Meßzeiten von ≤ 1 msec erreichen (4).

Die Vorbedingungen haben die Konsequenz, daß die direkte Untersuchung der Komplexbildungskinetik von Am, Cm und Cf durch Zusammengeben von Kation und Ligand nicht auszuführen war (und ist). Als Ausweg blieb die Einstellung chemischer Bedingungen, unter welchen die Komplexbildung stark verlangsamt ist.

2.2 Die Methode des Ligandenaustausches zur Verlangsamung des Komplexbildungsvorganges

Bei der Bildung eines Komplexes nach der Reaktionsgleichung



M : Kation

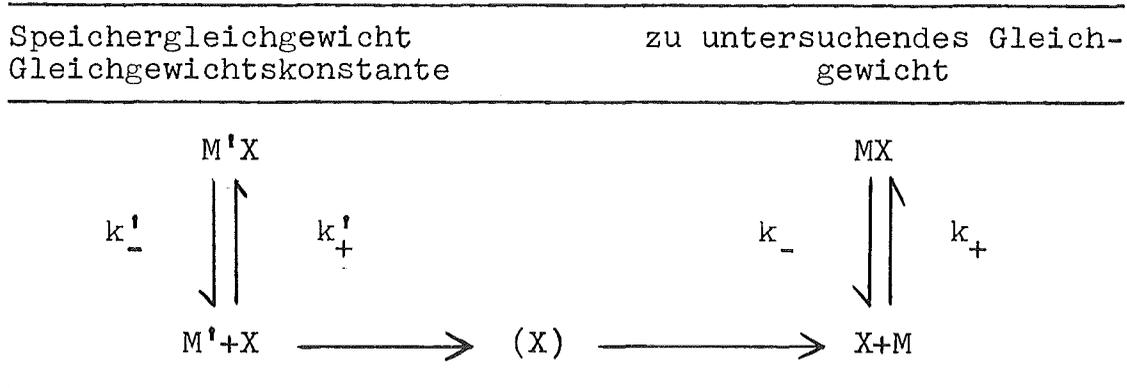
X : Ligand

wird die Hinreaktion, wenn in dem System keine anderen mit einem der Komponenten reagierenden Stoffe vorkommen, allgemein durch ein Zeitgesetz der folgenden Form beschrieben:

$$d[MX]/dt = k_1 \cdot [M]^p \cdot [X]^q \cdot [MX]^r$$

Hierbei geben die Exponenten die Reaktionsordnung in Bezug auf die betreffende Komponente an. Demnach kann man die Reaktion beliebig verlangsamen, indem man die Konzentrationen von M oder/und X entsprechend klein hält. Die Konzentration von M ist jedoch in der Regel durch die analytischen Erfordernisse in bestimmten Grenzen fixiert. Macht man aber $[X]$ sehr klein, indem man wenig Komplexbildner zugibt, so wird das für die Möglichkeit der kinetischen Untersuchung kein großer Vorteil sein, da dann auch der erzielbare Umsatz und damit die Genauigkeit klein ist. Die Schwierigkeit läßt sich überwinden, indem man den Komplexbildner in gebundener Form zugibt, die mit einer kleinen Konzentration der freien Form im Gleichgewicht steht und nach Maßgabe des Verbrauches nachgeliefert wird. Als "Speicher-Form" kann der Komplex mit einem anderen Metall M' dienen. Voraussetzung ist, daß die direkte Reaktion

von $M'X$ mit M nicht zu schnell verläuft. Die ablaufenden Reaktion sind in folgender Skizze dargestellt:



Die geschwindigkeitsbestimmende Konzentration $[X]_t$ ist durch die Gleichgewichtskonstante des Speichergleichgewichtes und das Verhältnis der Einwaagen $[M']_0 : [X]_0$ gegeben, das man so wählen kann, daß $[X]_t$ beliebig klein ist. Man kann den Speicher $M'X$ so groß machen, daß ein weitgehender Umsatz von M möglich ist. Wenn $[M'X]_0$ viel größer als die Einwaage des zu untersuchenden Kations M_0 ist, bleibt die Konzentration von $[X]_t$ im Laufe des Versuchs praktisch konstant und das Zeitgesetz ist entsprechend vereinfacht.

Bei dieser Methode findet ein Austausch des Komplexbildners zwischen zwei Metallkationen statt; sie wird daher nach Margerum (6) als Ligandenaustauschmethode bezeichnet. Sie wurde wahrscheinlich erstmals in dem Spezialfall des Isotopenaustausches mit Radioindikatoren für kinetische Messungen angewandt. Dabei verfolgt man den Austausch der Liganden zwischen einem Radioisotop und einem stabilen Isotop des komplexbildenden Elements. Diesen Fall bezeichnen Betts et al. (8) als "self exchange". Den Austausch zwischen zwei verschiedenen Elementen nennen diese Autoren "cross exchange".

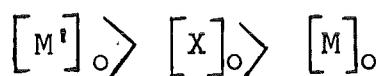
Das die Speicherform bildende Kation wird im folgenden als Bremskation bezeichnet, da erst durch seine Anwesenheit die Komplexierung verlangsamt wird.

Die praktische Ausführung besteht darin, eine Reaktionsmischung mit Bremskation und Komplexbildner im erforderlichen Konzentrationsverhältnis herzustellen, die Gleichgewichtseinstellung abzuwarten, dann eine kleine Menge des zu untersuchenden Metallions M zuzugeben und von da ab die Konzentration von M oder MX als Funktion der Zeit zu messen. Man entnimmt entweder Proben und arbeitet diese (schnell) chemisch auf oder mißt direkt "zerstörungsfrei" in der Reaktionsmischung.

Der Ligandenaustausch im "cross exchange" wurde als experimentelles Verfahren für diese Arbeit ausgewählt. Im folgenden wird im einzelnen über die allgemeine Theorie, die Suche nach einem geeigneten Bremskation und über die eingesetzten Meßmethoden berichtet.

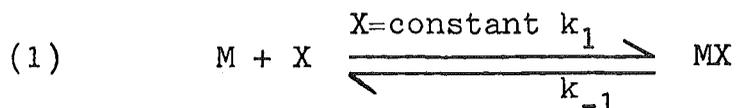
2.3 Theorie der reaktionskinetischen Messung auf Basis des Ligandenaustausches

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist unter den Bedingungen des Ligandenaustausches dann vereinfacht, wenn das Bremskation und der Komplexbildner im Überschuß gegenüber dem zu untersuchenden Kation vorliegen.



Dann ändern sich während des Reaktionsablaufs die Konzentrationen von M', M'X sowie X kaum und können als konstante Faktoren in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen werden.

Die Nettoreaktion der Komplexierung kann somit wie folgt angeschrieben werden:



Weiterhin geht man zunächst von der Annahme aus, daß Hinreaktion und Rückreaktion Zeitgesetzen erster Ordnung in Bezug auf die Ausgangs- bzw. Endverbindung gehorchen.

Dann muß, wie die nachstehende Ableitung zeigt, eine aus den ermittelten Konzentrationen $[M]$ und $[MX]$ zu berechnende "Konzentrationsfunktion" eine lineare Funktion der Zeit sein. Durch Verifizieren dieser Linearität wird die angenommene Reaktionsordnung bestätigt. Diese Kontrolle ist der erste Schritt der Auswertung und in jedem Fall erforderlich. Als mittelbares Versuchsergebnis erhält man die totale Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung " k_T ".

Die zeitliche Veränderung der Konzentration $[MX]_t$ bei einer zu einem meßbaren Gleichgewicht führenden Reaktion gehorcht der Beziehung:

$$(1,1) \quad d[MX]_t/dt = k_1 \cdot [M]_t - k_{-1} \cdot [MX]_t$$

Nach (1,1) führt das unter Einführen der Gleichgewichtskonzentration $[MX]_\infty$ und bei der Anfangskonzentration $[MX]_0 = 0$ zu dem integralen Zeitgesetz:

$$(1,2) \quad \ln \frac{[MX]_\infty}{[MX]_\infty - [MX]_t} = k_T \cdot t$$

$$(1,3) \quad \frac{[MX]_\infty}{[MX]_\infty - [MX]_t} = f_c$$

Die totale Geschwindigkeitskonstante k_T hat die Dimension 1/Zeiteinheit. Man erhält sie als Steigung der Geraden, die beim Auftragen von Konzentrationsfunktion f_c gegen die Zeit im halblogarithmischen Koordinationssystem entsteht. Sie ist gleich der Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.

$$(1,4) \quad k_T = k_1 + k_{-1}$$

Durch Einführen der Gleichgewichtsbedingung

$$d[MX]/dt = 0 \rightarrow k_1 [M]_\infty = k_{-1} \cdot [MX]_\infty$$

erhält man für die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[MX]_\infty}{[M]_\infty}$$

$$k_1 = k_T \frac{[MX]_{\infty}}{[M]_0}$$
$$k_{-1} = k_T \frac{[M]_{\infty}}{[M]_0}$$

2.4 Ligandenaustausch-Reaktionsmischungen für die Untersuchung der Komplexierungskinetik von Transplutonen

Günstige Verhältnisse für den "cross exchange" sind zu erwarten, wenn die Stabilitätskonstanten des Komplexes des Bremskations (β) kleiner als die des zu untersuchenden Kations (β') ist. Der Unterschied soll jedoch nicht mehrere Zehnerpotenzen ausmachen.

Margerum (8,17) fand, daß der Umsatz von Cu^{2+} mit NiADTE^{2-} bei 1 mMol/L der Reaktanten mehrere Stunden benötigt ($\beta:\beta' = 1:3$). Noch langsamer verläuft der Umsatz von Zn^{2+} mit NiADTE^{2-} ($\beta:\beta' \approx 1:1$). Isotopenaustauschmessungen bei InADTE^- , GaADTE^- (9) und LnADTE^- ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Co}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) ergaben Halbwertszeiten von Stunden (2,10). Bei "cross exchange"-Messungen im System $\text{LaADTE}^-/\text{Nd}^{3+}$ mit $\beta:\beta' = 1:20$ wurden Halbwertszeiten von 5 bis 10 Minuten gemessen (2).

Zur Auswahl eines geeigneten Bremskations für die Am(III)-Komplexierung wurde die Reaktion mit Diäthylentriamin-pentaessigsäure in verschiedenen zusammengesetzten Reaktionsmischungen untersucht. Dazu wurde die Abnahme der Konzentration des unkomplexen $\text{Am(III)} \cdot \text{aq}$ durch kontinuierliches Messen der Lichtabsorption bei 503,1 nm, dem Absorptionsmaximum des $\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}$, verfolgt. Versuche ohne Speicherkation ergaben erwartungsgemäß, daß bei allen in Aussicht genommenen Komplexbildnern die Komplexierungsgeschwindigkeit bei Abwesenheit eines Bremskations unterhalb der zeitlichen Erfassungsgrenze (≥ 10 sec) ist.

Die Arbeitsbedingungen für alle Messungen waren $26,0^\circ\text{C}$ und Ionenstärke 1 (eingestellt mit NH_4ClO_4). Vorversuche zeigten, daß geeignete Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten werden mit Lösungen, die $\approx 0,05$ m an Bremskation und $\approx 0,01$ m an H_5DTPE sind, wenn die Am-Konzentration $\approx 0,002$ m ist.

- Zink als Bremskation

Farblosigkeit und geringe Hydrolysenneigung des Zinks bilden erfolgversprechende Voraussetzungen für die Verwendung desselben als Bremskation. Wie Abbildung 1 zeigt, ist die Komplexierung des Am(III) in Reaktionsmischungen mit $\text{Zn}:\text{H}_5\text{DTPE}:\text{Am} = 20:5:1$ so verlangsamt, daß die Gleichgewichtseinstellung an der zeitlichen Abnahme der Extinktion bei 503,1 nm gut verfolgt werden kann. (Bei dieser Wellenlänge absorbiert $\text{Am}^{3+}\cdot\text{aq}$ stark und $\text{AmDTPE}^{2-}\cdot\text{aq}$ nur schwach). Die Zeit für die Komplexierung von 50% des zugegebenen Americiums ($t_{50\%}$) beträgt im Bereich pCH 5-6 einige hundert Sekunden, das ist ausreichend, um mehr als die Hälfte des Reaktionsablaufes zu erfassen. Bei pCH 3,18 wird dagegen durch die Totzeit des Meßverfahrens von ca. 100 sec nur der allerletzte Abschnitt des Reaktionsablaufes erfaßt, zu wenig, um die Geschwindigkeitskonstante ermitteln zu können.

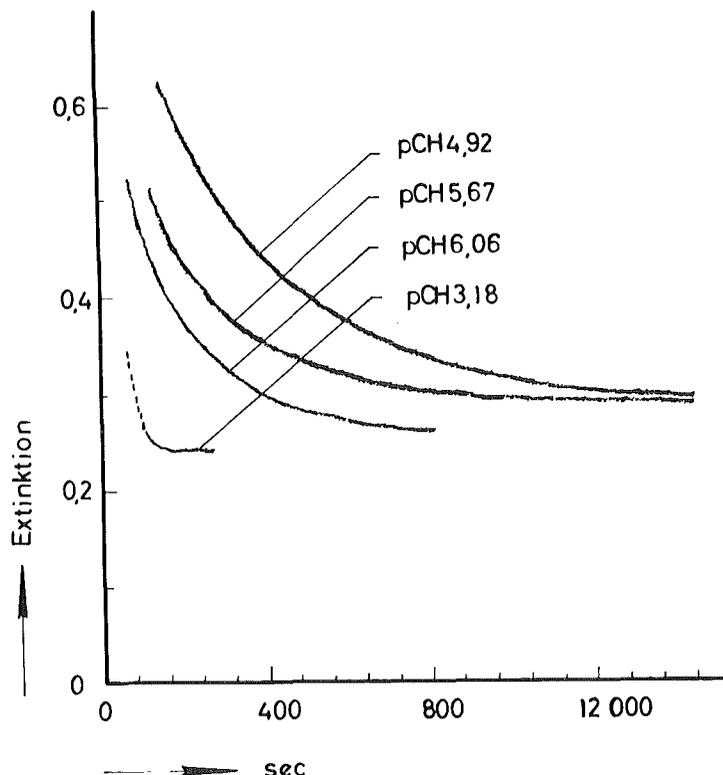


ABBILDUNG 1 Komplexierung von Am(III) in $\text{Zn}(\text{II})/\text{H}_5\text{DTPE}$ -Reaktionsmischungen gemessen an der Extinktion bei 503,1 nm

ZnCl_2 : 0,08 Mol/l
 H_5DTPE : 0,005 Mol/l
Am(III) : 0,00174 Mol/l

Das Absorptionsspektrum in dem für die Erkennung von Am-Species interessanten Wellenlängenbereich nach Einstellung des Gleichgewichtes zeigt am Auftreten eines Absorptionsmaximums bei 508,1 nm, daß der Komplex $\text{AmDTPE}^{2-} \cdot \text{aq}$ entstand (s. Teil 3). Mischkomplexe, die gleichzeitig Zn und Am enthalten, entstehen nicht. Das Am ist nach Erreichen des Gleichgewichtes in der Reaktionsmischung nicht vollständig umgesetzt; die Berechnung aus den Extinktionen bei 503,1 nm und 508,1 nm ergibt einen Komplexierungsgrad von ca. 65%. Die nach Gleichung 1,2 berechneten totalen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind:

No.	1	2	3
pCH	4,92	5,67	6,06
k_T (1/min)	$0,167 \pm 0,001$	$0,240 \pm 0,007$	$0,331 \pm 0,003$
Am-Umsatz %	68,9	65,6	65,2
Zn: 0,08m; H_5DTPE : 0,005m; Am: 0,00174m; u=1 NaClO_4 T = 26,0°C			

- Cadmium als Bremskation

Ein Versuch mit einem Ansatz, bei dem Zink im Reaktionsansatz durch Cadmium ersetzt war, ergab:

No.	4
pCH	5,53
k_T	$0,341 \pm 0,005$ (min^{-1})
Am-Umsatz	87,4%

Cadmium unterscheidet sich demnach in seinen Bremseigenschaften nicht wesentlich von Zink.

- Blei als Bremskation

Aus Reaktionsmischungen mit $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und H_5DTPE (1:0,8) fällt ab pCH 2 ein Niederschlag aus. Blei ist daher nicht als Bremskation geeignet. Auch In und Sc sind bei pCH 3 bzw. 4 ausgefallen und mußten daher von der Anwendung als Bremskation ausgeschlossen werden.

- Lanthan als Bremskation

In Reaktionsmischungen mit Lanthan ist wie Abbildung 2 zeigt, bei einem Konzentrationsverhältnis von $\text{La}:\text{H}_5\text{DTPE}:\text{Am} = 80:5:2$ die Komplexierungsgeschwindigkeit ebenfalls sehr verlangsamt.

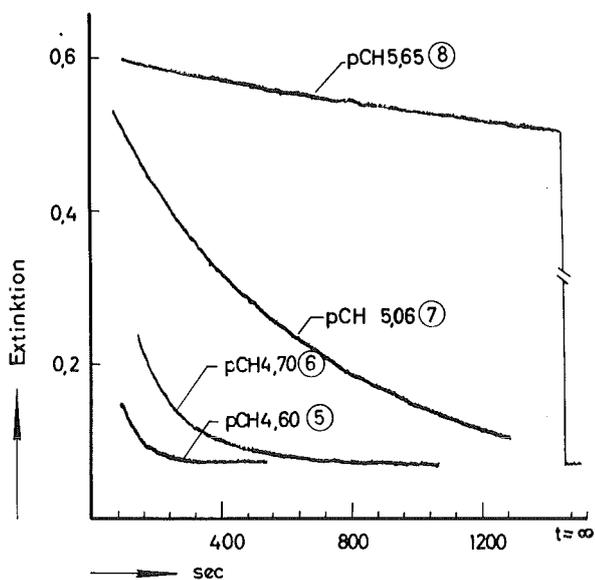


ABBILDUNG 2

Komplexierung von $\text{Am}(\text{III})$ in $\text{La}(\text{III})/\text{H}_5\text{DTPE}$ -Reaktionsmischungen gemessen an der Extinktion bei 503,1 nm

$\text{La}(\text{III})$:	0,08	Mol/l
H_5DTPE	:	0,005	Mol/l
$\text{Am}(\text{III})$:	0,0018	Mol/l

Man erreicht im Extremfall ein $t_{50\%}$ von vielen Stunden, damit ist die Möglichkeit zu sehr genauen Messungen gegeben. Der Anwendungsbereich erstreckt sich bis zu etwa pCH 6 oberhalb dieses Wertes fällt La -Hydroxid aus.

Das Absorptionsspektrum nach Gleichgewichtseinstellung zeigt, daß hier die Komplexierung weitgehend vollständig ist ($\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}:\text{AmDTPE}^{2-} \cdot \text{aq} = 1:33$). Dieser Umstand scheint zunächst für die Eignung einer Reaktionsmischung keine besondere Bedeutung zu haben, partielle Komplexierung im Gleichgewicht ist jedoch tatsächlich günstig, da man dann nicht nur k_T , sondern auch k_{+1} und k_{-1} berechnen

kann. Die Kenntnis dieser Größen ist für die Auswertung der Kinetikdaten vorteilhaft. Bei einem hohen Umsatz (95%) läßt sich aber $[Am^{3+} \cdot aq]$ nur sehr ungenau messen, mit der Folge, daß auch die Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückextraktion nur ungenau ermittelt werden können. Die aus den Meßwerten berechneten totalen Geschwindigkeitskonstanten sind:

No.	pCH	k_T (1/min)	$[Am]_0$	Am-Umsatz %
5	4,60	$0,54 \pm 0,06$	0,00181m	97
6	4,70	$0,374 \pm 0,008$	0,00188m	97
7 ⁺)	5,06	$0,0874 \pm 0,0007$	0,00175m	96,5
8	5,65	$0,0488 \pm 0,00009$	0,00181m	96,5

La: 0,08m; H_5 DTPE: 0,005m $\mu=1$ NaClO₄, 26,0°C
 +) NaClO₄

- Yttrium als Bremskation

Die Komplexierung von Americium verläuft in Reaktionsmischungen mit Yttrium langsamer als in solchen mit Lanthan. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind:

No.	pCH	k_T (1/min)	Am-Umsatz %
9	3,83	$0,560 \pm 0,04$	39,2
10	4,50	$0,051 \pm 0,001$	36,0
11	5,35	$0,00265 \pm 0,00021$	36,8

Y: 0,08m; H_5 DTPE: 0,005m; Am: 0,00157m $\mu=1$ NH₄ClO₄
 T = 26,0°C

- Vergleich der verschiedenen Bremskationen

Cadmium, Zink, Lanthan und Yttrium bewirken eine in dieser Reihenfolge zunehmende Bremsung der Komplexierung des Americiums. Die Verlangsamung reicht aus, daß reaktionskinetische Messungen möglich sind. Von den chemischen Eigenschaften her gesehen, haben Zink und Cadmium den Vorteil mit Ammoniak keine Hydroxidniederschläge zu geben. Lanthan und Yttrium fallen dagegen leicht aus, wenn man bei der Zugabe von Base (NaOH oder NH_4OH) zwecks pCH-Einstellung nicht sehr vorsichtig vorgeht.

Die Erfahrung erwies, daß die Anwendung von NH_4ClO_4 für die Einstellung der Ionenstärke und entsprechend von NH_4OH zur Einstellung des pCH deutliche Vorteile gegenüber NaClO_4 bzw. NaOH hat. Mit NaOH tritt sehr leicht ein lokaler Niederschlag an der Eintropfstelle auf, der nur schwer wieder in Lösung geht. Dagegen war es mit NH_4OH bedeutend einfacher diese Ausfällung zu vermeiden.

In dieser Arbeit wird als Bremskation Lanthan verwendet. Die dazu führende Überlegung war, daß Lanthan den zu untersuchenden Transplutonen chemisch sehr ähnlich ist, und man hoffen konnte, daß dadurch die Verhältnisse einfacher sind und sich die Messungen leichter interpretieren lassen.

2.5 Messung des Ligandenaustausches durch
Spektralphotometrie

- Monochromatische Messung

Das in 2.4 angewandte Verfahren, den Komplexierungsvorgang durch Messen der Extinktion bei einer Wellenlänge zu verfolgen, soll im folgenden als "monochromatische Messung" ("mono") bezeichnet werden. Damit erreicht man beim Cary 14 eine zeitliche Auflösung entsprechend der Einstellgeschwindigkeit der Kompensationsbrücke von ca. 1 sec. Man kann das jedoch mit Americium nicht voll ausnutzen, da durch die Verhältnisse in den Hand-

schuhkästen bei manuellen Arbeiten die erste Messung erst ca. 100 sec nach dem Mischen beginnen kann. Es lassen sich also Vorgänge mit $t_{50\%} \geq 1$ min untersuchen. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, daß die Messung bei nur einer Wellenlänge nicht ausreicht, um die Vorgänge während des Reaktionsablaufes aufzuklären. Man kann so ja nur die Bildung des Endproduktes oder des Anfangsproduktes direkt verfolgen, intermediär gebildete Species jedoch nicht direkt erkennen.

- Spektrale Messung

Um die Anwesenheit mehrerer Komplexspecies zu erkennen, und deren Konzentration zu berechnen, ist es erforderlich, für jeden Meßpunkt ein Spektrum im Bereich 500 bis 520 nm aufzunehmen. Das wird im folgenden als spektrale Messung (= "spektral") bezeichnet.

Die erreichbare zeitliche Auflösung ist bei spektraler Messung nicht mehr durch die Signalbildungsgeschwindigkeit des Spektralphotometers, sondern durch die zulässige Registriergeschwindigkeit des Schreibers begrenzt. Um diese zu ermitteln, wurde eine Am^{3+} -aq-Lösung mit verschiedenem Vorschub der Wellenlängeneinstellung gemessen. Wie die in Abbildung 3 dargestellten Resultate lehren, darf der Vorschub höchstens 0,25 nm/sec, um eine richtige Aufzeichnung des sehr schmalen Absorptionspeaks (Halbwertsbreite 2,7nm) zu erhalten. Für ein Spektrum von 500-520 nm beträgt daher die Mindestregistrierzeit 80 sec. Die meisten Messungen dieser Arbeit wurden mit 0,125 nm/sec ausgeführt, d.h. mit drei Minuten je Spektrum.

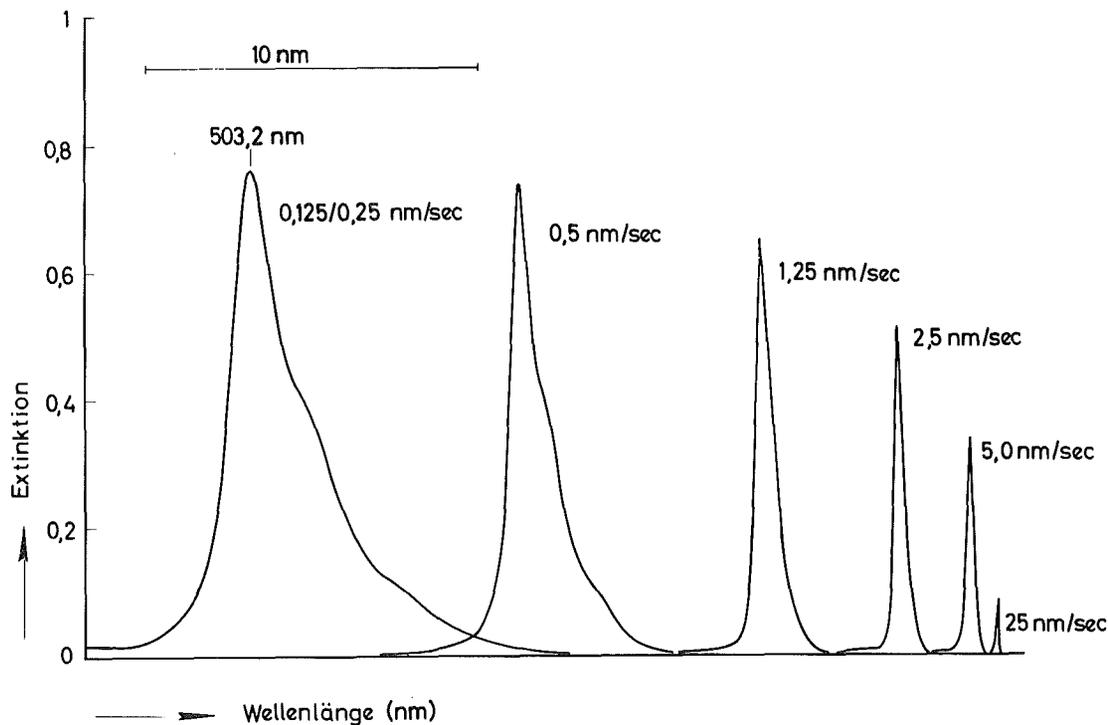


ABBILDUNG 3 Absorptionsspektrum von Am^{3+} bei verschiedener Registriergeschwindigkeit
(Am(III) : 0,00132 Mol/l in 0,1 m HClO_4)

Durch spektrale Messungen lassen sich also nur langsame Vorgänge untersuchen, etwa ab $t_{50\%} \geq 10$ min. Während der Registrierung eines Spektrums darf ja die Komplexierung nur unwesentlich voranschreiten.

- Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Konzentrationen der Am(III) -haltigen Species bzw. der Konzentrationsfunktion f_c erhält man nach folgender Formel (E: Extinktion in 1 cm-Küvetten):

$$(1,5) \text{ monochromatische Messung } [MX]_t = \frac{E_{\infty} - \epsilon_M \cdot [M]_0}{\epsilon_{MX} - \epsilon_M}$$

$$f_c = \frac{E_{\infty} - E_0}{E_{\infty} - E_t}$$

$$(1,6) \text{ spektrale Messung } [MX]_t = \frac{E_{2,\infty} \cdot \epsilon_{M,1} - E_{1,\infty} \cdot \epsilon_{M,2}}{\epsilon_{M,1} \cdot \epsilon_{MX,2} - \epsilon_{M,2} \cdot \epsilon_{MX,1}}$$

$$f_c = \frac{E_{2,\infty} \cdot E_{1,\infty} (\epsilon_{M,2} / \epsilon_{M,1})}{E_{2,\infty} - E_{2,t} - (E_{1,\infty} - E_{1,t}) (\epsilon_{M,2} / \epsilon_{M,1})}$$

Im Falle der monochromatischen Messung kann man k_T direkt aus den gemessenen Extinktionen berechnen. Setzt man nämlich Gleichung 1,5 in Gleichung 1,2 ein, so ergibt sich (nach Umstellen der Größen):

$$(1,7) \quad \ln(E_{\infty} - E_t) = \ln(E_{\infty} - E_0) - k_T \cdot t$$

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

$$a = [\ln E_{\infty} - E_0]$$

$$b = -k_T$$

$$y = [\ln E_{\infty} - E_t]$$

$$x = t$$

Die Konstanten a und b wurden mit Hilfe eines Rechenprogrammes nach der Gauss'schen Fehlerquadratmethode berechnet. Der Vorteil dieses Auswertverfahrens ist, daß man die Extinktionsmoduln der Am-Species nicht zu kennen braucht. Es ist streng genommen auf solche Fälle beschränkt, wo nur zwei Species vorhanden sind. Wenn jedoch eine der beiden Species ein Gemisch ist, dessen relative Zusammensetzung sich nicht ändert und dessen interne Gleichgewichte sich schnell einstellen, ist Gleichung 1,7 ebenfalls anwendbar. Ein solcher Fall ist z.B., wenn das Am(III) anfangs in Form einer Reihe sukzessiver schwacher Komplexe vorliegt und der schwache Komplexbildner im Überschuß vorhanden ist.

2.6 Messung des Ligandenaustausches durch Ionenaustausch

- Geschwindigkeit der Sorption von Am(III) durch ein Kationenaustauscherharz

Mit dem Ziel eine auch für Curium und Californium geeignete Untersuchungsmethode ausreichender zeitlicher Auflösung auszu-
 zuarbeiten, wurde die Geschwindigkeit der Sorption von Am(III) an den Kationenaustauscher DOWEX50-X12 untersucht. Ein gemessenes Volumen "V" eines Reaktionsgemisches aus $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, NH_4ClO_4 , HClO_4 und Am-241 in H_2O (Aktivität A_0 Imp/min·ml) wurde mit eingewogenen Mengen "H" (0,02 - 0,1 g) des lufttrockenen Harzes (NH_4 -Form) versetzt. Unter dauerndem Rühren wurden in Zeitabständen Proben entnommen und deren α -Aktivität "A" (Impulse/min·cm³) gemessen. Daraus berechnet man den Verteilungskoeffizienten nach der Formel $Q_t = (V/H)(A_0 - A_t)/A_t$.

Die graphische Darstellung von Q_t als Funktion der Zeit (Abbildung 4) zeigt, daß der zeitliche Anstieg von Q_t unabhängig vom Verhältnis V:H ist und für kleine Zeiten durch eine für alle V:H gemeinsame Gerade angenähert werden kann. Der Gleichgewichtswert Q_∞ (gemessen nach 180 Minuten) ist für alle V:H innerhalb der Fehlergrenzen konstant, $Q=2700$. Es ist daher zulässig in Abbildung 4 auf den für eine kinetische Untersuchung erforderlichen Q -Wert zu extrapolieren.

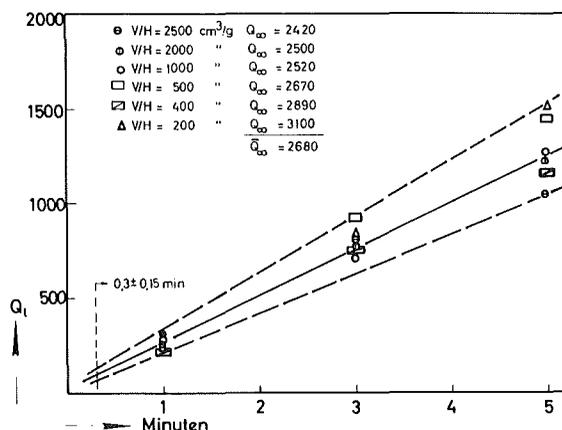


ABBILDUNG 4 Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Am(III) im System 0,5m NH_4ClO_4 /DOWEX50 von der Äquilibrierzeit (V: Volumen der wäßrigen Phase H: Gewicht des Harzes)

Für eine schnelle Abtrennung von $\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}$ aus einer wäßrigen Lösung mittels einer Ionenaustauschersäule kann man $V:H = 1:1$ machen, z.B. 1 cm^3 der zu untersuchenden Lösung durch ein Harzbett von 1 cm^3 ($\approx 1 \text{ g}$) leiten. Wenn man dabei $Q_t = 100$ erreicht, so sind 99% des nicht in Komplexform vorliegenden Americiums (bzw. des untersuchten Indikators) sorbiert. Das genügt für die Genauigkeitsansprüche kinetischer Messungen.

Die erforderliche Kontaktzeit für $Q_t = 100$ liest man aus Abbildung 4 zu $0,3 \pm 0,15 \text{ min} \approx 20 \text{ sec}$ ab. Da Mischen und Probenentnahme weniger als 10 sec dauern, ist mittels des Ionenaustauschverfahrens eine bessere zeitliche Auflösung als bei der einfachen spektralphotometrischen Meßtechnik möglich, insbesondere liegt der erste Meßpunkt früher: etwa 30 sec nach dem Mischen der Komponenten, statt 100 sec.

Um die schnelle Trennung durch Ionenaustausch zu verifizieren, wurde je 1 cm^3 einer Am-241-haltigen Reaktionsmischung (pCH 2/0,5 m NH_4ClO_4) mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch eine 1 cm^3 Harz enthaltende Säule geleitet und danach mit 5 cm^3 0,5 m NH_4ClO_4 , pCH 2 nachgewaschen. Die erreichten Sorptionsgrade waren:

5 sec	:	99,82 %
20 sec	:	99,79 %
60 sec	:	99,86 %

Damit ist die Eignung der Methode bewiesen; der gemessene Sorptionsgrad ist sogar besser, als der vorausberechnete.

- Ausführung kinetischer Messungen nach der Kationenaustauschmethode

Folgende Arbeitsweise lieferte die besten Resultate: Vor Beginn des Versuches richtet man eine Reihe von Kationenaustauschersäulen mit einem Harzbett von ca. 1 cm^3 Volumen (2 cm Schichthöhe), die so weit mit 0,5 m NH_4ClO_4 -Lösung aufgefüllt sind, daß die Flüssigkeit gerade bis zur Oberfläche der Harzschicht reicht. Unter den Ausläufen der mit einem Hahn versehenen Säulen stehen 5 cm^3 -Meßzylinder zur Aufnahme der Eluate.

Zu 25 cm³ einer auf den gewünschten pCH eingestellten, im Komplettierungsgleichgewicht befindlichen Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren Radioindikator in ca. 5 µl Volumen (vorher auf pCH 4 eingestellt) zugesetzt (=Zeitpunkt Null).

Aus der ständig gerührten Reaktionsmischung entnimmt man zu verschiedenen Zeiten Proben von 1,00 cm³ Volumen, gibt diese auf die Säule und öffnet den Ablasshahn. Wenn die Flüssigkeitsoberfläche wieder bis auf die Harzoberfläche gesunken ist, notiert man die Zeit (=Trennzeit) und gibt bei geöffnetem Hahn sofort 5 cm³ 0,5 m NH₄ClO₄-Lösung, die den gleichen pCH wie die Reaktionsmischung hat, auf. Durchlauf und Waschlösung werden in dem 5 cm³-Zylinder aufgefangen bis die Flüssigkeit die Eichmarke erreicht. Versuche mit verschiedenen Volumen Nachspülung zeigte, daß bei dieser Arbeitsweise mehr als 99% des nicht sorbierbaren Radioindikators ausgewaschen werden.

Von je 0,100 cm³ der Reaktionsmischung (A₀) und der Eluate (A_t) wird die Aktivität gemessen. Dann gilt:

Aktivitätskonzentration
des komplexierten Indikators $AK_t = 5A_t^i$ (Imp/min, 0,1 cm³)

Aktivitätskonzentration
des nicht komplexierten
Indikators $AN_t = A_0 - 5A_t^i$

(1,9)

$$f_c = \frac{AK_\infty}{AK_\infty - AK_t}$$

3. Ergebnisse und Diskussion der komplexbildungs- kinetischen Versuche

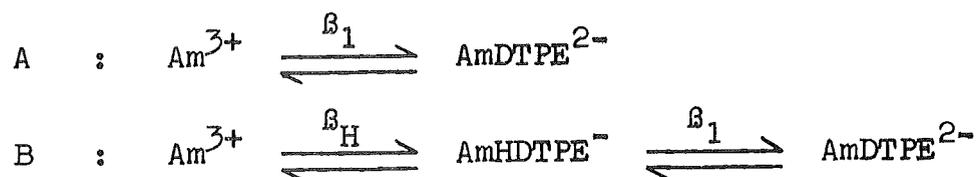
3.1 Die Reaktion von Diäthylentriaminpentaessigsäure mit Americium(III)

Es wurden Versuche mit Reaktionsmischungen aus La(III) plus H_5DTPE und mit Reaktionsmischungen, die zusätzlich einen weiteren Komplexbildner enthielten, ausgeführt. Der Grund dafür wird in Unterabschnitt 3.1.3 diskutiert. Um die in den jeweiligen Reaktionsmischungen auftretenden Am-Komplexe zu identifizieren, wurden entsprechende spektralphotometrische Titrations gemacht.

3.1.1 Die in La(III)/ H_5DTPE -Reaktionsmischungen auftretenden Komplexverbindungen

- Zusammensetzung und Eigenschaften der Am(III)/ H_5DTPE -Komplexe bei Abwesenheit von Lanthan

Das System Am(III)/ H_5DTPE/H_2O wurde schon von verschiedenen Autoren mit unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der auftretenden Komplexe untersucht:



Übereinstimmung herrscht über das Auftreten des normalen 1:1-Komplexes (12-15), zwei Autoren finden zusätzlich den 1:1-Hydrogenkomplex (13,14).

Um für die Interpretation der kinetischen Messungen eine verlässliche Basis zu haben, wurde das Komplexgleichgewicht von Am(III) mit H_5DTPE nochmals untersucht und dabei insbesondere auf einen eventuellen Einfluß der Gegenwart eines Überschusses an Lanthan geachtet.

Eine spektralphotometrische Titration bei Abwesenheit von Lanthan ergab die in Abbildung 5 dargestellten Lichtabsorptionskurven mit einem Komplex-Absorptionsmaximum bei 508,1 nm. Unmittelbar aus den Spektren ist aufgrund des einen isosbestischen Punktes nur das Vorhandensein einer Komplexverbindung zu erkennen. Die versuchte Berechnung der Stabilitätskonstanten mit einem Rechenprogramm (1) ergab "kein Fehlerminimum" für Reaktionsschema B und "Fehlerminimum gefunden" für Reaktionsschema A, d.h. der Hydrogenkomplex war nicht nachzuweisen. Das bedeutet nicht, daß es den Hydrogenkomplex nicht gibt, sondern nur, daß er spektralphotometrisch nicht nachweisbar ist. Sein Anteil könnte aber nur klein sein.

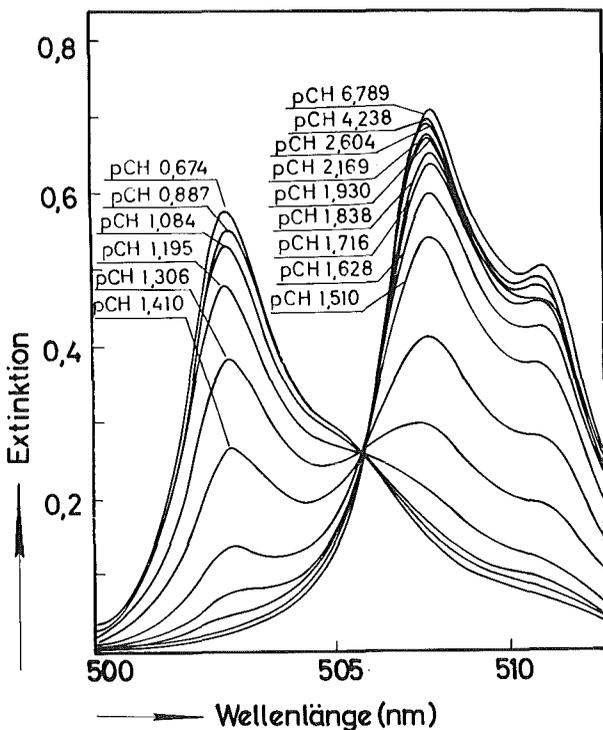


ABBILDUNG 5

Spektralphotometrische
Titration Am(III) +
H₅DTPE
Am(III): 0,00139 Mol/l
H₅DTPE : 0,005 Mol/l

Die für die Kinetikuntersuchungen wichtigen Eigenschaften des Am³⁺·aq und des Komplexes sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Americium(III) liegt bei Gegenwart eines stöchiometrischen Überschusses an H₅DTPE ab pCH 2,5 bis mindestens pCH 9 ausschließlich als Komplex AmDTPE²⁻·aq vor.

TABELLE 2 Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln
($\mu = 1 \text{ NaClO}_4$, $26,0^\circ\text{C}$)

	$\lg \beta$	$\epsilon_{503,2 \text{ nm}}$	$\epsilon_{508,1 \text{ nm}}$
$\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}$	-	409	97,6
$\text{AmDTPE}^{2-} \cdot \text{aq}$	$21,15 \pm 0,04$	17	505

- Am(III)/H₅DTPE-Komplexe bei Gegenwart von Lanthan

Abbildung 6 zeigt eine Serie von Absorptionsspektren eines Ansatzes mit Lanthan, Americium und H₅DTPE zu verschiedenen Zeiten nach dem Zusammengeben. Die spektralen Veränderungen während des Reaktionsablaufes und nach der Gleichgewichtseinstellung unterscheiden sich nicht von den bei einer Komplexbildungstitration auftretenden, wo jedes Spektrum einem Gleichgewichtszustand entspricht. Das zeitlich anwachsende Absorptionsmaximum liegt bei 508,1 nm, wie es für den Komplex AmDTPE²⁻·aq charakteristisch ist.

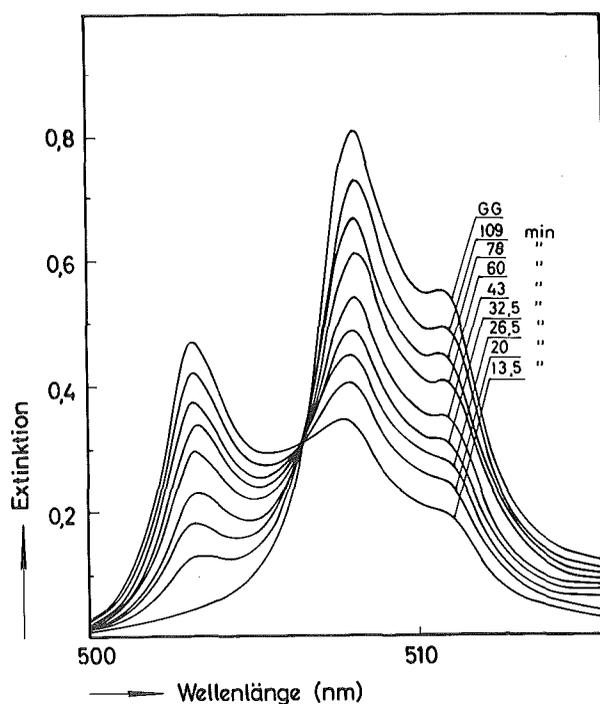


ABBILDUNG 6 Zeitliche Veränderung des Am(III)-Absorptionsspektrums in einer La(III)/H₅DTPE-Reaktionsmischung
 La(III) : 0,08 Mol/l
 H₅DTPE : 0,005 Mol/l
 pCH : 5,66

Americium bildet also mit Diäthylendiaminpentaessigsäure bei Gegenwart von Lanthan die gleiche Endverbindung AmDTPE^{2-} wie bei Abwesenheit von Lanthan. Der Umsatz unter den Bedingungen des Versuches von Abbildung 6 ist $\approx 97\%$.

3.1.2 Untersuchung der Am(III)-Komplexierungsgeschwindigkeit in La(III)/H₅DTPE-Reaktionsmischungen

- Der Einfluß der Am(III)-Konzentration

Das in Abschnitt 2.6 entwickelte Rechenverfahren zur Auswertung der reaktionskinetischen Messungen setzt voraus, daß die Reaktion von erster Ordnung in Bezug auf die Am-Konzentration ist. Wenn diese Voraussetzung zutrifft, müssen beim halblogarithmischen Auftragen der Konzentrationsfunktion f_c gegen die Zeit Geraden entstehen. Die totalen Geschwindigkeitskonstanten sollten, wenn die Konzentration von Bremskation und Komplexbildner sowie der pCH konstant sind, von der Am(III)-Konzentration unabhängig sein.

Wie Abbildung 7 zeigt, ist das Kriterium der Linearität erfüllt. Das gilt auch für alle weiteren Kinetikmessungen dieser Arbeit. Die Geraden beginnen allerdings nicht im Koordinatenursprung, d.h. scheinbar ist schon zur Zeit 0 eine gewisse Komplexierung des Am vorhanden. Es ist das eine nicht störende Unregelmäßigkeit, bedingt durch die endliche Dauer des Vermischens der Reaktanten. Während dieser Phase ist die Am-Konzentration örtlich höher als nach vollständiger Durchmischung und dementsprechend auch die Reaktionsgeschwindigkeit größer.

Aus den Meßwerten f_c und t der Versuche wurden die Geschwindigkeitskonstanten durch Ausgleichsrechnung unter Zugrundelegen der Geradengleichung $\ln f_c = a + k_T \cdot t$ berechnet (Tabelle 3). Dabei ist "a" eine die scheinbare Nullzeitreaktion beschreibende Konstante, die für den Zweck dieser Arbeit keine Bedeutung hat.

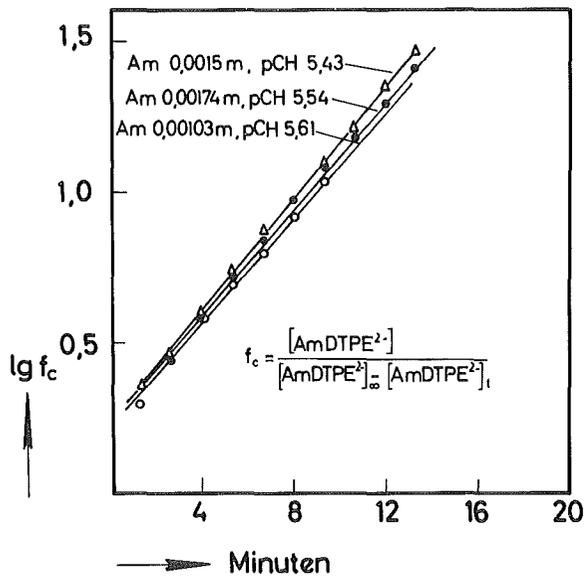


ABBILDUNG 7

Zeitlicher Verlauf der Am(III)-Komplexierung in La(III)/H₅DTPE-Reaktionsmischungen

La(III) : 0,032 m

H₅DTPE : 0,01 m

Das Kriterium der gegenseitigen Unabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstante und Americiumkonzentration ist erfüllt; die kleinen Unterschiede der k_T sind auf den nicht ganz konstanten pCH innerhalb der Versuchsreihe zurückzuführen.

TABELLE 3 Messungen bei verschiedenen Am-Konzentrationen
 (La: 0,032 m; H₅DTPE: 0,01 m; $\mu = 1$ NH₄ClO₄;
 T = 26,0°C)

Mess. No.	pCH	Am(III) (Mol/l)	k_T (1/min)
12	5,61	0,00103	0,212±0,003
13	5,43	0,00150	0,220±0,002
14	5,54	0,00174	0,212±0,003

- Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration

Der Einfluß dieses Parameters auf die Geschwindigkeit der Komplexbildung von zugesetztem Am(III) wurde mit La-Reaktionsmischungen konstanter Konzentrationen der Reaktanten untersucht.

Die Versuche (Tabelle 4) ergaben, daß die Komplexbildungsreaktion um so schneller verläuft, je niedriger der pCH-Wert ist, sie wird durch Wasserstoffionen katalysiert. Trägt man $\lg k_T$ gegen pCH auf, so entsteht, wie Abbildung 8 zeigt, eine Gerade mit der Steigung $\text{tg } \alpha = -1$. Das heißt, daß im Bereich pCH 5-6 die totale Geschwindigkeitskonstante linear von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt:

$$(2) \quad k_T = a_2 + b_2 \cdot H^+$$

Glentworth et al. (16) fanden für das System $Ce^{3+}/CeDTPE^{2-}$ im Bereich pCH 4,5 - 5,5 $\text{tg } \alpha = -2$, d.h., eine quadratische Proportionalität: $k_T \sim [H^+]^2$. Bei höherem pCH fällt die Steigung allmählich ab, bis oberhalb pCH 6,5 $\text{tg } \alpha = \text{Null}$ erreicht wird. Einen Bereich mit $\text{tg } \alpha = -1$ beobachteten die Autoren nicht. Überraschenderweise besteht also bei zwei chemisch so ähnlichen Kationen wie Ce(III) und Am(III) eine verschiedene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Wasserstoffionenkonzentration.

Um Gewißheit zu erlangen, daß die für Am(III) gefundene Abhängigkeit nicht nur für eine spezielle Zusammensetzung der Reaktionsmischung gilt, wurde eine zweite Meßreihe mit anderem Verhältnis La(III): H_5 DTPE ausgeführt. Diese (Reihe B) überstreicht den Bereich pCH = 4,5 - 6 und ergab ebenfalls (Abbildung 8) eine einfache Proportionalität von k_T und $[H^+]$.

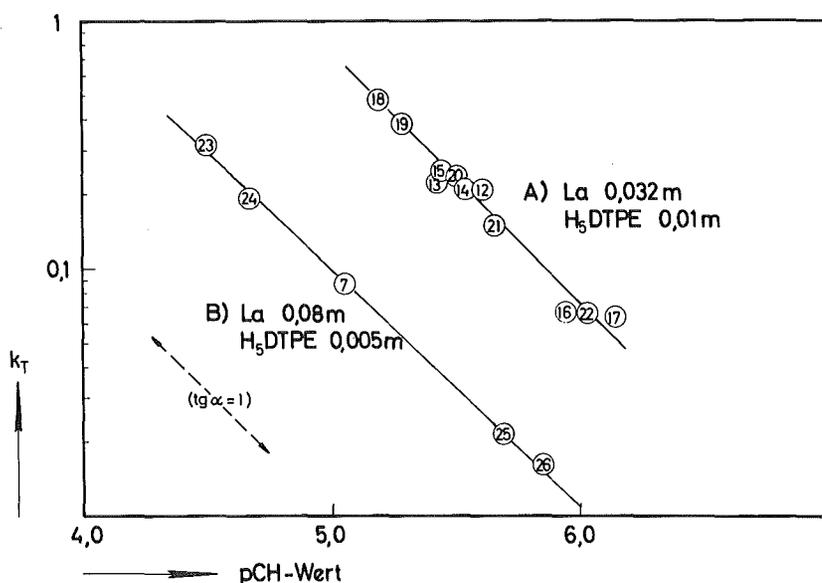


ABBILDUNG 8 pCH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Am(III) in La(III)/H₅DTPE-Reaktionsmischungen

Eine dritte Meßreihe mit NaClO₄ anstatt NH₄ClO₄ zur Einstellung der Ionenstärke ergab das gleiche und zeigte, daß die beiden Salze keine signifikante Verschiedenheit in b₂ bewirken. Die aus den Ergebnissen errechneten Konstanten der Gleichung 2 sind:

	$\frac{[\text{La(III)}]_0}{\text{Mol/l}}$	$[\text{H}_5\text{DTPE}]_0$	a ₂ (min ⁻¹)	b ₂ (1/Mol·min)
A	0,032	0,01	0,011±0,012	(7,65±0,36)·10 ⁴
B	0,08	0,005	-0,001±0,006	(1,01±0,03)·10 ⁴
C	0,08	0,005	-0,007±0,003	(1,18±0,05)·10 ⁴

Der Faktor a₂ ist klein gegen b₂ und weist eine so große Fehlerbreite auf, daß man nicht sagen kann, ob er signifikant von Null verschieden ist. Auf jeden Fall wird die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein, wenn die Wasserstoffionenkonzentration gegen Null geht. Damit ist festgestellt, daß im untersuchten Bereich der Beitrag von nicht durch Wasserstoffionen katalysierten Reaktionspfaden vernachlässigbar ist.

TABELLE 4 Messungen im System Am(III)/La(III)/H₅DTPE

Mess. Nr.	pCH	Am(III) (Mol/l)	La(III) (Mol/l)	H ₅ DTPE (Mol/l)	k _T (1/min)	k _T /[H ⁺] (1/Mol·min)
Meßreihe A (La, H ₅ DTPE konstant) μ = 1 NH ₄ ClO ₄ 26°C						
12	5,61	0,00103	0,032	0,01	0,212 ±0,003	8,70 · 10 ⁴
13	5,43	0,00150	"	"	0,220 ±0,002	5,96 "
14	5,54	0,00174	"	"	0,212 ±0,003	7,42 "
15	5,45	0,00174	"	"	0,237 ±0,003	6,70 "
16	5,97	0,00174	"	"	0,0669 ±0,001	6,25 "
17	6,15	0,00174	"	"	0,0625 ±0,002	8,80 "
18	5,20	0,00137	"	"	0,471 ±0,02	7,93 "
19	5,30	0,00123	"	"	0,378 ±0,005	7,48 "
20	5,50	0,00140	"	"	0,229 ±0,004	7,22 "
21	5,66	0,00197	"	"	0,154 ±0,003	7,06 "
22	6,03	0,00181	"	"	0,067 ±0,001	7,19 "
Mittelwert						7,33 · 10 ⁴
Meßreihe B (La, H ₅ DTPE konstant) μ = 1 NH ₄ ClO ₄ 26°C						
7	5,06	0,00175	0,08	0,005	0,0874 ±0,0007	0,999 · 10 ⁴
23	4,49	0,00178	"	"	0,335 ±0,01	1,048 "
24	4,67	0,00176	"	"	0,193 ±0,002	0,914 "
25	5,69	0,00184	"	"	0,0234 ±0,0004	1,157 "
26	5,85	0,00177	"	"	0,0163 ±0,0002	1,165 "
Mittelwert						1,06 · 10 ⁴
Meßreihe C (La, H ₅ DTPE konstant) μ = 1 NaClO ₄ 26°C						
27	5,59	0,00210	0,08	0,005	0,0251 ±0,001	0,976 · 10 ⁴
28	5,67	0,00183	"	"	0,0186 ±0,0002	0,870 "
29	5,66	0,00123	"	"	0,0172 ±0,0001	0,773 "
30	5,13	0,00174	"	"	0,0812 ±0,001	1,38 "
Mittelwert						0,93 · 10 ⁴
Meßreihe D (La, H ₅ DTPE variiert) μ = 1 NH ₄ ClO ₄ 26°C						
31	5,65	0,00174	0,032	0,015	0,343 ±0,001	1,48 · 10 ⁵
32	5,66	0,00174	0,032	0,020	0,532 ±0,017	2,43 "
33	5,94	0,00176	0,035	0,020	0,226 ±0,003	1,96 "
34	5,80	0,00176	0,048	0,020	0,175 ±0,008	1,095 "
35	5,89	0,00174	0,016	0,005	0,0792 ±0,0001	6,00 · 10 ⁴
36	6,02	0,00174	0,064	0,005	0,0274 ±0,0001	2,89 "
37	5,68	0,00174	0,080	0,005	0,0185 ±0,0001	8,86 · 10 ³

Eine Erweiterung des Meßbereiches über $pCH = 6$ hinaus war mit den Reaktionsmischungen, in welchen die $La(ClO_4)_3$ -Konzentration größer als die H_5DTPE -Konzentration ist, nicht möglich, da La -Hydroxid ausfällt. Versuche diese Schwierigkeit zu überwinden, werden in Abschnitt 3.1.3 beschrieben.

- Der Einfluß der $La(III)/H_5DTPE$ -Konzentration

Mit Meßreihe D (Tabelle 4) wurde der Einfluß der Konzentration von $La(III)$ und H_5DTPE auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht.

Die pCH -Werte der Ansätze waren nicht genau gleich, da beim Zugeben der Am -Lösung zu der Reaktionsmischung eine pCH -Veränderung eintritt. Um völlige Gleichheit zu erreichen, hätten Vorversuche gemacht werden müssen, mit denen der erforderliche Anfangs- pCH der Reaktionsmischung ermittelt wird. Dieses umständliche Verfahren ist jedoch nicht notwendig, da man rechnerisch den pCH -Einfluß auf k_T eliminieren kann, indem man zur Auswertung den Quotienten $k_T/[H^+]$ - die reduzierte Geschwindigkeitskonstante - heranzieht.

Durch Erhöhen der Lanthankonzentration wird die Komplexierung des $Am(III)$ verlangsamt, allerdings besteht kein linearer Zusammenhang zwischen $[La(III)]_0$ und $k_T/[H^+]$ (Abbildung 9). Eine Steigerung der H_5DTPE -Konzentration bewirkt dagegen eine Beschleunigung der Reaktion (Abbildung 10). Auch hier ist der entsprechende Zusammenhang nicht linear.

Trägt man jedoch $k_T/[H^+]$ gegen den Quotienten

$$\frac{[H_5DTPE]_0}{[La(III)]_0 - [H_5DTPE]_0} \stackrel{!}{=} \frac{[LaDTPE^{2-}]_0}{[La^{3+}]_0}$$

auf, so ergibt sich, wie Abbildung 11 zeigt, eine Gerade. Auch die Meßpunkte der Reihen A bis C liegen auf dieser Geraden. Das bedeutet, daß die reduzierte Geschwindigkeitskonstante linear vom Konzentrationsverhältnis La -Diäthylentriaminpentaacetat: $La(III)$ -aquokation abhängt.

ABBILDUNG 9

Abhängigkeit der reduzierten Geschwindigkeitskonstante der Am(III)-Komplexierung in La(III)/H₅DTPE-Reaktionsmischungen von der La(III)-Konzentration

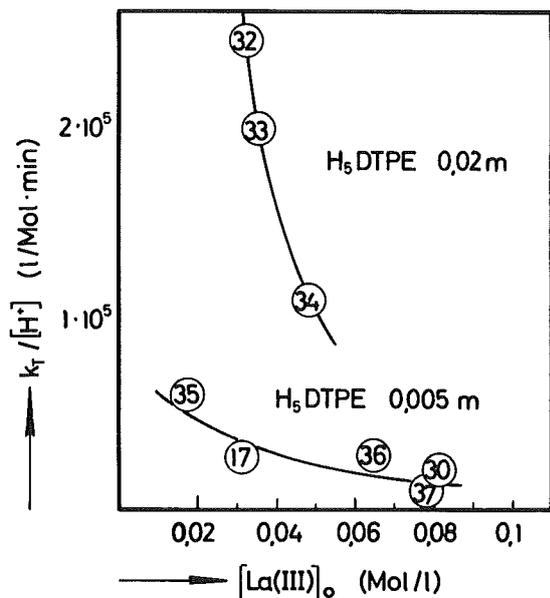
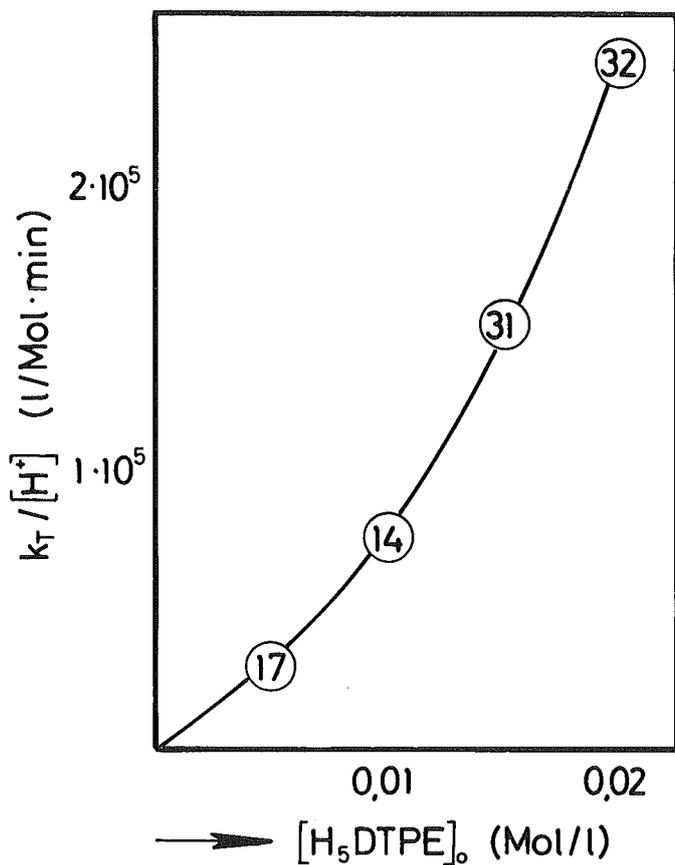


ABBILDUNG 10

Abhängigkeit der reduzierten Geschwindigkeitskonstante der Am(III)-Komplexierung in La(III)/H₅DTPE-Reaktionsmischungen von der H₅DTPE-Konzentration



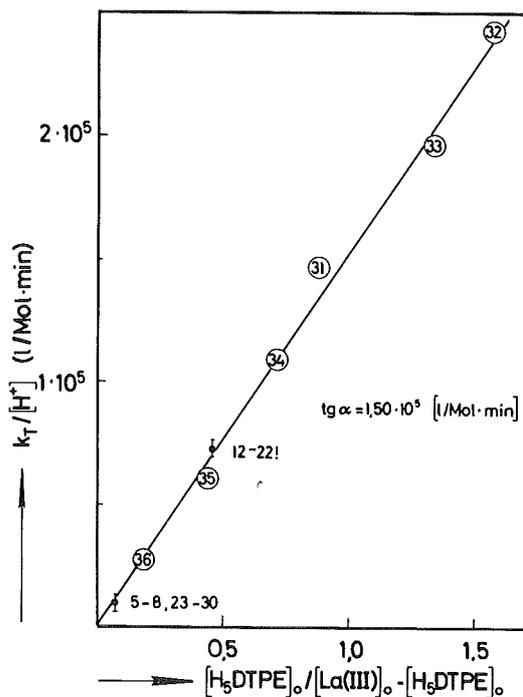


ABBILDUNG 11 Abhängigkeit der reduzierten Geschwindigkeitskonstante der Am(III)-Komplexierung durch H₅DTPE von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung

= Die experimentelle Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit
 Die bis hierher gefundenen Abhängigkeiten zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und den Konzentrationen der Komponenten der Reaktionsmischung lassen sich wie folgt in einer "experimentellen Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit" zusammenfassen:

$$(3) \quad k_T = a_3 + b_3 \frac{[H_5DTPE]_0 \cdot [H^+]}{[La(III)]_0 - [H_5DTPE]_0}$$

Sie wurde ermittelt im System Am(III)/La/H₅DTPE/H₂O/NH₄ClO₄ für den Bereich:

- La : 0,016 - 0,08 Mol/l
- H₅DTPE : 0,005 - 0,02 Mol/l
- pCH : 4,5 - 6,0

Die insgesamt 27 Einzelmessungen der Tabelle 4 lieferten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme folgende Werte für die Konstanten der Gleichung 3:

$$a_3 = -(0,002 \pm 0,009) \quad 1/\text{min}$$

$$b_3 = (1,50 \pm 0,06) \cdot 10^5 \quad 1/\text{Mol} \cdot \text{min}$$

Der Zahlenwert von b_3 ergibt sich sehr präzise, der von a_3 dagegen ist nicht signifikant von Null verschieden. Man kann eigentlich nur aussagen, daß a_3 klein sein muß.

Der wesentliche Beitrag zum Fehler beider Konstanten kommt vermutlich von der pCH-Messung. Die k_T -Werte sind sehr präzise (Unsicherheitsintervall $\pm 1\%$), dagegen ist beim pCH ein Fehlerbereich von mehreren Prozent anzunehmen. Die pCH-Ermittlung hat schon unter optimalen Bedingungen einen Fehler von $\pm 1\%$ und hier kommen nicht vermeidbare Fehlerquellen durch den Umstand hinzu, daß ein kleines Volumen (6 cm^3) einer schwach gepufferten, nicht im Reaktionsgleichgewicht befindlichen Lösung zu messen ist.

3.1.3 Untersuchung der Am(III)-Komplexierungsgeschwindigkeit in La(III)/H₅DTPE/HGLY-Mischungen

Die in 3.1.1 berichteten Versuche erlaubten keine sichere Aussage, ob bei höheren pCH-Werten eine von Wasserstoffionen unbeeinflusste Komplexierung stattfindet, da bei $\text{pCH} > 6$ ein Hydroxidniederschlag auftrat, der Experimente in diesem Bereich verhinderte. Es wurde versucht, dieses Problem zu umgehen, in dem man der Reaktionsmischung einen Komplexbildner zusetzte, der Lanthan in Lösung halten sollte. Die Wahl fiel auf Glykolsäure (HGLY), die das Lanthan bis etwa pCH 8 in Lösung hält, deren Komplexe jedoch so schwach sind, daß die Bildung des AmDTPE^{2-} nicht merklich zugunsten der Bildung von $\text{Am}(\text{GLY})_n$ verhindert wird.

Es wurde die gleiche Meßserie wie in 3.1.2, jedoch in Gegenwart von 0,08m HGLY, ausgeführt; die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengestellt. In allen Experimenten war das Am(III) nach Gleichgewichtseinstellung praktisch quantitativ komplexiert (>98%).

- Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration

Abbildung 12 zeigt, daß im Bereich pCH 5 - 6 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auch bei Gegenwart von HGLY linear ($\text{tg } \alpha = 1!$) von der Wasserstoffionenkonzentration abhängen. Oberhalb pCH 6 mündet die $\lg k_T$ -Kurve jedoch in eine Parallele zur Abszisse ein, es wird also ein Wasserstoffionen unabhängiger k_T -Anteil erkennbar.

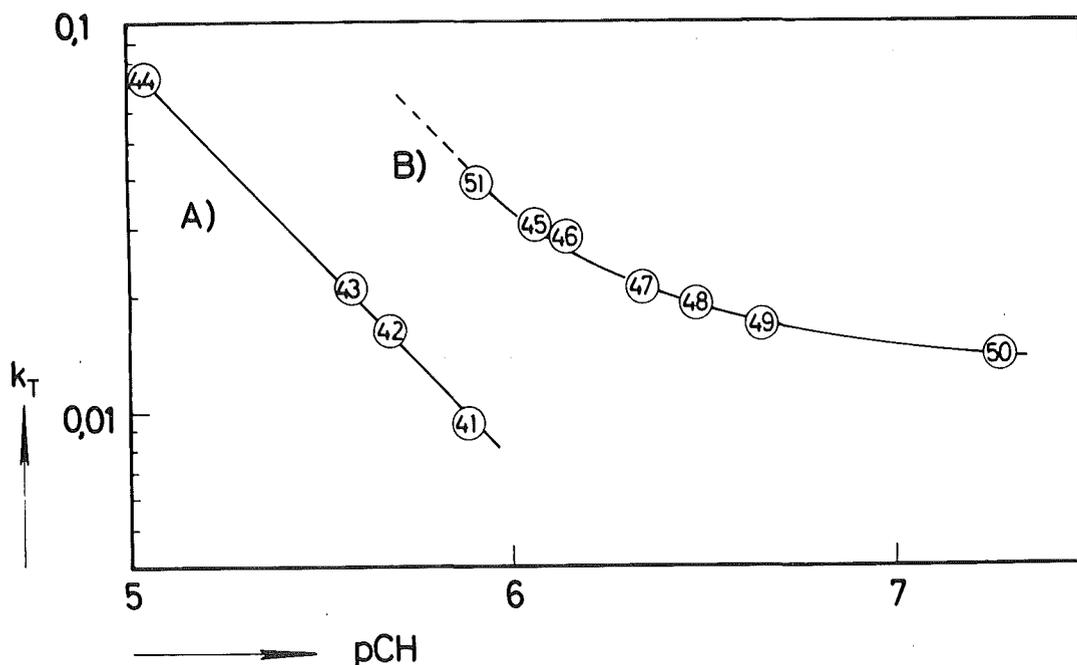


ABBILDUNG 12 pCH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Am(III) in La(III)/ $H_5DTPE/HGLY$ -Reaktionsmischungen

TABELLE 5 Messungen im System Am(III)/La(III)/H₅DTPE/HGLY
26,0°C, u = 1 NH₄ClO₄

No.	pCH	Am(III) Mol/l	La(III) Mol/l	H ₅ DTPE Mol/l	HGLY Mol/l	k _T l/min
Versuchsreihe A (La, H ₅ DTPE, HGLY konstant)						
41	5,88	0,00196	0,08	0,005	0,08	0,00925 ± 0,0001
42	5,68	0,00186	"	"	"	0,0153 ± 0,0006
43	5,58	0,00167	"	"	"	0,0206 ± 0,0002
44	5,03	0,00190	"	"	"	0,0685 ± 0,001
Versuchsreihe B (La, H ₅ DTPE, HGLY konstant)						
45	6,06	0,00150	0,032	0,01	0,08	0,0301 ± 0,0009
46	6,13	0,00148	"	"	"	0,0284 ± 0,0002
47	6,34	0,00153	"	"	"	0,0208 ± 0,0006
48	6,47	0,00163	"	"	"	0,0191 ± 0,0003
49	6,65	0,00160	"	"	"	0,0171 ± 0,0006
50	7,17	0,00148	"	"	"	0,0139 ± 0,0003
51	5,91	0,00188	"	"	0,075	0,0388 ± 0,0006
Versuchsreihe C (La, HGLY konstant, H ₅ DTPE variiert)						
52	7,12	0,00159	0,032	0,02	0,08	0,0383 ± 0,001
53	7,05	0,00161	"	0,0175	"	0,0309 ± 0,0007
54	7,04	0,00160	"	0,0150	"	0,0284 ± 0,0005
55	6,99	0,00170	"	0,0125	"	0,0245 ± 0,001
56	7,23	0,00156	"	0,0105	"	0,0183 ± 0,0003
Versuchsreihe D (HGLY, H ₅ DTPE konstant, La variiert)						
57	6,65	0,00165	0,04	0,01	0,08	0,0268 ± 0,0002
58	6,88	0,00165	0,024	"	"	0,0271 ± 0,001
59	6,58	0,00162	0,016	"	"	0,0252 ± 0,001

Bei nicht-logarithmischer Auftragung liegen die k_T -Werte im ganzen untersuchten pCH-Bereich auf einer Geraden mit positivem Ordinatenabschnitt (Abbildung 13). Damit ist der erwartete, von Wasserstoffionen unbeeinflusste Reaktionspfad nachgewiesen und sein k_T -Beitrag zahlenmäßig als Ordinatenabschnitt abzulesen. Die Berechnung der Konstanten der Gleichung 2 aus den Meßwerten ergab:

$$\begin{aligned} a_2 &= 0,012 \pm 0,003 && \text{min}^{-1} \\ b_2 &= (2,14 \pm 0,01) \cdot 10^4 && \text{l/Mol} \cdot \text{min} \end{aligned}$$

Der Wert von a_2 ist ungefähr gleich dem, was in 3.1.2 gefunden wurde, dort jedoch aufgrund des großen Fehlerbereiches nicht als gesichert angesehen werden konnte.

- Der Einfluß der H_5DTPE -Konzentration

Die Versuche wurden bei pCH 7 ausgeführt (Meßreihe C der Tabelle 5), wo der Wasserstoffionen-katalysierte Reaktionsbeitrag vernachlässigbar klein ist. Dadurch wird allein der Einfluß der H_5DTPE -Konzentration auf den Wasserstoffionen unabhängigen Reaktionsbeitrag erfaßt, also auf a_2 .

Wie Abbildung 14 zeigt, ist k_T direkt proportional zur H_5DTPE -Konzentration, d.h., es gilt:

$$a_2 \sim [H_5DTPE]_0$$

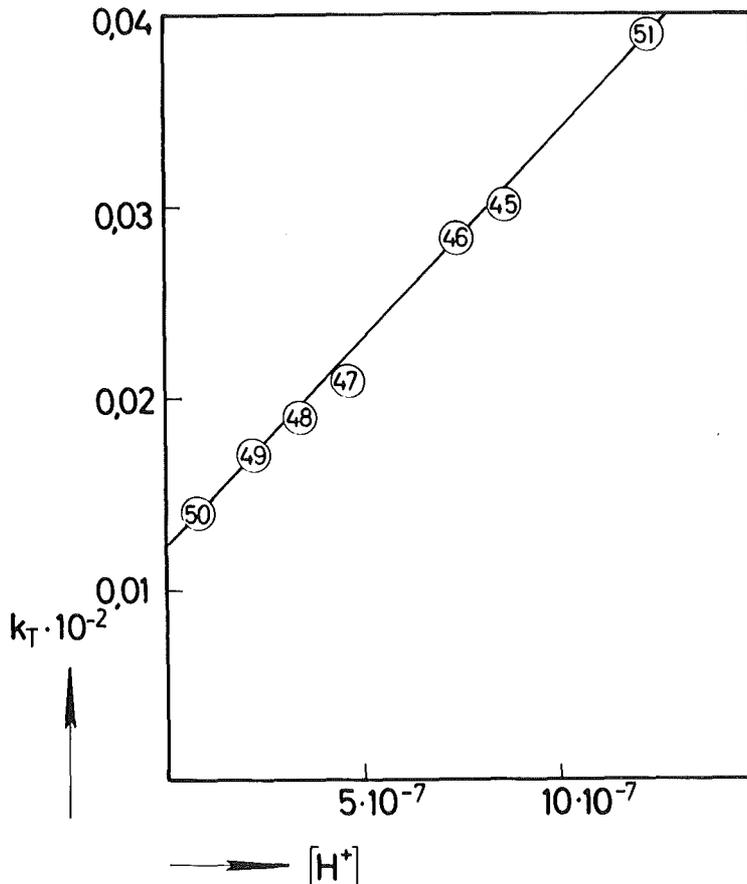


ABBILDUNG 13 Nichtlogarithmische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Am(III) in La(III)/H₅DTPE/HGLY-Reaktionsmischungen

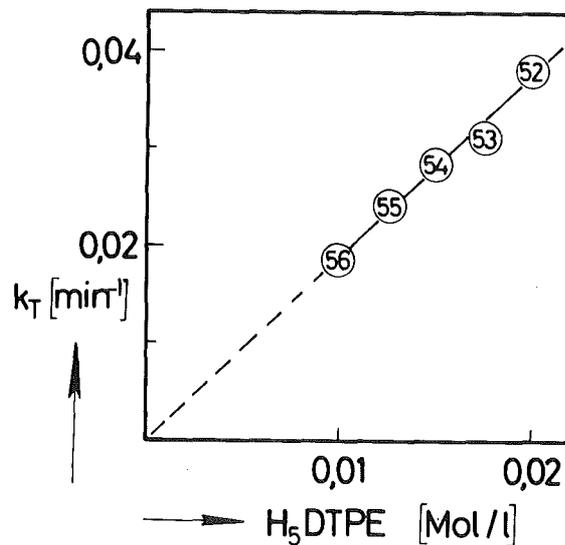


ABBILDUNG 14 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung von Am(III) in La(III)/H₅DTPE/HGLY-Reaktionsmischungen von der H₅DTPE-Konzentration bei pCH 7
La(III): 0,032 Mol/l; HGLY: 0,08 Mol/l

- Der Einfluß der Lanthankonzentration

Meßreihe D in Tabelle 5 lehrte, daß die Lanthankonzentration keinen Einfluß auf k_T hat.

- Die experimentelle Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit für den Fall der Gegenwart von HGLY

Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, daß sich k_T aus mindestens zwei Beiträgen zusammensetzt, einen von der Wasserstoffionenkonzentration abhängigen und einen davon unabhängigen. Ihre Abhängigkeit von den Konzentrationen an Lanthan und H_5DTPE wurde in speziellen Versuchsserien untersucht, wobei man nur jeweils eine dieser Konzentrationen variierte. Um Sicherheit zu gewinnen, daß kein dritter Reaktionsbeitrag berücksichtigt zu werden braucht, wurden aus den k_T -Werten aller Versuche in Gegenwart von HGLY die Konstanten einer Geschwindigkeitsgleichung mit drei Gliedern berechnet. Ein signifikantes drittes Glied würde auf einen dritten Beitrag zu k_T hinweisen.

Die Gleichung lautet:

$$k_T = a \cdot [H_5DTPE]_0 + b \frac{[H_5DTPE]_0 \cdot [H^+]}{[La(III)]_0 - [H_5DTPE]_0} + c$$

und die durch lineare Regressionsanalyse berechneten Konstanten sind:

$$\begin{aligned} a &= 1,9 \pm 0,5 && \text{l/Mol} \cdot \text{min} \\ b &= (4,5 \pm 0,3) \cdot 10^4 && \text{l/Mol} \cdot \text{min} \\ c &= -(0,007 \pm 0,01) && \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

Das Glied c ist negativ und nicht signifikant von Null verschieden. Damit geben die Resultate keinen Anlaß, mehr als zwei ins Gewicht fallende Beiträge zu k_T , d.h. mehr als zwei Reaktionspfade anzunehmen.

Daraus folgt, daß die experimentelle Geschwindigkeitsgleichung von folgender allgemeiner Form ist:

$$(4) \quad k = a_4' [H_n X]_0 + b_4' \frac{[H^+] \cdot [H_n X]_0}{[La(III)]_0 - [H_n X]_0}$$

Für das System La(III)/H₅DTPE/HGLY (0,08m) ergibt das:

$$k_T = a_4 \cdot [H_5DTPE]_0 + b_4 \frac{[H_5DTPE]_0 \cdot [H^+]}{[La(III)]_0 - [H_5DTPE]_0}$$

$$= a_4 \cdot [LaDTPE^{2-}] + b_4 \frac{[LaDTPE^{2-}] \cdot [H^+]}{[La^{3+}]}$$

Die insgesamt 19 Meßwerte von k_T dieses Abschnittes ergeben nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme:

$$\frac{k_T/H_5DTPE/0,08m \text{ HGLY}}{\quad}$$

$$a_4 = (0,8 \pm 0,2) \quad 1/\text{Mol} \cdot \text{min}$$

$$b_4 = (8,9 \pm 0,5) \cdot 10^4 \quad 1/\text{Mol} \cdot \text{min}$$

Die Konstante b₄ ist zu vergleichen mit b₃ aus 3.1.2, beide sind ja die partiellen Geschwindigkeitskonstanten des Wasserstoffionen-katalysierten Reaktionspfades. Sie sollten den gleichen Zahlenwert haben, wenn die Gegenwart von Glykolsäure die Komplexbildungsgeschwindigkeit des Am(III) durch H₅DTPE nicht beeinflußt. Die Zahlenwerte sind nicht gleich, b₄ ist deutlich kleiner als b₃ (=1,50 · 10⁵ 1/Mol · min).

Glykolsäure vermindert die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches zwischen Am(III) und LaDTPE²⁻. Dasselbe gilt auch für Essigsäure (siehe Anmerkung S. 62).

Um diesen Effekt aufzuklären, wurde eine besondere Versuchsserie über den Einfluß der Glykolsäure ausgeführt.

3.1.4 Untersuchung des Einflusses der Glykolsäure auf die Komplexierungsgeschwindigkeit des Am(III) in La/H₅DTPE-Lösungen

Schwache komplexierende Säuren wie Essigsäure, Weinsäure und Barbitursäure fanden mehrfach Verwendung zur besseren Konstanthaltung des pCH bei kinetischen Messungen an Aminopolykarbonsäurekomplexen. Dabei wurde in fast allen Fällen davon ausgegangen, daß ihre Gegenwart keinen oder nur einen vernachlässigbar geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit habe (2,17,26,9,3,20). Glenthworth et al. berichten dagegen, daß der Zusatz von Acetat bei der Komplexbildung von Ce(III) durch N-Hydroxyäthylendiämintriacetonsäure einen stark reaktionsbeschleunigenden Effekt hat (10). Einen geringen Effekt fanden die Autoren bei H₅DTPE, jedoch auch in Richtung einer Beschleunigung der Reaktion. Über die Ursache des Einflusses des Acetats wird nichts ausgesagt.

- Beobachtungen im Absorptionsspektrum

Um etwas über die Wirkung des Glykolsäurezusatzes zu erfahren, wurden spektrale kinetische Messungen bei Gegenwart verschiedener Konzentrationen an Glykolsäure (Tabelle 6) ausgeführt. Abbildung 15 zeigt beispielhaft, daß schon bei der ersten Messung, 5-6 Minuten nach dem Zusammengeben, der Am(III)-Peak bei 504,7 nm liegt, statt bei 503,1 nm, wie es für Am³⁺·aq charakteristisch ist. Seine Lage ändert sich bei [HGLY]=const. mit der Zeit nicht, es nimmt nur die Intensität in dem Maße ab, wie die des AmDTPE²⁻-Peaks zunimmt.

Erhöht man die HGLY-Konzentration, so wandert der "Anfangs"-Peak, wie aus Tabelle 6 hervorgeht, zu höheren Wellenlängen und gleichzeitig nimmt der k_T-Wert ab. Eine derartige Verschiebung ist typisch für eine Komplexbildung des Americiums. Offenbar bildet sich beim Zugeben des Am(III) zur Reaktionsmischung schnell ein Glykolsäurekomplexbgemisch. Dieses wandelt sich dann langsam in den H₅DTPE-Komplex um (dessen Peaklage bleibt unverändert!).

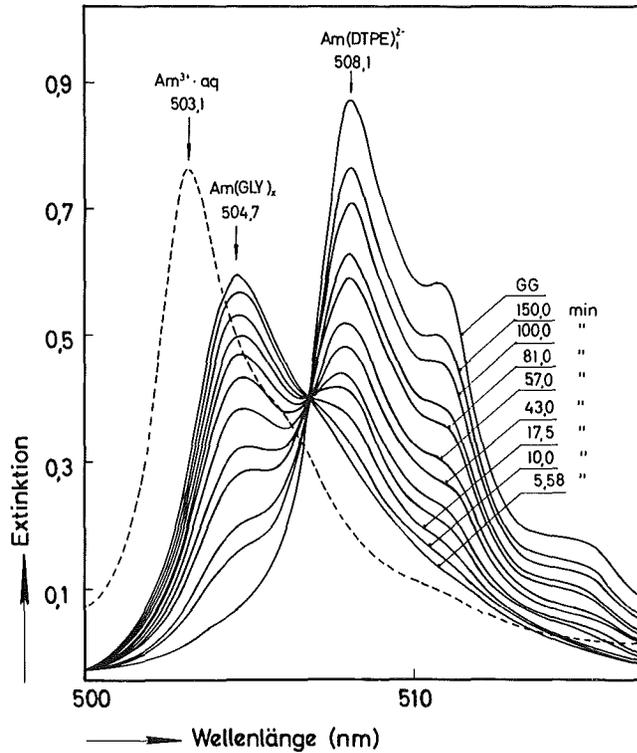


ABBILDUNG 15 Zeitliche Veränderung des Am(III)-Absorptionsspektrums in einer La(III)/H₅DTPE/HGLY-Reaktionsmischung

La(III): 0,08 Mol/l H₅DTPE: 0,005 Mol/l
 HGLY : 0,08 Mol/l pCH : 5,88

TABELLE 6 Spektrale Kinetikmessungen im System Am(III)/La(III)/H₅DTPE/HGLY

La(III): 0,032 Mol/l H₅DTPE: 0,01 Mol/l
 Am(III): 0,0019 Mol/l

No.	pCH	HGLY Mol/l	k_{T1} min ⁻¹	$k_T/[H^+]$ l/Mol·min	$\lambda_{max, (t_1)}$ nm
60	5,87	0,0075	0,095 ±0,001	7,15·10 ⁴	503,5
61	5,87	0,0375	0,059 ±0,001	4,37·10 ⁴	504,2
51	5,91	0,075	0,0432±0,0006	3,51·10 ⁴	504,6
62	6,08	0,150	0,0237±0,0004	2,85·10 ⁴	505,4

- Identifizierung der intermediär entstehenden
Am(III)-Glykolsäurekomplexe

Es wurde eine spektralphotometrische Titration einer Lösung von Am(III) und HGLY (0,1 Mol/l) ausgeführt, die Stabilitätskonstanten berechnet und die Wellenlängen der Peakmaxima abgelesen. Bei HGLY erscheint nicht wie bei H₅DTPE für jeden Komplex eine sauber abgetrennte Bande, sondern der Absorptionspeak verschiebt sich mit steigender Komplexierung kontinuierlich nach höheren Wellenlängen; die Endlage war 505,30 nm.

$$\begin{aligned}\beta_1 &: (2,75 \pm 0,03) \cdot 10^2 \\ \beta_2 &: (1,9 \pm 0,4) \cdot 10^4 \\ \beta_3 &: (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^5\end{aligned}$$

Abbildung 16 zeigt die Peaklage in Abhängigkeit von der Bjerrumschen Bildungsfunktion " \bar{n} ", wobei diese aus den ermittelten Stabilitätskonstanten für jeden Meßpunkt der Titration berechnet wurde. Aus dem Diagramm liest man für die Peakwellenlängen der Kinetikversuche folgende mittlere Komplexzusammensetzung ab:

No.	HGLY Mol/l	ungefähre mittlere Zusammensetzung
60	0,0075	Am(GLY) _{0,5}
61	0,0375	Am(GLY) _{1,3}
51	0,075	Am(GLY) _{1,8}
62	0,150	Am(GLY) _{2,4}

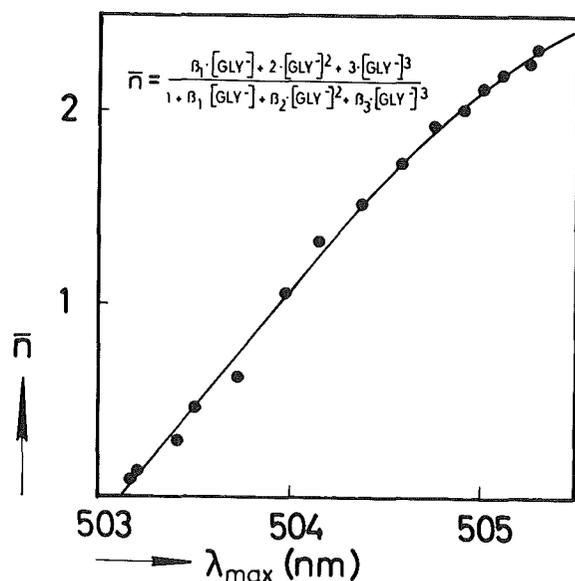


ABBILDUNG 16 Zusammenhang der Bildungsfunktion und der Am(III)/HGLY-Komplexe mit der Wellenlänge des Am(III)-Absorptionsmaximums

- Ableitung einer quantitativen Beziehung für den Einfluß der Glykolsäure

Wenn man k_T gegen $[\text{HGLY}]_0$ linear, halblogarithmisch oder doppelt logarithmisch aufträgt, entstehen jeweils abfallende gekrümmte Kurven, d.h. eine einfache direkte Proportionalität besteht nicht. Eine komplexe, jedoch plausible Proportionalität ließ sich auf der Basis des folgenden Denkansatzes nachweisen:

- 1.) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration von freiem $\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}$ proportional (Gleichung 1,1)
- 2.) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für den Wasserstoffionen katalysierten Reaktionsbeitrag der $\text{La}^{3+} \cdot \text{aq}$ -Konzentration umgekehrt proportional
- 3.) Im pCH-Bereich der Messungen der Tabelle 6 trägt praktisch nur der Wasserstoffionen katalysierte Beitrag zu k_T bei
- 4.) Daher sollte $k_T / [\text{H}^+]$ dem der jeweiligen Konzentration von Glykolsäure entsprechenden Verhältnis der Anteile der unkomplexen Kationen proportional sein

Dieses Verhältnis wird im folgenden mit $Q_{Am/La}$ bezeichnet und ist wie folgt definiert ($X=GLY^-$):

$$Q_{Am/La} = \frac{\frac{[Am^{3+}]}{[Am^{3+}] + [AmX^{2+}] + [AmX_2^+] + [AmX_3^-]}}{\frac{[La^{3+}]}{[La^{3+}] + [LaX^{2+}] + [LaX_2^+] + [LaX_3^-]}}$$

Der Wert von $Q_{Am/La}$ hängt, wenn beide Kationen gemeinsam in einer Lösung anwesend sind, nur von der Konzentration des Liganden ab, wie die folgende Formel zeigt:

$$Q_{Am/La} = \frac{1 + \beta_1 \cdot X + \beta_2 \cdot X^2 + \beta_3 \cdot X^3}{1 + \beta_1^f \cdot X + \beta_2^f \cdot X^2 + \beta_3^f \cdot X^3}$$

Dabei bezieht sich im hier behandelten Fall β_i auf Am(III) und β_i^f auf La(III). Ferner steht $Q_{Am/La}$ in einem festen Verhältnis zur Bildungsfunktion jedes der beiden Kationen. Diese und $Q_{Am/La}$ kann man leicht für eine Anzahl angenommener X-Werte (GLY^- -Konzentration) ausrechnen. Trägt man nun $Q_{Am/La}$ gegen \bar{n}_{Am} auf, so kann man daraus für jeden der experimentellen Werte das zugehörige $Q_{Am/La}$ ablesen.

Die erforderlichen Stabilitätskonstanten der La-Glykolsäurekomplexe wurden aus (28) entnommen (aus Angaben $u=2$ und $u_{0,1}$ auf $u=1$ interpoliert: $\beta_1 = 208$; $\beta_2 = 8,71 \cdot 10^3$; $\beta_3 = 7,94 \cdot 10^4$).

In Abbildung 16 sind die Werte der reduzierten Geschwindigkeitskonstante als Funktion des $Q_{Am/La}$ aufgetragen. Sie bilden eine Gerade, sind also einander proportional, wie durch den Denkansatz vorausgesagt. Das auf $Q_{Am/La} = 1$ (d.h. auf Glykolsäurekonzentration Null) extrapolierte k_T ist:

$$(k_T/[H^+])_{HGLY=0} = (8,3 \pm 1,3) \cdot 10^4 \text{ 1/Mol} \cdot \text{min}$$

Dieser Wert sollte gleich dem Mittelwert von $k_T/[H^+]$ der entsprechenden Versuche ohne Glykolsäure sein. Tabelle 4 entnimmt man $(k_T/[H^+]) = 7,33 \cdot 10^4$; innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit besteht also Gleichheit.

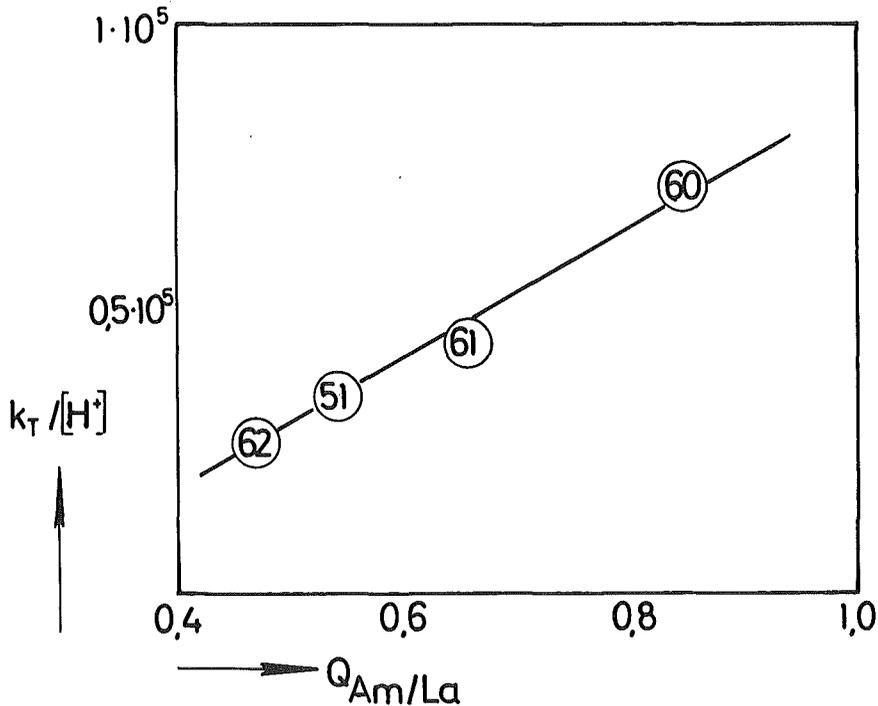


ABBILDUNG 17 Nachweis der Proportionalität von $k_T/[H^+]$ und $Q_{Am/La}$ (für die Daten der Tabelle 6)

- Die experimentelle Geschwindigkeitsgleichung mit Berücksichtigung des Glykolsäureeinflusses

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden in einem pCH-Bereich ausgeführt, wo hauptsächlich der Wasserstoffionenkonzentrations-abhängige Term zur Reaktionsgeschwindigkeit beiträgt. Nur für diesen gilt also die abgeleitete Beziehung für den Einfluß der Glykolsäure. Unter Vernachlässigung der eventuellen Abhängigkeit des a_4 -Terms von der Glykolsäurekonzentration lautet die ergänzte experimentelle Geschwindigkeitsgleichung:

$$(5) \quad k_T = a_5 \cdot [H_5DTPE] + b_5 \cdot \frac{[H_5DTPE]_0 \cdot [H^+]}{[La(III)]_0 - [H_5DTPE]_0} \cdot Q_{Am/La}$$

Für die Gesamtheit der Messungen bei Gegenwart von Glykolsäure (No. 41-62) erhält man folgende Konstanten dieser Gleichung:

$$a_5 = 1,0 \pm 0,2 \quad 1/\text{Mol} \cdot \text{min}$$

$$b_5 = (1,49 \pm 0,08) \cdot 10^5 \quad 1/\text{Mol} \cdot \text{min}$$

Der Wert von b_5 sollte zahlengleich mit dem von b_3 (Versuche ohne HGLY) sein. Das ist der Fall ($b_3 = 1,50 \cdot 10^5$). Dem Befund, daß b_3 und b_5 nur um weniger als 1% differieren, darf allerdings keine zu große Bedeutung beigemessen werden. Auch eine Übereinstimmung zwischen b_3 und b_5 auf mehrere % hätte ausgereicht, um die Modellvorstellungen vom Einfluß der Glykolsäure ausreichend zu stützen.

3.1.5 Überlegungen zum Mechanismus der Komplexierung des Am(III) in La(III)/H₅DTPE-Reaktionsmischungen

Die in den Reaktionsansätzen aus La(III), Am(III) und H₅DTPE vorstellbaren chemischen Species und einfachen Austauschpfade für den Komplexbildner zeigt Abbildung 18.

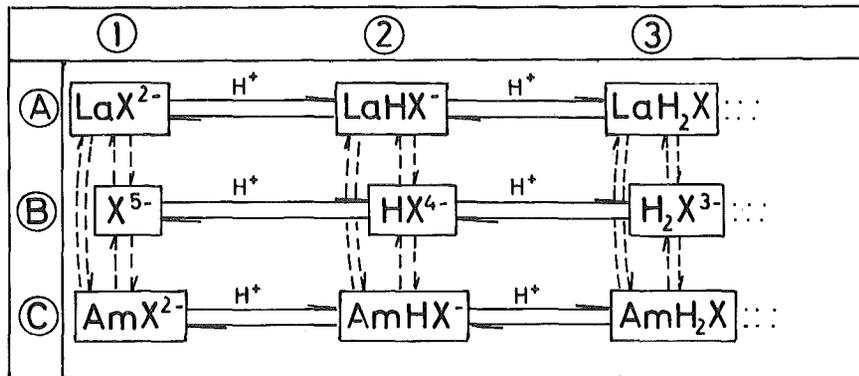


ABBILDUNG 18 Austauschpfade für den H₅DTPE-Austausch zwischen La(III) und Am(III)

Von diesen tragen, wie die Untersuchungen zeigen, zwischen pCH 4 und pCH 7 nur zwei nachweisbar zur Reaktionsrate bei: ein durch Wasserstoffionen katalysierter Ligandenaustausch und ein von den Wasserstoffionen unbeeinflusster Ligandenaustausch. Im folgenden wird versucht, anhand der Versuchsergebnisse die Reaktionspfade in einfache Stücke zu zerlegen und deren Geschwindigkeitskonstanten abzuleiten.

Welcher Schritt innerhalb der Reaktionsfolge 6 der eigentlich "langsame", also geschwindigkeitsbestimmende ist, soll nicht näher spezifiziert werden, da die Experimente darüber keine beweisbare Information geben. Allerdings nennt Margerum (17) gute Gründe für die Annahme, daß es die langsame Dissóziation eines aktivierten Hydrogenkomplexes ist, der mit den Ausgangsspecies in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht steht. Dabei soll das Proton an ein N-Atom gebunden vorliegen; im normalen Hydrogenkomplex ist eine der Carboxylgruppen gebunden.

Zu einer mathematischen Formulierung der Geschwindigkeitsgleichung für dieses Reaktionsschema kommt man durch folgenden Gedankengang:

- 1.) Die Bildungsrate von HDTPE^{4-} ist gleich $k_{-6} \cdot [\text{LaDTPE}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]$
- 2.) Das entstehende HDTPE^{4-} reagiert sofort weiter, entweder mit La^{3+} (Rückbildung von LaDTPE^{2-}) oder mit Am^{3+} .
- 3.) Die Verzweigungsanteile sind durch die relativen Wahrscheinlichkeiten der reaktiven Stöße mit La^{3+} bzw. Am^{3+} gegeben

Dann ist die Bildungsrate von AmDTPE^{2-} gleich dem Produkt aus der Bildungsrate von HDTPE^{4-} und dem Verzweigungsanteil. Für die Rückreaktion gilt entsprechendes. Formelmäßig ausgedrückt ergibt das:

$$(8) \quad \frac{d[\text{AmDTPE}^{2-}]}{dt} = k_6 [\text{H}^+][\text{LaDTPE}^{2-}] \frac{k_7 [\text{Am}^{3+}]}{k_7 [\text{Am}^{3+}] + k_6 [\text{La}^{3+}]} - k_7 [\text{H}^+][\text{AmDTPE}^{2-}] \frac{k_6 [\text{La}^{3+}]}{k_7 [\text{Am}^{3+}] + k_6 [\text{La}^{3+}]}$$

Eine Vereinfachung der Gleichung 8 folgt aus einer Betrachtung über die Größe von k_7 und k_6 .

Von mehreren Experimentatoren wurde festgestellt, daß die Bildungsreaktionskonstanten der Seltenen Erden - Komplexe mit mehrzähligen organischen Liganden sich für die einzelnen Elemente nur wenig unterscheiden (7,17,19,21). Im Falle der Komplexe der H_4ADTE ist Gleichheit der Bildungsreaktionskonstanten von Eu(III) und Am(III) festgestellt worden (3). Daher darf man

annehmen: $k_6 \simeq k_7$. Da nur die Am(III)-Konzentration in den Experimenten dieser Arbeit stets klein gegen die La(III)-Konzentration ist, wird durch diese Annahme Gleichung 8 zu Gleichung 9 vereinfacht. Diese muß der Reaktionsratenformel 1. Ordnung, nach der die Messungen ausgewertet wurden, entsprechen, d.h., die einzelnen Faktoren sind einander gleichzusetzen.

$$\frac{d[\text{AmDTPE}^{2-}]}{dt} = \frac{k_7 \cdot k_6 [\text{LaDTPE}^{2-}]}{k_6} \frac{[\text{H}^+] [\text{Am}^{3+}]}{[\text{La}^{3+}]} - k_7 [\text{H}^+] [\text{AmDTPE}^{2-}]$$

$$\frac{d[\text{AmDTPE}^{2-}]}{dt} = \frac{k_1}{[\text{Am}^{3+}]} - k_{-1} [\text{AmDTPE}^{2-}]$$

Aus dem erzielten Umsatz im Gleichgewicht von $\approx 97\%$ kann man ableiten, daß $k_{-1} \ll k_1$ ist und daher $k_1 \approx k_T$. Setzt man statt des Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten k_6/k_{-6} die entsprechende Gleichgewichtskonstante K_6 ein, so lautet die theoretische Geschwindigkeitsgleichung

$$(10) \quad k_1 \approx k_T = \frac{k_7}{K_6} \cdot \frac{[\text{LaDTPE}^{2-}]}{[\text{La}^{3+}]} \cdot [\text{H}^+]$$

$$= \frac{k_7}{K_6} \cdot \frac{[\text{H}_5\text{DTPE}]_o \cdot [\text{H}^+]}{[\text{La(III)}]_o - [\text{H}_5\text{DTPE}]_o}$$

Die beschriebenen Überlegungen über den Wasserstoffionen katalysierten Reaktionspfad und seinen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt führen damit zu einer Gleichung der selben Form, wie sie experimentell ermittelt wurde, sie sind damit bestätigt.

Für den Zahlenwert von k_7/K_6 gilt:

$$(11) \quad k_7/K_6 = b_5$$

$$= (1,50 \pm 0,06) \cdot 10^5 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$$

Um die Hinreaktionskonstante k_7 berechnen zu können, muß man die Gleichgewichtskonstante K_6 der Reaktion 6 haben. Sie ist wie folgt definiert:

$$K_6 = \frac{[\text{LaDTPE}^{2-}]_{\infty} \cdot [\text{H}^+]_{\infty}}{[\text{La}^{3+}]_{\infty} \cdot [\text{HDTPE}^{4-}]_{\infty}} = \beta_{\text{La}} \cdot K_{\text{HDTPE}}$$

wobei K_{HDTPE} die Dissoziationskonstante des Anions HDTPE^{4-} ist.

Die Stabilitätskonstante β_{La} ist von mehreren Experimentatoren gemessen worden, jedoch nicht unter den Bedingungen wie sie hier vorlagen. Sie wurde daher für diese Bedingungen neu bestimmt und zwar aus der Gleichgewichtslage der Ligandenaustauschreaktion.

Es gilt:

$$\beta_{\text{La}}/\beta_{\text{Am}} = \frac{[\text{LaDTPE}^{2-}]_{\infty}}{[\text{La}^{3+}]_{\infty}} \cdot \frac{[\text{Am}^{3+}]_{\infty}}{[\text{AmDTPE}^{2-}]_{\infty}}$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen wurden in einigen besonderen Versuchen ermittelt, wobei die La(III)-Konzentration sehr groß gegenüber der Am(III)-Konzentration gemacht wurde, um den Am-Umsatz gering zu halten und das Verhältnis von komplexiertem und unkomplexiertem Am(III) gut messen zu können. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Mit dem so ermittelten Wert von $\beta_{\text{La}}:\beta_{\text{Am}}$ erhält man unter Einsetzen des β_{Am} aus Abschnitt 3.1.1 die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k_7 .

$$\begin{aligned} k_7 &= b_5 \cdot K_{\text{HDTPE}} \cdot \beta_{\text{Am}} \cdot (\beta_{\text{La}}/\beta_{\text{Am}}) \\ &= 1,50 \cdot 10^5 \cdot 3,3 \cdot 10^{-10} \cdot 1,41 \cdot 10^{21} \cdot 6,5 \cdot 10^{-4} \\ &= (4,5 \pm 0,9) \cdot 10^{13} \quad (1/\text{Mol} \cdot \text{min}) \\ &= (7,5 \pm 1,3) \cdot 10^{11} \quad (1/\text{Mol} \cdot \text{sec}) \end{aligned}$$

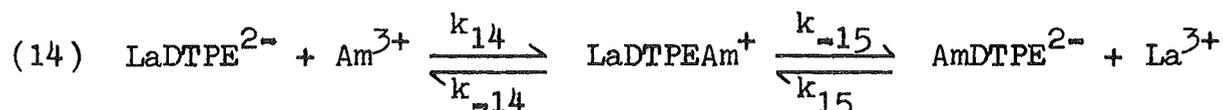
=====

TABELLE 7 Ermittlung des Stabilitätskonstantenquotienten der H_5DTPE -Komplexe von La(III) und Am(III)

Messung	63	64	65
La(III) Mol/l	0,08	0,402	0,412
H_5DTPE Mol/l	0,0008	0,00123	0,00075
Am(III) Mol/l	0,000347	0,000371	0,000362
$\frac{[Am^{3+}]_{\infty}}{[AmDTPE^{2-}]_{\infty}}$	0,119	0,270	0,474
$(\beta_{La}/\beta_{Am}) \cdot 10^4$	7,3	6,5	5,8
Mittelwert $\beta_{La}/\beta_{Am} = (6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$			

- Der von der Wasserstoffionenkonzentration unbeeinflusste Reaktionspfad

Es gibt nach Abbildung 18 zwei Möglichkeiten des Ligandenaustausches, die ohne Beteiligung von Wasserstoffionen ablaufen, zum einen die direkte Substitution mit einem binuklearen Komplex als Übergangszustand.



und zum anderen die Reaktionsfolge Dissoziation in La^{3+} und $DTPE^{5-}$, gefolgt von einer Assoziation des Anions mit Am(III). Bei einem Ligandenaustausch nach dem zweiten Mechanismus müßte k_T von der La(III)-Konzentration abhängen (s. die Diskussion bei dem Wasserstoff-katalysierten Reaktionspfad, wo ein dissoziativ-assoziativer Mechanismus besprochen wurde). Da festgestellt wurde, daß die La(III)-Konzentration keinen Einfluß auf k_T bei pCH 7 hat, kommt nur der erste Mechanismus nach Formel 14 infrage. Die Reaktionsrate dafür berechnet sich wie folgt:

$$(15) \quad \frac{d[AmDTPE^{2-}]}{dt} = \frac{k_{14} \cdot k_{-15}}{k_{-14} + k_{-15}} \cdot [LaDTPE^{2-}] \cdot [Am^{3+}] - \frac{k_{15} \cdot k_{-14}}{k_{-14} + k_{-15}} \cdot [AmDTPE^{2-}] \cdot [La^{3+}]$$

und man erhält für die totale Geschwindigkeitskonstante

$$\begin{aligned}k_T &= k_1 = k_{-1} \\ &= \frac{k_{14} \cdot k_{-15}}{k_{-14} + k_{-15}} \cdot [\text{LaDTPE}^{2-}] = \frac{k_{15} \cdot k_{-14}}{k_{-14} + k_{-15}} \cdot [\text{La}^{3+}]\end{aligned}$$

Aus dem im Gleichgewichtszustand erreichten Umsatz (97%) folgt $k_1 \gg k_{-1}$ und damit gilt:

$$k_T = \frac{k_{14} \cdot k_{-15}}{k_{-14} + k_{-15}} \cdot [\text{LaDTPE}^{2-}]$$

Diese Beziehung entspricht in ihrer Form dem Wasserstoffionen-unabhängigen Term in der experimentellen Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Gleichung 5) und bestätigt so die Annahme über den Mechanismus. Auf eine weitere Interpretation, die den Zahlenwert des Konstantenfaktors behandeln müßte,

$$\frac{k_{14} \cdot k_{-15}}{k_{-14} + k_{-15}} = a_5 \approx 1 \quad \text{l/Mol} \cdot \text{min}$$

muß verzichtet werden, da sie nur bei Kenntnis der Größe von k_{-15} und k_{-14} möglich wäre.

3.2 Die Reaktion von Äthylendiamintetraessigsäure und Cyclohexandiamintetraessigsäure mit Americium(III)

Die Untersuchungen mit H_5DTPE hatten gezeigt, daß der Zusatz eines Hilfskomplexbildners erhebliche Vorteile bringt: bessere Konstanz des pCH und Erweiterung des zugänglichen pCH-Bereiches. Alle Untersuchungen mit anderen Aminopolykarbonsäuren wurden daher in Gegenwart von 0,08m Essigsäure ausgeführt. Diese Säure wurde anstatt Glykolsäure wegen der niedrigeren Stabilitätskonstanten ihrer Am(III)-Komplexe gewählt; damit sollte ein zu starker Einfluß auf die Aminopolykarbonsäurekomplexbildung vermieden werden. Im übrigen wurde nach dem bei H_5DTPE entwickelten Untersuchungsschema vorgegangen.

3.2.1 Untersuchung der Am(III)-Komplexierungsgeschwindigkeit in La(III)/HAC/Diaminotetrakarbonsäure-Reaktionsmischungen

- Zusammensetzung des sich bildenden Komplexes

Bei beiden Säuren beweist die Lage des Absorptionsmaximums nach Gleichgewichtseinstellung, daß der normale 1:1-Komplex entsteht:

		H_4ADTE	H_4CDTE
Kinetikversuch	Messung No.	72	82
	λ_{max} (nm)	506,2	506,4
1:1-Komplex in Ansatz ohne La und HAC	Messung No.	93	94
	λ_{max} (nm)	506,4	506,4

- Die experimentelle Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Meßdaten der Kinetikversuche und die nach Gleichung 1,7 berechneten k_T sind in Tabelle 8 (H_4ADTE) und Tabelle 9 (H_4CDTE) zusammengestellt. Man stellt fest, daß die gleichen Abhängigkeiten von der Konzentration der Bestandteile der Reaktionsmischung vorhanden ist wie bei H_5DTPE :

- k_T steigt mit der Konzentration an H_nX
- k_T nimmt bei steigender La-Konzentration ab
- k_T ist unterhalb eines Grenzwertes des pCH proportional zu H^+
- k_T muß einen von H^+ unabhängigen Anteil enthalten
- k_T ist proportional zu $\frac{[H_nX]_o}{([La(III)]_o - [H_nX]_o)}$
 $H_nX = H_4ADTE$ bzw. H_4CDTE

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom pCH ist in Abbildung 19 dargestellt. Mit H_4ADTE verläuft die Komplexbildung sehr schnell, so daß nur ein kleiner pCH-Bereich untersucht werden konnte. Schon bei pCH $\sim 5,5$ war keine Messung mehr möglich. Jedoch sind die angegebenen Proportionalitäten so gut erfüllt, daß keine Versuche zur Erweiterung des Untersuchungsbereiches notwendig waren. Mit H_4CDTE verläuft die Komplexbildung dagegen besonders langsam, so daß bis zu pCH 3,5 herab auswertbare Messungen möglich waren. Die Kurve zeigt (Abbildung 19) hier besonders deutlich die Existenz eines von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängigen Reaktionsbeitrages an dem allmählichen Einschwenken in eine Horizontale ab pCH = 5.

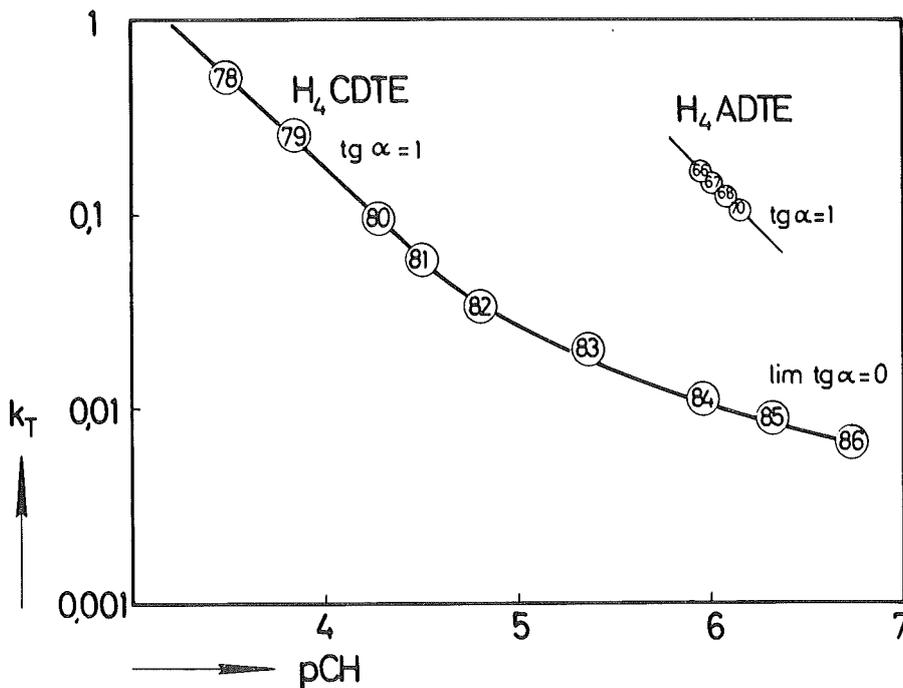


ABBILDUNG 19 pCH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Am(III) im System La(III)/ H_nX /HAC ($H_nX = H_4ADTE, H_4CDTE$)

TABELLE 8 Messungen im System Am(III)/La(III)/H₄ADTE/Essigsäure
($\mu = 1 \text{ NH}_4\text{ClO}_4$, 26°C)

No.	pCH	Am(III) Mol/l	H ₄ ADTE Mol/l	La(III) Mol/l	HAC Mol/l	k _T l/min	k _T /H ⁺ l/Mol·min	k ₁ l/Mol·min
Meßreihe A (La, H ₄ ADTE, HAC konstant)								
66	5,95	0,00166	0,002	0,08	0,08	0,166±0,006	1,49·10 ⁵	0,0695
67	5,98	0,00152	0,002	0,08	0,08	0,162±0,009	1,55·10 ⁵	0,0679
68	6,00	0,00145	0,002	0,08	0,08	0,152±0,001	1,52·10 ⁵	0,0649
69	6,07	0,00152	0,002	0,08	0,08	0,133±0,002	1,57·10 ⁵	0,0557
70	6,14	0,00158	0,002	0,08	0,08	0,117±0,001	1,61·10 ⁵	0,0490
Meßreihe B (H ₄ ADTE, HAC konstant, La variiert)								
71	6,52	0,00155	0,002	0,032	0,08	0,120±0,001	4,012·10 ⁵	0,0692
72	6,62	0,00134	0,002	0,048	0,08	0,0675±0,0007	2,822·10 ⁵	0,0363
73	6,28	0,00155	0,002	0,064	0,08	0,104 ±0,001	1,98 ·10 ⁵	0,0495
Meßreihe C (La, HAC konstant, H ₄ ADTE variiert)								
74	6,29	0,00156	0,003	0,08	0,08	0,133±0,002	2,60·10 ⁵	0,0755
75	6,46	0,00158	0,004	0,08	0,08	0,117±0,001	3,41·10 ⁵	0,0778
76	6,38	0,00141	0,005	0,08	0,08	0,167±0,002	3,99·10 ⁵	0,116
Meßreihe D (ohne HAC)								
77	5,92	0,00144	0,005	0,032	-	0,331±0,006	2,73·10 ⁵	0,299

TABELLE 9 Messungen im System Am(III)/La(III)/H₄CDTE/Essigsäure
(HAC 0,08m; $\mu = 1$ NH₄ClO₄, 26°C)

No.	pCH	Am(III) Mol/l	H ₄ CDTE Mol/l	La(III) Mol/l	k _T l/min	k _T /H ⁺ l/Mol·min	k ₁ l/Mol·min
Meßreihe A (La, H ₄ CDTE konstant)							
78	3,48	0,00157	0,002	0,032	0,466 ±0,018	1,403 · 10 ³	-
79	3,84	0,00153	0,002	0,032	0,256 ±0,004	1,77 · 10 ³	-
80	4,23	0,00151	0,002	0,032	0,106 ±0,001	1,79 · 10 ³	-
81	4,52	0,00148	0,002	0,032	0,0553 ±0,0006	1,82 · 10 ³	-
82	4,80	0,00140	0,002	0,032	0,0335 ±0,0008	1,49 · 10 ³	0,0200
83	5,35	0,00143	0,002	0,032	0,0210 ±0,0009	-	0,0119
84	5,94	0,00137	0,002	0,032	0,0107 ±0,0007	-	0,00594
85	6,32	0,00130	0,002	0,032	0,009 ±0,0003	-	0,00460
86	6,73	0,00129	0,002	0,032	0,0056 ±0,00005	-	0,00330
Meßreihe B (La konstant, H ₄ CDTE variiert)							
87	4,65	0,00137	0,005	0,032	0,0878 ±0,001	3,88 · 10 ³	0,0753
88	4,66	0,00137	0,004	0,032	0,0684 ±0,0008	3,11 · 10 ³	0,0569
89	4,64	0,00134	0,003	0,032	0,0564 ±0,0011	2,46 · 10 ³	0,0428
Meßreihe C (H ₄ CDTE konstant, La variiert)							
90	4,65	0,00130	0,002	0,016	0,0726 ±0,00056	3,21 · 10 ³	0,0560
91	4,65	0,00137	0,002	0,024	0,0540 ±0,0012	2,388 · 10 ³	0,0339
92	4,67	0,00134	0,002	0,040	0,0354 ±0,00054	1,676 · 10 ³	0,0196

Nach diesen Befunden gilt für beide Säuren die experimentelle Geschwindigkeitsgleichung 4 (S. 38). Die unter Auswerten jeweils aller Messungen erhaltenen Konstanten sind:

$$\underline{H_4ADTE/k_T/0,08m HAC}$$

11 Messungen im Bereich pCH 5,9 - 6,6

$$\begin{aligned} a_4 &= 4 \pm 1 && 1/\text{Mol} \cdot \text{min} \\ b_4 &= (5,6 \pm 0,1) \cdot 10^6 && 1/\text{Mol} \cdot \text{min} \end{aligned}$$

$$\underline{H_4CDTE/k_T/0,08m HAC}$$

15 Messungen im Bereich pCH 3,5 - 6,7

$$\begin{aligned} a_4 &= 5,2 \pm 0,1 && 1/\text{Mol} \cdot \text{min} \\ b_4 &= (2,13 \pm 0,04) \cdot 10^4 && 1/\text{Mol} \cdot \text{min} \end{aligned}$$

3.2.2 Untersuchung des Einflusses der Essigsäure auf die Komplexierungsgeschwindigkeit des Am(III) in La/H₄ADTE- bzw. La/H₄CDTE-Lösungen

- Beobachtungen im Absorptionsspektrum

Aus Abbildung 20, die Absorptionsspektren von Reaktionsansätzen kurz nach dem Zusammengeben und nach Gleichgewichtseinstellung zeigt, erkennt man:

- 1.) Beim zeitlich ersten Meßpunkt liegt das Absorptionsmaximum bei 503,8 nm (H₄ADTE) bzw. 503,9 nm (H₄CDTE) statt bei 503,2 nm. Das bedeutet, daß das Am(III) als Acetatokomplex vorliegt.
- 2.) Im Gleichgewicht zeigt das Spektrum das Maximum des 1:1-Komplexes der betreffenden Aminopolykarbonsäure. In beiden Fällen ist aber bei den unter 1.) genannten Wellenlängen eine Schulter zu erkennen. Das bedeutet, daß der Umsatz zu Am(III)-Aminopolykarbonat nicht vollständig ist und auch im Gleichgewicht ein Teil des Am(III) noch als Acetatokomplex vorliegt.

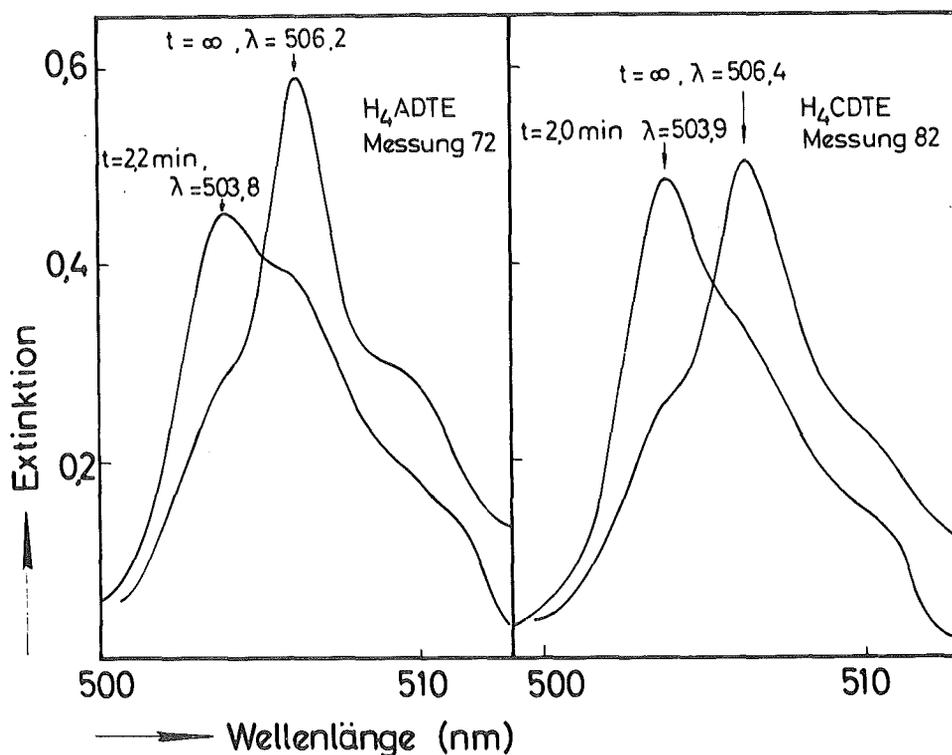


ABBILDUNG 20 Zeitliche Veränderung der Am(III)-Absorptionsspektren von La/Diaminotetrakarbonsäure/Essigsäure-Reaktionsmischungen

- Nähere Bestimmung der Acetatokomplexe

Die Zusammensetzung der anfänglich vorliegenden Acetatokomplexe wurde nach dem bei H₅DTPE/HGLY erläuterten Verfahren (S. 41) aus der Lage der Absorptionsmaxima der jeweils ersten Kinetikmessungen ermittelt. Für die Zuordnung von λ_{\max} zum jeweiligen \bar{n} standen Daten einer von F. Moattar ausgeführten Titration des Systems Am(III)/HAC zur Verfügung (30). Damit wurde Abbildung 21 erstellt. Einige ausgewählte Ergebnisse der Auswertung sind nachstehend zusammengestellt.

Im pCH-Bereich 4,5 bis 7 liegen demnach etwa 50% des nicht an H₄ADTE bzw. H₄CDTE gebundenen Americiums als Acetatokomplex vor. Mit steigender La-Konzentration nimmt der Acetatkomplexierungsgrad ab, in dieser Hinsicht gleichen sich die Verhältnisse bei den beiden Diaminotetrakarbonsäuren. Nur bei H₄CDTE waren Messungen unterhalb pCH 5 möglich; sie zeigen, daß der Acetatkomplexierungsgrad mit fallendem pCH abnimmt.

Ligand	Messung		λ_{\max}	mittlere Zusammen- setzung
H ₄ ADTE	66-70	0,08m La	503,85	Am(AC) _{0,53}
	74-76	"	503,85	"
	72	0,048m La	503,87	Am(AC) _{0,55}
	71	0,032m La	503,90	Am(AC) _{0,58}
H ₄ CDTE	82-89	0,032m La	503,9	Am(AC) _{0,58}
	90	0,016m La	503,94	Am(AC) _{0,62}
	79	pCH 3,84	503,55	Am(AC) _{0,23}

(Essigsäurekonzentration stets 0,08 m)

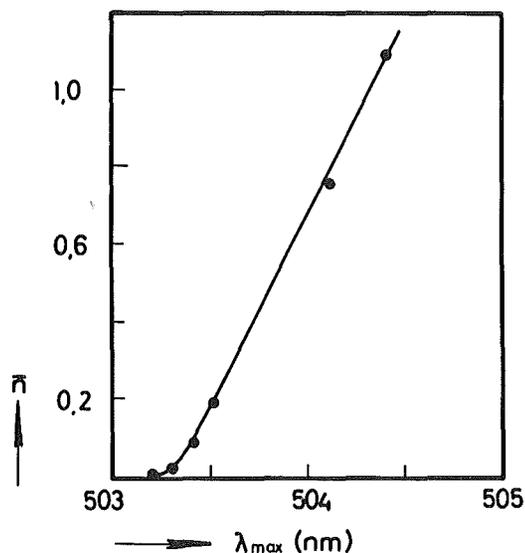


ABBILDUNG 21 Die Bildungsfunktion \bar{n} der Am(III)-Acetato-
komplexe als Funktion der Wellenlänge des
Am(III)-Absorptionsmaximums
(Daten nach 30; $\beta_1 = 71$, $\beta_2 = 1200$)

= Anteile der verschiedenen Am(III)-Komplexe im Gleichgewicht

Das im Gleichgewicht nicht zu Am(III)-Diaminotetraacetatkomplex umgesetzte Americium liegt als Mischung von $\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}$ und Am(III)-Acetatokomplex vor und zwar mit etwa der selben mittleren Zusammensetzung, wie beim zeitlich ersten Meßpunkt. Die Aufteilung in $\text{Am}(\text{AC})_{\text{n}}^{-}$ und AmADTE^{-} bzw. AmCDTE^{-} erhält man aus dem Absorptionsspektrum des Gleichgewichtszustandes, indem man bei zwei Wellenlängen die Extinktion abliest und Gleichung 1.6 anwendet. Man benötigt dafür die molaren Extinktionsmoduln, die für die beiden Am(III)-Diaminotetrakarbonensäurekomplexe in zwei speziellen Experimenten (ohne Lanthan und Essigsäure) bestimmt und für die Am(III)-Acetatokomplexe aus (30) abgelesen wurden. Die angewandten Konstanten sind:

	AmADTE^{-}	AmCDTE^{-}	$\text{Am}(\text{AC})_{0,53}$	$\text{Am}(\text{AC})_{0,58}$	Am^{3+}
Messung	93	94	Lit. 30	Lit. 30	-
Am(III) Mol/l	0,00155	0,00154	-	-	-
$\text{H}_{\text{n}}\text{X}$ Mol/l	0,002	0,002	-	-	-
pCH	5	5	-	-	-
ξ_1 für $\lambda_1=503,9$ nm	91	87	340	336	348
ξ_2 für $\lambda_2=506,3$ nm	617	456	207	209	200

Die Resultate der Rechnungen für einige ausgewählte Versuche sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Man kann daraus folgende Feststellungen formulieren

- der erreichte Umsatz zu AmX^{-} liegt zwischen 40 und 90%
- der Umsatz nimmt mit steigendem pCH ab
(nur bei H_4CDTE deutlich erkennbar)
- der Umsatz nimmt mit steigender La-Konzentration ab
- der Umsatz nimmt mit steigender $\text{H}_{\text{n}}\text{X}$ -Konzentration zu

TABELLE 10 Anteile der verschiedenen Am-Species in der Reaktionsmischung nach Erreichen des Komplexierungsgleichgewichtes

(HAC = 0,08 m, Messung 77 kein HAC)

Messung	Ligand H _n X	pCH	La(III) Mol/l	H _n X Mol/l	AmX %	Am(AC) _n %
68	H ₄ ADTE	5,95	0,08	0,002	42,7	57,3
72	"	6,62	0,048	0,002	54,2	45,8
74	"	6,29	0,08	0,003	56,8	43,2
75	"	6,46	0,08	0,004	66,5	33,5
76	"	6,38	0,08	0,005	69,5	30,5
77	"	5,92	0,032	0,002	90,4	(9,6% Am ³⁺)
82	H ₄ CDTE	4,80	0,032	0,002	59,6	40,4
90	"	4,65	0,016	0,002	77,1	22,9
87	"	4,65	0,032	0,005	85,7	14,3
88	"	4,66	0,032	0,004	83,2	16,8
89	"	4,64	0,032	0,003	75,8	24,2
85	"	6,32	0,032	0,002	51,0	49,0

Eine weitere Aufteilung der Acetatokomplexfraktion wurde für den Einzelfall nicht vorgenommen. Bei $\bar{n} = 0,55$ sind die Anteile wie folgt (berechnet mit $\beta_1 = 71$, $\beta_2 = 1200$):

$$\begin{aligned}
 [\text{Am}^{3+}] + [\text{Am}(\text{AC})^{2+}] + [\text{Am}(\text{AC})_2^+] & : 100 \% \\
 [\text{Am}^{3+}] & : 52 \% \\
 [\text{Am}(\text{AC})^{2+}] & : 40 \% \\
 [\text{Am}(\text{AC})_2^+] & : 8 \%
 \end{aligned}$$

= Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit mit und ohne Gegenwart von Essigsäure

Um den Einfluß der Essigsäure quantitativ kennen zu lernen, wurde eine Messung des zeitlichen Verlaufs der Komplexbildung von Am(III) durch H₄ADTE bei Abwesenheit von Essigsäure ausgeführt (Messung 77, Tabelle 8). Gegenstand des Vergleichs ist die Geschwindigkeitskonstante b₄ (Wasserstoffionen-abhängiger Term).

$$\begin{aligned} b_4 \text{ (ohne HAC)} &= k_T \cdot \frac{[\text{La(III)}]_0 - [\text{H}_4\text{ADTE}]_0}{[\text{H}_4\text{ADTE}]_0 \cdot [\text{H}^+]} \\ &= 4,1 \cdot 10^6 \quad \text{l/Mol} \cdot \text{min} \\ b_4 \text{ (mit HAC)} &= 5,6 \cdot 10^6 \quad \text{l/Mol} \cdot \text{min} \end{aligned}$$

Man stellt fest, daß die Gegenwart von Essigsäure die Komplexierungsgeschwindigkeit um ca. 25% erhöht. Der Einfluß des Hilfskomplexbildners ist also gering, jedoch positiv (bezüglich H_5DTPE s. Anmerkung S. 62).

Für den Zweck dieser Arbeit (Vergleich der Kinetik verschiedener Aminopolykarbonsäuren und Transurankationen) braucht ein Effekt in dieser Größe nicht berücksichtigt zu werden, da die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Aminopolykarbonsäuren, gemessen durch die Konstante b_4 bzw. b_5 , in der Größenordnung von Zehnerpotenzen liegen. Daher wurde auf eine weitergehende Untersuchung des Einflusses des Hilfskomplexbildners im Falle der beiden Liganden H_4ADTE und H_4CDTE verzichtet. Diese verhalten sich, wie eine eingehende Untersuchung bei Ce(III) zeigte, in dieser Hinsicht praktisch gleich (10).

3.2.3 Überlegungen zum Mechanismus der Komplexierung des Am(III) in La(III)/Diaminotetrakarbonsäure-Reaktionsmischungen

Aufgrund der Feststellung, daß hier die gleiche Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung gilt wie bei H_5DTPE , könnte man auf das Vorliegen des gleichen Reaktionsschemas schließen. Jedoch ist dieser Schluß so noch nicht zulässig, da bei H_5DTPE praktisch k_T gleich k_1 ist, worauf der Beweis des Mechanismus basiert; bei H_4ADTE und H_4CDTE dies jedoch nicht der Fall ist. Überlegungen zum Mechanismus müssen hier auf der Basis von k_1 angestellt werden.

Man erhält nun k_1 aus k_T und dem Anteil des Komplexes im Gleichgewicht:

$$k_1 = k_T \cdot \frac{[\text{AmX}^-]}{[\text{Am(III)}]_0}$$

Wie man zu diesen Anteilen kommt, wurde in 3.2.2 an einigen Beispielen dargelegt. Die auf diesem Weg berechneten Hinreaktionskonstanten k_1 sind in die Tabellen 8 (H_4ADTE) und 9 (H_4CDTE) aufgenommen worden.

Wenn auch für die k_1 eine Gleichung von der Form der Gleichung 4 gilt, müßte beim Auftragen von $k_1/[\text{H}_n\text{X}]$ über $([\text{H}^+]/[\text{La(III)}]_0 - [\text{H}_n\text{X}])$ eine Gerade entstehen. Ein Wasserstoffionen-unabhängiger Reaktionspfad hätte einen positiven Ordinatenabschnitt zur Folge. Abbildung 23 zeigt am Beispiel der H_4CDTE , daß beides der Fall ist. Das gleiche wurde bei H_4ADTE festgestellt. Es gilt also auch für k_1 eine experimentelle Geschwindigkeitsgleichung von der Form der Gleichung 4.

$$(16) \quad k_1 = a_4 \cdot [\text{H}_n\text{X}] + b_4 \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_n\text{X}]_0}{[\text{La(III)}]_0 - [\text{H}_n\text{X}]_0}$$

$\text{H}_4\text{ADTE}/k_1/0,08\text{m HAC}$

$$a_4 = 16 \pm 3 \quad 1/\text{Mol} \cdot \text{min}$$

$$b_4 = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^6 \quad 1/\text{Mol} \cdot \text{min}$$

$\text{H}_4\text{CDTE}/k_1/0,08\text{m HAC}$

$$a_4 = 1,8 \pm 0,2 \quad 1/\text{Mol} \cdot \text{min}$$

$$b_4 = (1,59 \pm 0,03) \cdot 10^4 \quad 1/\text{Mol} \cdot \text{min}$$

Anmerkung: Ein Versuch mit $\text{H}_5\text{DTPE}/\text{HAC}$ -Reaktionsmischungen (0,015m HAC; 0,032m La; 0,01m H_5DTPE ; pCH 5,73; $k_T = 0,059 \text{ min}^{-1}$) ergab $b_4 = 6,9 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$. Der Vergleich mit den Resultaten von Abschnitt 3.1 lehrt, daß Essigsäure ebenso wie Glykolsäure die Komplexierung des Am(III) durch H_5DTPE erniedrigt, jedoch nicht so stark wie diese.

Nach diesen Befunden erfolgt die Komplexierung des Am(III) durch H_4ADTE bzw. H_4CDTE in Reaktionsmischungen mit Lanthan nach dem folgenden schon für H_5DTPE abgeleiteten Mechanismus mit zwei parallelen Reaktionspfaden:

(17)

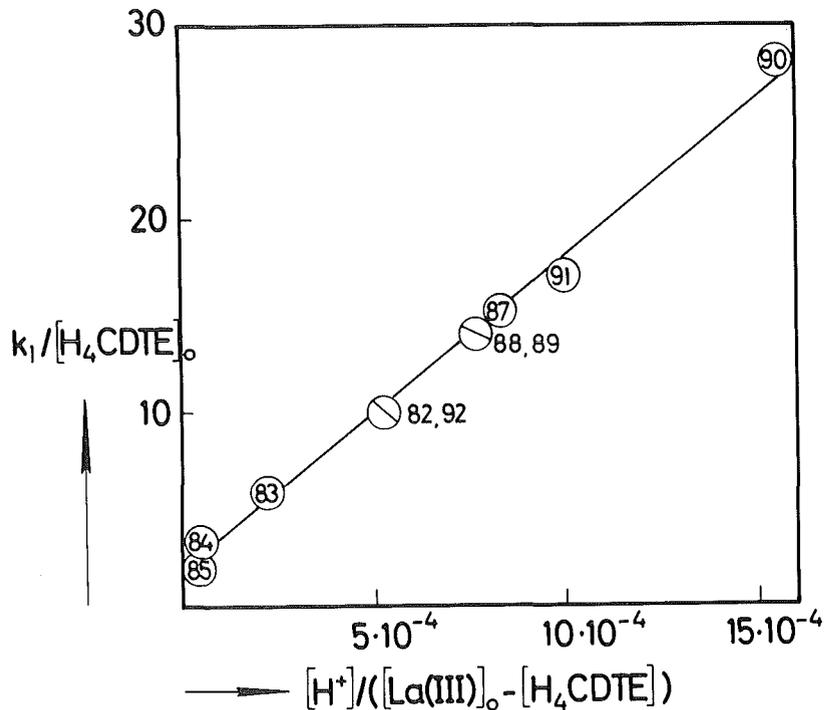
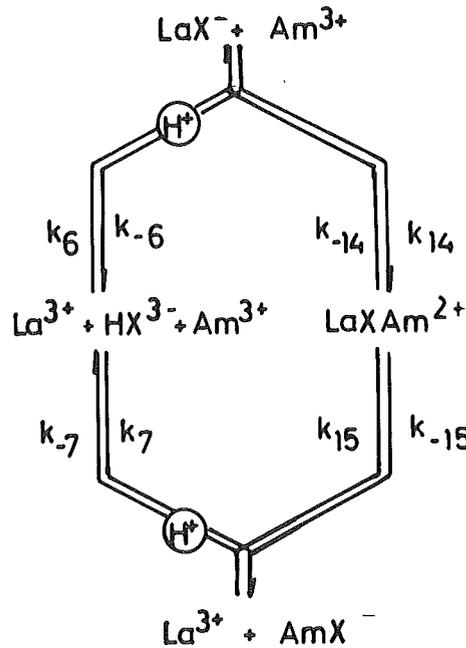


ABBILDUNG 22

Graphischer Nachweis der Gültigkeit von Gleichung 4 im Falle des Systems Am(III)/La(III)/ H_4CDTE/HAC

- Berechnung der Hinreaktionskonstanten des Am(III) für den Wasserstoffionen-katalysierten Reaktionspfad

Die Bildungskonstante k_7 des Komplexes AmX aus $\text{Am}^{3+} + \text{HX}$ berechnet sich nach folgender Beziehung (analog zu 11):

$$(19) \quad k_7 = b_4 \cdot \frac{k_6}{k_{-6}} \\ = b_4 \cdot K_6$$

Hierin ist K_6 die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$K_6 = \beta_{\text{La}} \cdot K_{\text{HX}} \\ = K_{\text{HX}} \cdot \beta_{\text{Am}} (\beta_{\text{La}} / \beta_{\text{Am}})$$

Wie in Abschnitt 3.1.5 muß also auch hier β_{La} bekannt sein, um die Geschwindigkeitskonstante des Am(III) berechnen zu können. Man erhält aus $\beta_{\text{La}} : \beta_{\text{Am}}$ und β_{Am} diese Konstante (s. 3.1.5).

Sowohl für H_4ADTE als auch für H_4CDTE sind keine besonderen Messungen zur Ermittlung des Quotienten der Stabilitätskonstanten erforderlich; schon die normalen Messungen ergaben einen nur partiellen Umsatz des Am, wie das für diesen Zweck der Fall sein muß.

Unmittelbar aus den Messungen erhält man die Konzentrationen von AmX^- ($X = \text{ADTE}, \text{CDTE}$) und $\text{Am}(\text{AC})_{\frac{n}{n}}$. Die anderen, zur Berechnung von $\beta_{\text{La}} : \beta_{\text{Am}}$ benötigten Größen wurden nach folgenden Formeln berechnet:

$$(20) \quad [\text{LaX}^-] = [\text{H}_4\text{X}]_0 - [\text{AmX}^-]$$

$$(21) \quad [\text{Am}^{3+}] = [\text{Am}(\text{AC})_{\frac{n}{n}}] \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{AC}^-] + \beta_2 \cdot [\text{AC}^-]^2}$$

$$(22) \quad [\text{La}^{3+}] = ([\text{La}(\text{III})]_0 - [\text{LaX}^-]) \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{AC}^-] + \beta_2 \cdot [\text{AC}^-]^2}$$

$$(23) \quad [AC^-] = [HAC]_0 - ([La(III)]_0 - [LaX^-]) \frac{\beta_1 [AC^-] + 2\beta_2 [AC^-]^2}{1 + \beta_1 [AC^-] + \beta_2 [AC^-]^2}$$

Formel 20 basiert auf der Prämisse, daß die im Unterschub vorliegende Diaminotetrakarbonsäure H_4X praktisch vollständig in Komplexen gebunden ist, entweder an Am(III) oder an La(III). In Formel 23 ist der Verbrauch an Acetat infolge Bindung an Americium vernachlässigt ($[Am(III)]_0 \ll [HAC]_0$). Die Stabilitätskonstanten der Lanthan-Acetatokomplexe stammen aus (31), $\beta_1 = 36$, $\beta_2 = 300$.

Es wurden nur die Messungen mit höherer H_4X -Konzentration ($\geq 0,003$ m) ausgewertet, um eine höhere Genauigkeit zu erreichen.

H_nX	No.	β_{La}/β_{Am}
H_4ADTE	74	0,0121
	75	0,0116
	76	0,0132
	77	0,0141
Mittel		0,013±0,001
H_4CDTE	87	0,00998
	88	0,00961
	89	0,01065
Mittel		0,0101±0,0003

Unter Verwendung der Americiumstabilitätskonstanten $\beta_1(H_4ADTE) = 15,33$ (16) und $\beta_1(H_4CDTE) = 15,96$ (1,32) erhält man k_7 wie folgt:

$$(24) \quad k_7 = b_4 \cdot K_{HX} \cdot \beta_{Am} \cdot (\beta_{La}/\beta_{Am})$$

$$\begin{aligned}
 \text{H}_4\text{ADTE} : k_7 &= 1,3 \cdot 10^6 \cdot 1,41 \cdot 10^{-9} \cdot 2,14 \cdot 10^{15} \cdot 0,013 \\
 &= (5 \pm 1) \cdot 10^{10} \quad \text{l/Mol} \cdot \text{min} \\
 k_7 &= (8 \pm 2) \cdot 10^8 \quad \text{l/Mol} \cdot \text{sec} \\
 &=====
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{H}_4\text{CDTE} : k_7 &= 1,59 \cdot 10^4 \cdot 5,01 \cdot 10^{-10} \cdot 9,12 \cdot 10^{15} \cdot 0,0101 \\
 &= (7,3 \pm 0,4) \cdot 10^8 \quad \text{l/Mol} \cdot \text{min} \\
 k_7 &= (1,22 \pm 0,06) \cdot 10^7 \quad \text{l/Mol} \cdot \text{sec} \\
 &=====
 \end{aligned}$$

3.3 Die Reaktion von N-Hydroxyäthylendiamintriessigsäure mit Americium(III)

Die Experimente wurden in der unter 3.2 beschriebenen Weise bei Gegenwart von 0,08m Essigsäure ausgeführt.

3.3.1 Untersuchung der Am(III)-Komplexierungsgeschwindigkeit in La(III)/H₃NHADTE/HAC-Reaktionsmischungen

- Zusammensetzung des Komplexes und Umsatz

Americium vermag mit H₃NHADTE sowohl einen 1:1- als auch einen 1:2-Komplex zu bilden (16). Aus den zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen in Abbildung 23 dargestellten Absorptionsspektren ergibt sich für die Kinetikversuche:

a.) Bei Anwesenheit eines Überschusses an Lanthan ($[\text{La(III)}]_0 \gg [\text{H}_3\text{NHADTE}]_0$) entsteht nur der 1:1-Komplex $\text{Am}(\text{NHADTE})^0$!

Kinetikversuch mit La $\lambda_{\text{max}} = 506,1 \text{ nm}$

1:1-Komplex aus Versuchen ohne La $\lambda_{\text{max}} = 506,1 \text{ nm}$

b.) Das Americium liegt nach dem Zugeben zu der Reaktionsmischung zunächst als Acetatokomplex vor. Die anfangs vorhandenen Am(III)-Species hat $\lambda_{\text{max}} = 503,9 \pm 0,2 \text{ nm}$ und daraus folgt, wie die Diskussion in 3.2.2 gezeigt hat, die mittlere Zusammensetzung $\text{Am}(\text{AC})_{0,6}^{2,4+}$.

c.) Im Gleichgewicht ist das Americium nicht vollständig zu $\text{Am}(\text{NHADTE})^{\circ}$ umgesetzt. Unter Verwendung der molaren Extinktionsmoduln

$\text{Am}(\text{AC})_{0,6}^{2,4+}$	$\epsilon_{503,9} = 336$
	$\epsilon_{506,1} = 209$
$\text{Am}(\text{NHADTE})^{\circ}$	$\epsilon_{503,9} = 88$
	$\epsilon_{506,1} = 546$

berechnet man für Versuch 96 (Tabelle 11) im Gleichgewicht 64,8% $\text{Am}(\text{NHADTE})^{\circ}$ und 35,2% $\text{Am}(\text{AC})_{0,6}$. Für die anderen Versuche liegt der Umsatz im Bereich 63-85%.

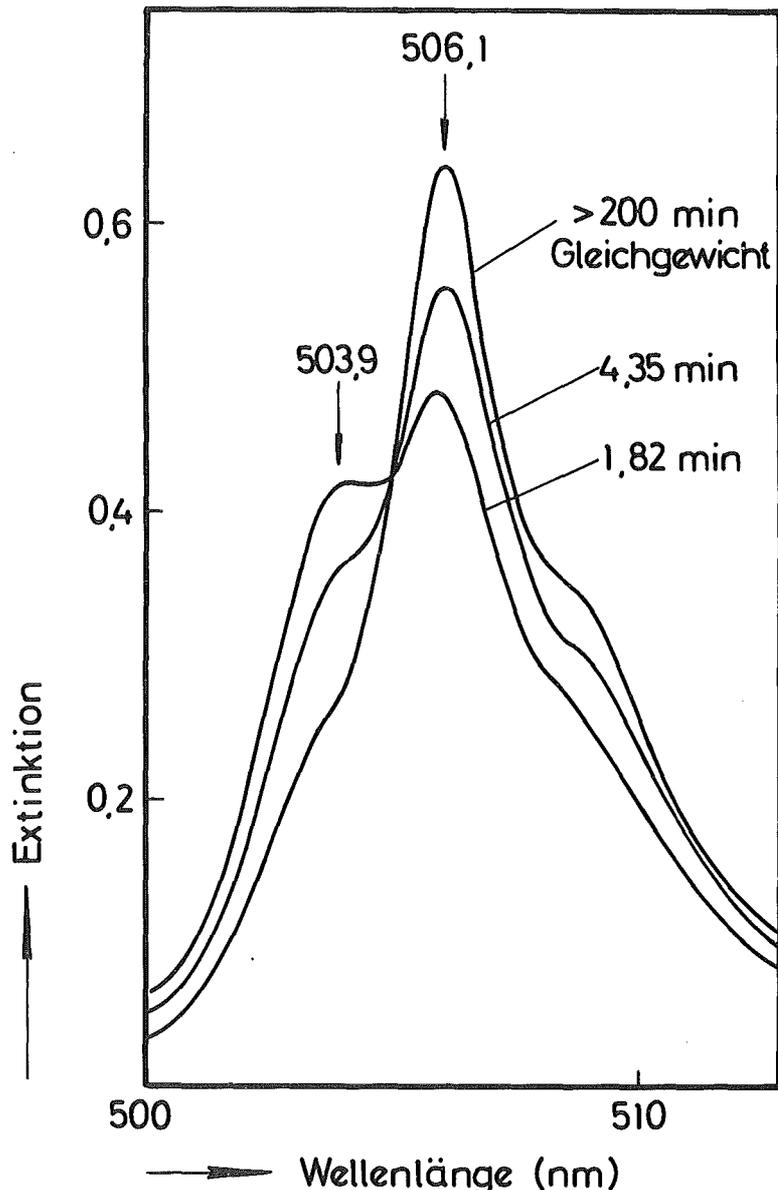


ABBILDUNG 23

Absorptionsspektren von $\text{Am}(\text{III})$ in $\text{La}(\text{III})/\text{H}_2\text{NHADTE}/\text{HAC}$ -Reaktionsmischungen zu verschiedenen Zeiten nach dem Zusammengeben (Versuch 96)

- Die experimentelle Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit
 Es wurden Messungen der Geschwindigkeitskonstanten unter Variation von pCH, La- und H₃NHADTE-Konzentration ausgeführt. Aus den Ergebnissen (Tabelle 11) kommt man bei vier "Abhängigkeiten" zu den gleichen Befunden wie bei den zuvor untersuchten Aminopolykarbonsäuren:

- k_T ist proportional zu [H⁺]
- k_T steigt bei Zunahme der H₃NHADTE-Konzentration
- k_T sinkt bei Zunahme der La(III)-Konzentration
- k_T ist proportional zu $\frac{[H_3NHADTE]_0}{([La(III)]_0 - [H_3NHADTE]_0)}$

Es gilt also im Prinzip Gleichung 4. Dagegen ist die Existenz eines von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängigen k_T-Beitrages nicht unmittelbar ersichtlich. Wäre ein solcher existent, so müßte a₄ signifikant und positiv sein. Die rechnerische Auswertung ergab:

$$\frac{k_T/H_3NHADTE/0,08m HAC}{a_4 = 9 \pm 3 \quad 1/Mol \cdot min}$$

$$b_4 = (3,17 \pm 0,04) \cdot 10^7 \quad 1/Mol \cdot min$$

Der Term a₄ ist aufgrund seines Fehlerbereiches gerade an der Grenze der Signifikanz. Er kann unbeachtet bleiben, da er nur unwesentlich zu k_T beiträgt, z.B. nur ca. 0,2% bei pCH = 6.

Aus den k_T wurden mit Hilfe des für jeden Versuch aus den Extinktionen berechneten Umsatzes die Hinreaktionskonstanten berechnet. Sie zeigen ebenfalls die oben angeführten Abhängigkeiten, das bedeutet, für sie gilt auch Gleichung 4.

$$\frac{k_1/H_3NHADTE/0,08m HAC}{a_4 = -2 \pm 4 \quad 1/Mol \cdot min}$$

$$b_4 = (2,44 \pm 0,07) \cdot 10^7 \quad 1/Mol \cdot min$$

Vorzeichen und Fehlerbereich von a₄ sind so zu interpretieren, daß bei H₃NHADTE kein von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängiger Beitrag zu k₁ nachgewiesen ist.

TABELLE 11 Messungen im System Am(III)/La(III)/H₃NHADTE/HAC
($\mu = 1 \text{ NH}_4\text{ClO}_4$, 26°C)

No.	pCH	Am(III) Mol/l	H ₃ NHADTE Mol/l	La(III) Mol/l	HAC Mol/l	k_T min ⁻¹	k_T / H^+ l/T Mol·min	k_1 min ⁻¹
93	6,29	0,00159	0,002	0,08	0,08	0,454±0,012	0,882·10 ⁶	0,296
94	6,38	0,00158	0,002	0,08	0,08	0,373±0,028	0,887·10 ⁶	0,243
95	6,55	0,00155	0,002	0,08	0,08	0,242±0,007	0,865·10 ⁶	0,154
96	6,65	0,00151	0,002	0,08	0,08	0,180±0,007	0,815·10 ⁶	0,117
97	6,49	0,00159	0,002	0,032	0,08	0,70 ±0,04	2,15 ·10 ⁶	0,541
98	6,69	0,00159	0,002	0,032	0,08	0,50 ±0,06	2,16 ·10 ⁶	0,379
99	6,65	0,00160	0,002	0,032	0,08	0,498±0,01	2,19 ·10 ⁶	0,369
100	6,70	0,00157	0,002	0,032	0,08	0,436±0,012	2,20 ·10 ⁶	0,323
101	6,86	0,00155	0,002	0,032	0,08	0,30 ±0,02	2,21 ·10 ⁶	0,227
102	6,57	0,00157	0,002	0,056	0,08	0,326±0,006	1,22 ·10 ⁶	0,227
103	6,48	0,00157	0,002	0,069	0,08	0,324±0,004	0,97 ·10 ⁶	0,210
104	6,75	0,00154	0,003	0,08	0,08	0,248±0,002	1,40 ·10 ⁶	0,185
105	6,63	0,00156	0,004	0,08	0,08	0,430±0,006	1,85 ·10 ⁶	0,346
106	6,61	0,00157	0,005	0,08	0,08	0,543±0,001	2,2 ·10 ⁶	0,462

3.3.2 Untersuchung des Einflusses der Essigsäure auf die
Komplexierungsgeschwindigkeit des Am(III) in
La/H₃NHADTE-Lösungen

- Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten mit und ohne
Gegenwart von Essigsäure

Um den Einfluß der Essigsäure kennen zu lernen, wurde eine
Kinetikmessung in reiner La(III)-H₃NHADTE-Reaktionsmischung
ausgeführt (No. 107, Tabelle 12), deren Ergebnis hier dem
Mittel aus den, unter vergleichbaren Bedingungen ausgeführten,
Messungen 97-101 gegenübergestellt ist:

$$\begin{array}{ll} \text{ohne HAC (107)} & k_T / [H^+] = 4,02 \cdot 10^5 \quad \text{l/Mol} \cdot \text{min} \\ \text{mit HAC (97-101)} & k_T / [H^+] = 2,18 \cdot 10^6 \quad \text{l/Mol} \cdot \text{min} \end{array}$$

Essigsäure erhöht also die Komplexierungsgeschwindigkeit.

Bemerkenswert ist das Ausmaß des Einflusses der Essigsäure
im Falle der H₃NHADTE. Bei 0,08m Konzentration ist die Ge-
schwindigkeit um das Fünffache höher als ohne Essigsäure.
Das ist weit mehr, als bei den anderen untersuchten Amino-
polykarbonsäuren beobachtet wurde.

TABELLE 12 Messungen des Einflusses der Essigsäure auf die
Am(III)-Komplexierung in La/H₃NHADTE-Lösungen
(La(III):0,032m; H₃NHADTE:0,002m; 26°C; μ=1 NH₄ClO₄)

No.	107	108	109	110
pCH	6,00	6,73	6,69	6,65
La(III) Mol/l	0,032	0,08	0,08	0,08
HAC Mol/l	0	0,32	0,24	0,16
k _T min ⁻¹	0,402±0,001	0,55±0,02	0,456±0,003	0,432±0,008
mittlere Zusammen- setzung der Am/ Acetatokomplexe				
		Am(AC) _{0,99}	Am(AC) _{0,79}	Am(AC) _{0,69}
ε _{503,9}	-	329	326	322
ε _{506,1}	-	213	215	219
%Am(NHADTE) ^o im Gleichgewicht	83,7	50,3	53,2	58,2
k ₁ min ⁻¹	0,337	0,277	0,242	0,251

- Ableiten einer quantitativen Beziehung für den Einfluß der Essigsäure

Es wurden Versuche mit Essigsäurekonzentrationen von 0,16 bis 0,32 Mol/l ausgeführt. Die damit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 12 zusammengestellt, zusammen mit weiteren für die Auswertung benötigten Angaben.

Um den reinen Einfluß der Essigsäure erkennen zu können, müßten eigentlich alle anderen variierbaren Parameter konstant gehalten werden. Das war ohne weiteres gegeben für $[La(III)]_0$ und $[H_3NHADTE]_0$. Der unterschiedliche pCH kann durch Bilden des Quotienten $k / [H^+]$ ausgeglichen werden. Abbildung 24 lehrt auf diese Weise, daß k_1 direkt proportional zur Konzentration der Essigsäure ansteigt. Es gilt:

$$(25) \quad \frac{k}{[H^+]} = b_{25} + c_{25} \cdot [HAC]$$

Die Rückreaktions-Geschwindigkeitskonstante k_{-1} ($=k_T - k_1$) wächst ebenfalls mit der HAC-Konzentration an, jedoch überproportional. Das gleiche gilt für k_T , wenn auch hier die Abweichung von der direkten Proportionalität geringer ist.

Dieser Befund bedeutet, daß die Geschwindigkeitskonstanten sich aus zwei Beiträgen zusammensetzen, einem von der Essigsäurekonzentration abhängigen und einem davon unabhängigen. Beide hängen außerdem von der Wasserstoffionenkonzentration ab. Es gilt streng für k_1 :

$$k = b_{25} \cdot [H^+] + c_{25} \cdot [HAC] \cdot [H^+]$$

Die beiden Konstanten wurden aus den Daten der Versuche 93-96 und 108-110 berechnet, die gleiche Konzentrationen an La(III) bzw $H_3NHADTE$ hatten.

Bezug	b_{25} 1/Mol·min	c_{25} l ² /Mol ² ·min
k_1	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^6$

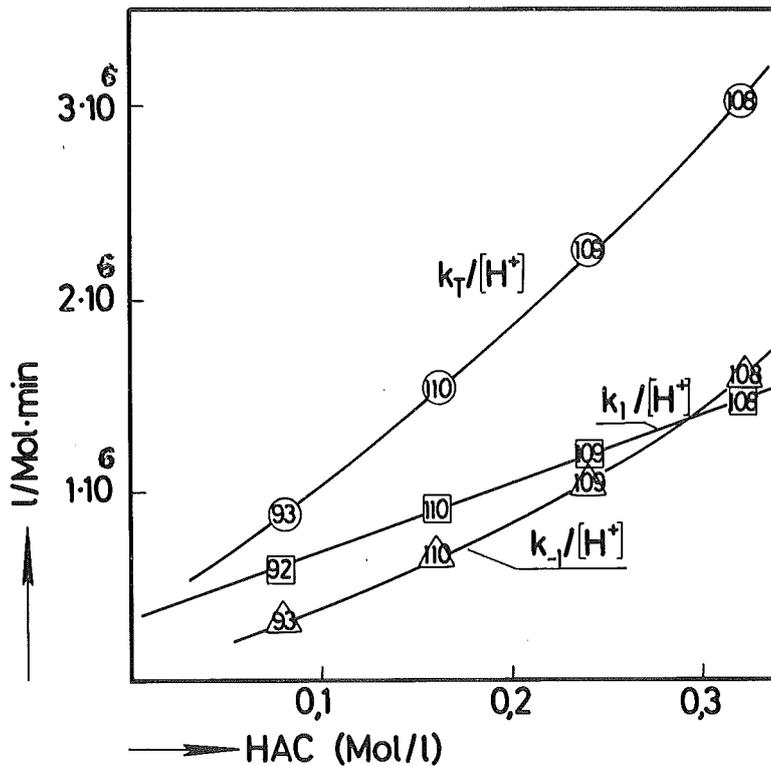


ABBILDUNG 24 Graphische Darstellung des Einflusses von Essigsäure auf die Geschwindigkeit der Komplexbildung von Am(III) in La/H₃NHADTE-Lösungen

- Die experimentelle Geschwindigkeitsgleichung für k_1 mit Berücksichtigung des Essigsäureeinflusses

Führt man die mit Gleichung 25 festgestellte Proportionalität in Gleichung 4 ein, erhält man wegen $a_4 \approx 0$ die alle bekannten Einflußgrößen berücksichtigende experimentelle Geschwindigkeitsgleichung:

$$(26) \quad k = (b_{26} + c_{26} \cdot [\text{HAC}]) \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_n\text{X}]_0}{[\text{La(III)}]_0 - [\text{H}_n\text{X}]_0}$$

An die Stelle der einen Konstante b_4 des Wasserstoffionen-konzentrations-abhängigen Reaktionspfades tritt die Summe $b_{26} + c_{26} \cdot [\text{HAC}]$, d.h. Gleichung 26 postuliert zwei Wasserstoffionenkonzentrations-abhängige Reaktionspfade, darunter einen der von der Essigsäurekonzentration abhängt.

Aus den Äquivalenzen der Konstanten in den Gleichungen 4, 25 und 26 wurden die Berechnungsformeln für b_{26} und c_{26} abgeleitet, wobei man erhielt:

$$c_{26}(k_1) = c_{25}(k_1) \cdot \frac{[La(III)]_0 - [H_3NHADTE]_0}{[H_3NHADTE]_0}$$

$$= (3,9 \pm 0,1) \cdot 10^6 \cdot \frac{0,08 - 0,002}{0,002}$$

$$c_{26}(k_1) = (1,52 \pm 0,04) \cdot 10^8 \quad l^2/Mol^2 \cdot min$$

=====

$$b_{26}(k_1) = b_4 - c_{26}(k_1) \cdot [HAC]$$

$$= (2,44 \pm 0,07) \cdot 10^7 - (1,52 \pm 0,04) \cdot 10^8 \cdot 0,08$$

$$b_{26}(k_1) = (1,19 \pm 0,06) \cdot 10^7 \quad l/Mol \cdot min$$

=====

3.3.3 Überlegungen zum Reaktionsmechanismus der Komplexierung des Am(III) in La(III)/H₃NHADTE-Reaktionsmischungen

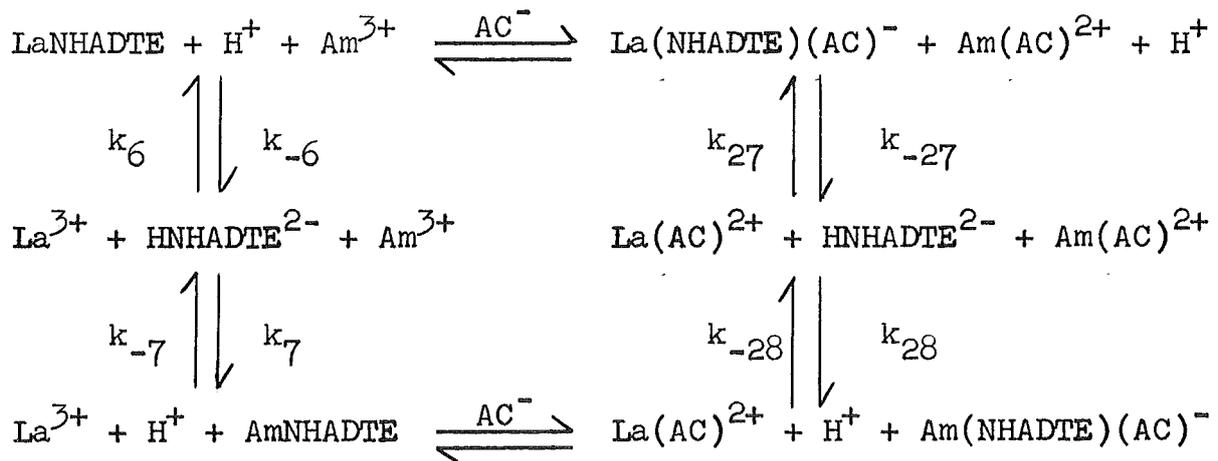
- Reaktionspfade

Die experimentelle Geschwindigkeitsgleichung für k_T bzw. k_1 ist - wenn man zunächst vom Einfluß der Essigsäure absieht - von der gleichen Form wie bei H₅DTPE und H₄ADTE. Man hat also das gleiche Reaktionsschema anzunehmen. Jedoch trägt nur die von Wasserstoffionen katalysierte Reaktion signifikant zum Umsatz bei. Allerdings läuft diese Reaktion über zwei verschiedene durch b_{26} bzw. c_{26} gekennzeichnete Reaktionspfade.

Keiner besonderen Diskussion bedarf b_{26} , es ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionsfolge 6 (S. 46), bei der Hydrogenkomplexe LaHX bzw. AmHX als Übergangszustände angenommen werden.

Für den von der Essigsäurekonzentration abhängigen Reaktionspfad wird hiermit die Hypothese aufgestellt, daß er über die Mischkomplexe Am(NHADTE)(AC)⁻ bzw. La(NHADTE)(AC)⁻ läuft, die unter Beteiligung von Wasserstoffionen in das Hydrogenanion und den 1:1-Acetatokomplex dissoziieren bzw. aus ihnen gebildet werden. Derartige Mischkomplexe sind bei Americium bekannt,

wenn auch nicht speziell mit $[HAC]$ (16). Es erscheint plausibel, daß solche Mischkomplexe am Ligandenaustausch teilnehmen, wenn sie ohnehin in der Lösung vorliegen. Daß sie schneller reagieren als die einfachen Aminopolykarbonsäurekomplexe ($c_{26} > b_{26}$) ist ebenfalls plausibel, da die höhere Koordination und die höhere negative Ladung des Mischkomplexes alle Bindungen labilisiert. Die gefundene Proportionalität zwischen k_1 und $[HAC]$ entspricht gerade der für einen Monoacetato-Mischkomplex zu erwartenden Abhängigkeit von der Acetationenkonzentration.



- Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der
Komplexierungsreaktion

Man kann nur k_7 berechnen und nicht k_{28} , da man dazu die Gleichgewichtskonstante der Mischkomplexe benötigt. Es gilt:

$$k_7 = b_{26} \cdot K_{HX} \cdot \beta_{\text{Am}} \cdot (\beta_{\text{La}} / \beta_{\text{Am}})$$

Nach dem im Prinzip in 3.2.3 beschriebenen Verfahren erhielt man aus den Versuchen 104-106 den Quotienten $\beta_{La}/\beta_{Am} = 0,0201 \pm 0,0006$. Mit der Stabilitätskonstante des $Am(NHADTE)^{\circ}$ aus (16) liefert das:

$$\begin{aligned} k_7 &= 1,25 \cdot 10^7 \cdot 1,17 \cdot 10^{-10} \cdot 6,92 \cdot 10^{14} \cdot 0,0201 \\ &= (2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{10} \quad \text{l/Mol} \cdot \text{min} \\ &= (3,4 \pm 0,2) \cdot 10^8 \quad \text{l/Mol} \cdot \text{sec} \\ &===== \end{aligned}$$

3.4 Vergleichende Untersuchung der Komplexbildungskinetik von Americium, Curium und Californium

- Erforderliche Meßgenauigkeit und angewandte Experimentiertechnik

Bei vergleichenden physikalisch-chemischen Messungen der dreiwertigen Actiniden steht man immer vor dem Problem, daß die Unterschiede von Element zu Element nur einige 10% ausmachen und der Meßfehler im gleichen Bereich liegt. Besonders ungünstig sind die Verhältnisse bei dem Paar Americium und Curium, mit Unterschieden von häufig nur wenigen %.

So war es auch trotz sorgfältigstem Arbeiten nicht möglich, aus separat auf der Basis von radioaktiven Messungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der drei Elemente eindeutige Aussagen über deren relative Komplexbildungskinetik zu machen. Eine wesentliche Ursache für die Schwierigkeiten liegt in der Tatsache, daß die α -Zerfallsrate von Lösungen bestimmt werden muß, die Lanthan enthalten. Dadurch treten unkontrollierbare Selbstabschirmeffekte der Zählpräparate auf. Es zeigte sich, daß auch Mitteln von sehr vielen Messungen keine Lösung ist.

Die geplanten Untersuchungen ließen sich erst realisieren, als auf Versuche mit einem Gemisch der drei Elemente übergegangen wurde. Dabei muß für jede Aktivitätszählung ein α -Spektrum aufgenommen werden und dieses muß von ausreichender Qualität sein, um sauber getrennte Peaks zu haben. Es ist nicht möglich die normale Präpariermethode für hochaufgelöste α -Spektren, die Elektrodeposition, anzuwenden, da dabei ein unterschiedlicher Abscheidungsgrad nicht ausgeschlossen

werden kann. Als ausreichend erwies sich das Präparieren durch Eindampfen und Glühen auf poliertem Edelstahl unter konstanten Arbeitsbedingungen. Aber auch mit diesem Verfahren mußten viele Versuche (mehr als 80%) wegen schlechter Qualität eines oder mehrerer Zählpräparate verworfen werden. Jede Aktivitätsmessung wurde mit drei Parallelpräparaten vorgenommen. Trotz aller Bemühungen zur Verbesserung der Versuchskinetik ließ sich bei weitem nicht die mit der spektral-photometrischen Methode ohne weiteres gegebene Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erreichen!

Alle Experimente mit Am/Cm/Cf-Mischungen wurden bei Gegenwart von 0,02m Essigsäure ausgeführt. Die Ionenstärke war 0,5 und wurde mit NH_4ClO_4 eingestellt. Mit Ionenstärke 1 war keine ausreichende Qualität der Zählpräparate zu erreichen.

- Beispiel einer Meßreihe

Abbildung 25 zeigt als Beispiel eine Serie von "mittelguten" α -Spektren, die bei Kinetikversuch 117 erhalten wurde. Die Zählpräparate sind aus aliquoten Teilen des Durchlaufs der jeweiligen Ionenaustauschtrennung angefertigt, d.h., sie enthalten die in komplexierter Form vorliegende Aktivität. Jedes Spektrum stammt aus einem Ansatz, wobei zwischen der Zugabe der Aktivität zur Reaktionsmischung und der Ionenaustauschabtrennung des noch nicht komplexierten Teils verschieden lang gewartet wurde. Dementsprechend steigt die Aktivität mit der (Warte-) Zeit. Man erkennt ferner, daß auch die Intensitätsverhältnisse der drei Peaks sich ändern und wird so direkt auf die unterschiedliche Komplexierungsgeschwindigkeit hingewiesen!

Die graphische Auswertung der Experimentreihe von Versuch 117 zeigt Abbildung 26. Bei allen drei Nukliden tritt ein Nullzeit-Austausch auf. Er rührt von der endlichen Dauer des Mischens nach der Zugabe der Aktivität her. An der unterschiedlichen Steilheit der Geraden ist die verschiedene Komplexierungsgeschwindigkeit zu erkennen. Demnach ist die Reihenfolge zunehmender Geschwindigkeit $\text{Cm} < \text{Am} < \text{Cf}$!

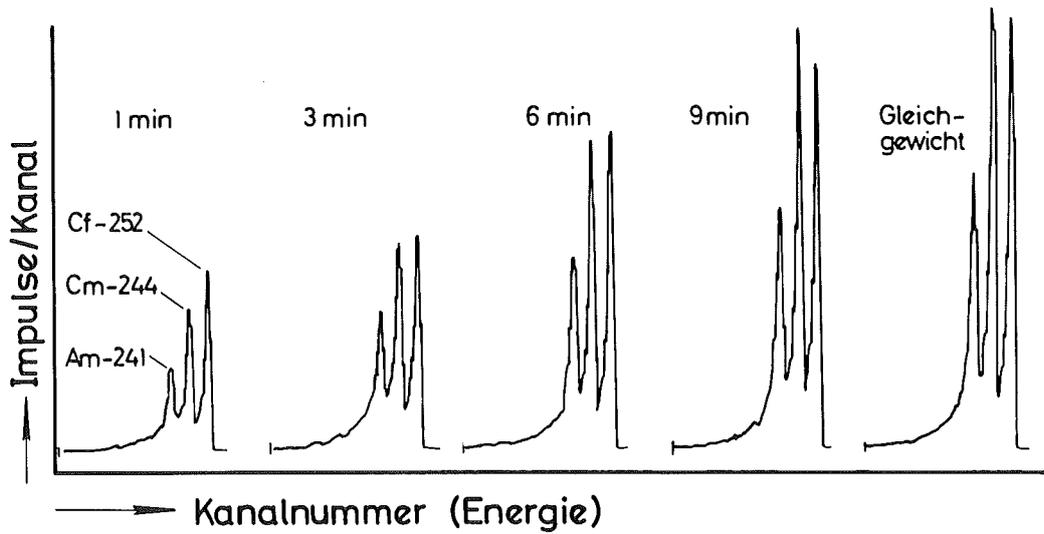


ABBILDUNG 25 α -Spektren der Komplexfractionen einer Kinetik-Versuchsreihe mit Am-241, Cm-244 und Cf-252 in La/ H_3 NHADTE-Reaktionsmischungen (Versuch 117)

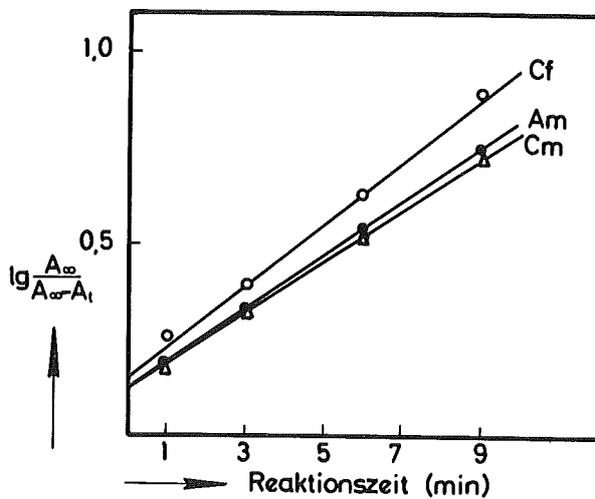


ABBILDUNG 26 Zeitlicher Verlauf der Komplexbildung von Am(III), Cm(III), Cf(III) in La(III)/N-Hydroxy-äthyl-äthylendiamintriessigsäurereaktionsmischung (Versuch 117)

- Untersuchungen

Es ist davon auszugehen, daß die drei Elemente Homologe sind, daß also die gleichen Reaktionsmechanismen und die gleichen experimentellen Geschwindigkeitsgleichungen gelten. Für die Abhängigkeit von pCH bestätigte sich dies bei zwei Kontrollen (H_4ADTE , H_5DTPE). Daher war es nicht erforderlich die extensive Untersuchung der Abhängigkeiten von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung, wie sie bei Americium bereits ausgeführt wurde, hier zu wiederholen.

Der pCH wurde jeweils so gewählt, daß nur der von der Wasserstoffionenkonzentration abhängige Beitrag zu k_T eine Rolle spielt. Dadurch ist es zulässig, selbst aus einem gemessenen k_T bzw. k_1 die Konstante b der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung zu berechnen.

3.4.1 Die Komplexierungsgeschwindigkeiten von Americium, Curium und Californium in La(III)/ H_5DTPE /HAC-Reaktionsmischungen

- Versuche

Es wurden Messungen bei zwei pCH-Werten unter den für alle Versuche dieses Abschnitts gleichen Reaktionsbedingungen (La: 0,0009m; H_nX : 0,00005m) ausgeführt. Im Falle der H_5DTPE ergab sich dabei eine außerordentlich langsame Reaktion, mit einer 50%-Umsatz-Zeit von mehreren Tagen. Für eine schnellere Reaktion, die ohne weiteres einstellbar wäre (z.B. niedrigerer pCH), bestand kein Bedürfnis. Der erreichte Umsatz nach Einstellung des Austauschgleichgewichtes war bei H_5DTPE praktisch 100%. Demnach ist k_T gleich k_1 .

Die Versuchsparameter und Resultate sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

- Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration

Wie die Konstanz des Quotienten $k_T/[H^+]$ in Tabelle 13 zeigt, gilt für alle drei Elemente die bei Americium schon ausführlich geprüfte Proportionalität von k_T und $[H^+]$.

TABELLE 13 Messungen der Komplexbildungskinetik von Am, Cm und Cf im System La(III)/H₅DTPE/HAC
(La(III):0,00092m; H₅DTPE:0,00005m;
HAC:0,02m; 26°C; μ=0,5 NH₄ClO₄)

No.	111	112
pCH	5,44	5,88
Am(III) $k_T \text{ min}^{-1}$	0,0050±0,0002	0,00143±0,00006
$k_T/[H^+] \text{ l/Mol}\cdot\text{min}$	1370	1090
Cm(III) $k_T \text{ min}^{-1}$	0,00394±0,00002	0,00134±0,00006
$k_T/[H^+] \text{ l/Mol}\cdot\text{min}$	1090	1020
Cf(III) $k_T \text{ min}^{-1}$	0,0069±0,0001	0,0030±0,0001
$k_T/[H^+] \text{ l/Mol}\cdot\text{min}$	1900	2270

= Die Konstante b_4 der experimentellen Geschwindigkeitsgleichung

Sie wird aus den gemessenen k_T nach Gleichung 4 unter Vernachlässigen des a-Gliedes wie folgt erhalten:

$$b_4 = k_T \frac{[La(III)]_0 - [H_5DTPE]_0}{[H^+] \cdot [H_5DTPE]_0}$$

Die gemittelten Resultate der Rechnungen für Versuch 111 und 112 sind nachstehend angegeben. Der angeführte Fehler ist die halbe Differenz aus den zwei vorliegenden Einzelwerten!

H ₅ DTPE/ k_T (0,02m HAC)	Am(III)	$b_4 = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ l/Mol}\cdot\text{min}$
	Cm(III)	$b_4 = (1,83 \pm 0,06) \cdot 10^4 \text{ l/Mol}\cdot\text{min}$
	Cf(III)	$b_4 = (3,6 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ l/Mol}\cdot\text{min}$

- Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der drei Transurankationen

Sowohl aus den k_T als auch - die beiden Versuche zusammenfassend - aus b_4 folgt für die Geschwindigkeitskonstante (d.h. für die Reaktionsgeschwindigkeit):

$$k_{Cm} < k_{Am} < k_{Cf}$$

An dieser Reihenfolge ist auffällig, daß Cm langsamer reagiert als Am. Regelgerecht wäre eine Zunahme von k_T mit steigender Ordnungszahl, also daß Cm schneller als Am reagiert. Das kinetische Verhalten von Cf entspricht dagegen der Regel.

3.4.2 Die Komplexierungsgeschwindigkeiten von Americium, Curium und Californium in La(III)/H₄ADTE/HAC-Reaktionsmischungen

- Versuche

Mit Americium wurden drei Versuche bei verschiedenem pCH ausgeführt. Mit dem Gemisch der drei Elemente wurde ein Versuch gemacht. In allen Fällen war der Umsatz nach Gleichgewichtseinstellung um 50%.

TABELLE 14 Messungen der Komplexierungskinetik von Am, Cm und Cf im System La(III)/H₄ADTE/HAC
(La: 0,00092m; H₄ADTE: 0,00005m, HAC: 0,02m;
26°C; $\mu=0,5 \text{ NH}_4\text{ClO}_4$)

No.	Element	pCH	k_T (min ⁻¹)	Umsatz im GG %	k_1 (min ⁻¹)
113	Am	5,95	0,0863±0,0004	53	0,0458
114	Am	6,44	0,028±0,001	58	0,0165
115	Am	6,77	0,0144±0,0002	60	0,0864
116	Am	6,42	0,0369±0,0007	48	0,0178
	Cm	6,42	0,0328±0,0007	49,3	0,0162
	Cf	6,42	0,041±0,001	55,8	0,0230

- Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration bei Americium
Abbildung 27 zeigt, daß k_T und k_1 linear mit der Wasserstoff-
ionenkonzentration ansteigen. Man findet also im Indikator-
maßstab die gleiche Abhängigkeit wie bei den Messungen mit
Makrokonzentrationen.

Eigentlicher Zweck dieser Versuchsserie war die genaue Er-
mittlung des Beitrages des von $[H^+]$ unabhängigen Beitrages
zur Geschwindigkeitskonstanten. Eine Abschätzung mit a_4 aus
Abschnitt 3.2 für pCH 6,42 und 0,00005m H_4ADTE , den Arbeits-
bedingungen des Versuches mit dem Nuklidgemisch, ergibt für
diesen Beitrag einen Anteil in Höhe weniger als 1% von k_T .
Die Konstanten der experimentellen Reaktionsgleichung errech-
net man aus den Versuchen 113 bis 115 zu:

$k_T/Am/H_4ADTE/0,02m HAC$			
a_4	=	(13 ± 4)	1/Mol·min
b_4	=	$(1,305 \pm 0,06) \cdot 10^6$	1/Mol·min
$k_1/Am/H_4ADTE/0,02m HAC$			
a_4	=	$(5,0 \pm 0,5)$	1/Mol·min
b_4	=	$(7,12 \pm 0,08) \cdot 10^5$	1/Mol·min

Mit diesen Konstanten ergibt sich der Beitrag des von der
Wasserstoffionenkonzentration unabhängigen Terms zu k_T bzw.
 k_1 für Versuch 116 (pCH 6,42) zu 1,7 % (k_T) bzw. 0,4 %
(k_1). Man kann also bei pCH 6,42 den a-Term vernachlässigen,
d.h. die Konstante b aus den Daten für den einen pCH ausrechen-
nen. Das gilt auch für Cm und Cf, da nicht mit größeren Un-
terschieden zwischen diesen und Am zu rechnen ist.

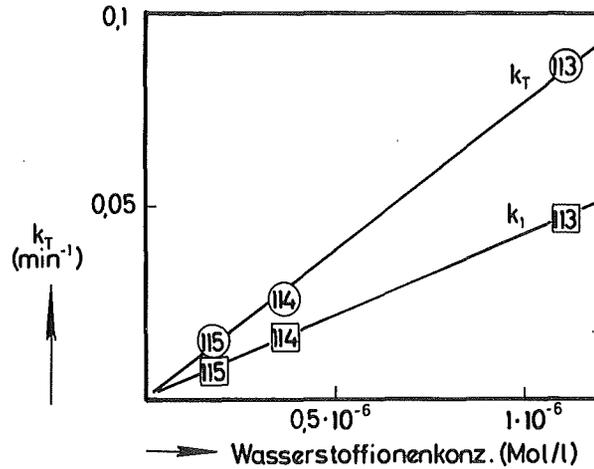


ABBILDUNG 27 Die Geschwindigkeitskonstante des H_4ADTE -Austausches zwischen $Am(III)$ und $La(III)$ als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration
 (La: 0,00092m; H_4ADTE : 0,00005m; Am: Indikator-konz.; 26°C, $\mu=0,5 NH_4ClO_4$)

- Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der drei Transurankationen

Die Konstanten b der experimentellen Geschwindigkeitsgleichung sind:

	$b_4(k_T)$ l/Mol·min	$b_4(k_1)$ l/Mol·min
Am	$(1,69 \pm 0,01) \cdot 10^6$	$0,815 \cdot 10^6$
Cm	$(1,50 \pm 0,01) \cdot 10^6$	$0,741 \cdot 10^6$
Cf	$(1,88 \pm 0,02) \cdot 10^6$	$1,053 \cdot 10^6$

Sie steigen in der Reihenfolge $Cm < Am < Cf$, also in der gleichen Sequenz, wie sie bei H_5DTPE nachgewiesen wurde.

3.4.3 Die Komplexierungsgeschwindigkeiten von Americium, Curium und Californium in La(III)/H₃NHADTE/HAC-Reaktionsmischungen

Die Ergebnisse der Versuche mit einem Gemisch aller drei Nuklide sowie der daraus berechneten Konstanten "b" der experimentellen Geschwindigkeitsgleichung sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Man findet wieder die Reihenfolge $Cm < Am < Cf$ für k_T und k_1 .

TABELLE 15 Daten der Komplexierungskinetik von Am, Cm und Cf im System La(III)/H₃NHADTE/HAC
(La(III): 0,00092m; H₃NHADTE: 0,00005m; HAC: 0,02m; 26°C; $\mu=0,5$ NH₄ClO₄)

No.	117		
pCH	6,64		
	Am	Cm	Cf
k_T min ⁻¹	0,162±0,001	0,154±0,001	0,182±0,004
% Umsatz zu M(NHADTE) ⁰	70,1	71,4	73,6
k_1 min ⁻¹	0,113	0,110	0,134
$b_4(k_T)$ 1/Mol·min	(1,23±0,01)·10 ⁷	(1,14±0,01)·10 ⁷	(1,38±0,03)·10 ⁷
$b_4(k_1)$ 1/Mol·min	0,858·10 ⁷	0,835·10 ⁷	1,02·10 ⁷

3.5 Diskussion der kinetischen Daten

3.5.1 Die experimentelle Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit

Für alle hier untersuchten Liganden wurde im Prinzip die gleiche Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung des Ligandenaustausches gefunden:

$$k = a \cdot [\text{H}_n\text{X}]_0 + b \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_n\text{X}]_0}{[\text{La(III)}]_0 - [\text{H}_n\text{X}]}$$

Sie gilt nicht nur für die totale Geschwindigkeitskonstante k_T , sondern insbesondere für die Hinreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 . Stets liefert bei $\text{pCH} \leq 6$ der b-Term den überwiegenden Beitrag zum Gesamtumsatz.

Für die Diskussion der Ergebnisse werden die Geschwindigkeitskonstanten k_T und k_1 , das sind die totale und die Hinreaktionskonstante des Ligandenaustausches herangezogen. Auf eine Angabe der Rückreaktionskonstante k_{-1} wurde in den vorangehenden Abschnitten mit einer Ausnahme verzichtet, da sie sich nur ungenau als Differenz zweier großer Zahlen ergibt ($k_{-1} = k_T - k_1$). Dementsprechend wird sie hier auch nicht weiter diskutiert.

- Vergleich mit den Ergebnissen von Choppin et al. (3,20)

Diese einzige von anderer Seite mit einem Transuran ausgeführte Untersuchung ergab für den Austausch von H_4ADTE zwischen Lanthan und Americium eine Geschwindigkeitsgleichung mit nur einem Term, der dem obigen b-Term entspricht. Das heißt, es wurde nur der Wasserstoffionen-abhängige Reaktionspfad erkannt. Die Untersuchung wurde mit einer Reaktionsmischung ausgeführt, die der bei den Am/Cm/Cf-Vergleichsuntersuchungen angewandten analog ist, insbesondere gleiche Ionenstärke (0,5) und gleiche HAC-Konzentration (0,02m) hatte. Die Gegenüberstellung der beiden Hinreaktionskonstanten der experimentellen Geschwindigkeitsgleichung ergibt:

diese Arbeit	$\lg b_4 = 5,91$	
Choppin (3)	$\lg k = 5,78$	($k \simeq b_4!$)

also eine sehr gute Übereinstimmung. Daß Choppin et al. den Wasserstoffionen-unabhängigen Term nicht fanden, liegt vermutlich daran, daß sie den Meßbereich nicht auf genügend hohe pCH-Werte ausdehnten ($pCH \leq 6,3!$).

- Vergleich mit den Lanthaniden

Aus der nahen chemischen Verwandtschaft der Actiniden und Lanthaniden kann man große Ähnlichkeit auch in der Ligandenaustauschkinetik erwarten.

Bei H_5DTPE gibt es nur von Cer eine Untersuchung (10). Die Geschwindigkeitsgleichung hat zwei Terme, einen zu $[H^+]^2$ proportionalen und einen von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängigen. Hinsichtlich des ersten Terms unterscheiden sich demnach Americium und Cer.

Für die Kinetik der Komplexbildung von H_4ADTE mit Lanthaniden fanden mehrere Autoren unterschiedliche Ergebnisse. Rühl (26) gibt bei Praseodym, Neodym, Europium und Erbium eine Geschwindigkeitsgleichung der Komplexdissoziation mit drei Termen an: $k_D = a_0 + a_1 \cdot [H^+] + a_2 \cdot [H^+]^2$. Er findet also einen Wasserstoffionen-unabhängigen und zwei Wasserstoffionen-abhängige Terme. Dagegen finden Glentworth et al. (10,27) bei Cer und Yttrium, Choppin et al. (3) bei Europium und Betts et al. (2) bei Lanthan und Neodym für den Ligandenaustausch nur den Wasserstoffionen-abhängigen Term.

Eine ähnliche Diskrepanz zwischen verschiedenen Experimentatoren in Bezug auf die Art und Zahl der wirksamen Reaktionsbeiträge (d.h. Geschwindigkeitsgleichungs-Terme) besteht auch bei H_4CDTE . So stellten Nyssen et al. (17) bei H_4CDTE für alle Lanthanidenelemente die gleiche Beziehung für k_1 fest, wie sie im Rahmen dieser Arbeit für Americium gefunden wurde. Dagegen geben Glentworth et al. (10) einen weiteren Term an. Bei $H_3NHADTE$ finden diese Autoren dagegen nur den Wasserstoffionen-abhängigen Term.

Alle Veröffentlichungen über die Komplexbildungskinetik von Lanthaniden mit Aminopolykarbonsäuren stimmen darin überein, daß ein Wasserstoffionen-abhängiger Term der experimentellen Geschwindigkeitsgleichung existiert. In dieser Hinsicht ist also die vermutete Ähnlichkeit zwischen Lanthaniden(III) und Actiniden(III) ohne Ausnahme bestätigt.

Weniger gut scheint die Ähnlichkeit in Bezug auf die Existenz eines Wasserstoffionen-unabhängigen Geschwindigkeitsterms gesichert zu sein. In den Fällen, wo er bei den Lanthaniden nicht gefunden wurde, ist jedoch der Meßbereich so, daß er nicht bemerkt werden konnte.

Einen zahlenmäßigen Vergleich zwischen den Lanthaniden und den Actiniden gibt folgende Zusammenstellung von b_4 -Werten der Reaktion mit LaADTE^{3-} :

		Eu(III)	Am(III)
$\lg b_4(k_1)$	l/Mol·min	5,93	5,91

Bei gleicher Stellung in der F-Serie ist die Ligandenaustauschgeschwindigkeit des Actinids gleich der des Lanthanids.

- Vergleich mit anderen Metallkationen

Der Ligandenaustausch zwischen Zn(II) und NiADTE^{2-} sowie zwischen Cu(II) und NiCDTE^{2-} folgt der gleichen Geschwindigkeitsgleichung wie der jeweils entsprechende Austausch zwischen Am(III) und LaX^{3-} (8). Im Gegensatz zu der Übereinstimmung in Bezug auf die wirksamen Reaktionsbeiträge steht der außerordentlich große Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Austauschreaktionen mit Zink und Nickel verlaufen in der Regel um Zehnerpotenzen langsamer als die mit Americium und Lanthan. So hat z.B. für $\text{Zn}^{2+}/\text{NiADTE}^{2-}$ die Konstante $a_4(k_1)$ den Wert 0,00014 l/Mol·min und für $\text{Am}^{3+}/\text{LaADTE}^{3-}$ den Wert 16 l/Mol·min!

3.5.2 Der Einfluß der Ligandenstruktur auf die Ligandenaustauschgeschwindigkeit

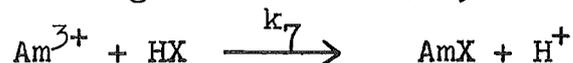
- Der Wasserstoffionen-katalysierte Reaktionspfad

Wie Abbildung 28 zeigt, nimmt bei Americium $\lg b_4(k_T)$ proportional zur Zahl der verfügbaren Donatoratome des Liganden ab, wenn man H_5DTPE , H_4ADTE und $H_3NHADTE$ betrachtet. Der Ligandenaustausch



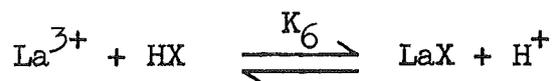
erfolgt also um so schneller, je weniger Donatoratome des Liganden in der inneren Koordinationssphäre gebunden sind. Sehr viel langsamer als der Donatoratomzahl entspricht, wird H_4CDTE ausgetauscht. Ähnliches gilt für $\lg b_4(k_1)$, d.h., wenn man die Hinreaktion des Ligandenaustausches betrachtet.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich, wenn man k_7 , die Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung des Am(III) durch das Hydrogenanion des Liganden betrachtet, d.h. die Reaktion



Hier ist die Reihenfolge $H_5DTPE > H_4ADTE > H_3NHADTE$. Die Reaktion verläuft um so schneller, je mehr Donatoratome der Ligand hat und damit je stabiler der entsprechende Komplex ist. Wieder fällt H_4CDTE mit einer extrem kleinen Reaktionsgeschwindigkeit aus der Reihe.

Die Konstante b ist der Quotient zweier Faktoren ($b=k_7/K_6$), der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von AmX aus Am^{3+} und HX und der Gleichgewichtskonstanten des Speichergleichgewichtes:



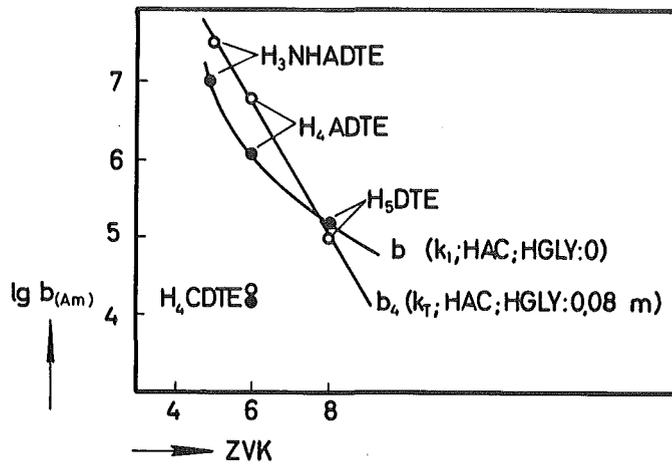


ABBILDUNG 28 Der Zusammenhang zwischen Ligandenaustausch-Geschwindigkeitskonstante b_4 und der Zahl verfügbarer Donatoratome des Liganden (ZVK)
 (b: $b_5(k_1)$ bei H_5DTPE , $b_4(k_1)$ bei H_4ADTE, H_4CDTE , $b_{26}(k_1)$ bei $H_3NHADTE$)

Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, steigen beide Faktoren mit ZVK an.

	$H_3NHADTE$	H_4ADTE	H_5DTPE	H_4CDTE
$\lg k_7$	10,28	10,70	13,65	8,86
$\lg K_6$	3,21	4,59	8,48	4,66

Der Anstieg ist im Falle von $\lg K_6$ größer als im Falle von $\lg k_7$. Ferner steigt $\lg K_6$ linear mit ZVK und $\lg k_7$ nicht. Somit wird der Zahlenwert von b bestimmt durch den Unterschied des Einflusses der Zahl verfügbarer Koordinationsstellen auf zwei Faktoren, die nicht in Beziehung zueinander stehen. Das kleiner werden von $\lg b$ mit steigendem ZVK ist eine Folge der Erscheinung, daß die Stabilitätskonstanten der Actinidenaminopolykarbonate mit ZVK regelmäßig zunehmen. Zufällig und keine erkennbare tiefere Bedeutung habend, ist die Abnahme von $\lg b$ im Falle von k_T linear.

- $U_{(a)}$: Debye-Hückelsches interionisches Potential
 a : "kleinster Abstand" des Ionenpaarpartners ($=5 \text{ \AA}$)
 μ : Ionenstärke ($=1$)
 N : Avogadrosche Zahl ($6,02 \cdot 10^{23}$)
 $Z_1 \cdot Z_2$: Ladungsprodukt ($=12/9/6$)
 e : Elementarladung ($4,803 \cdot 10^{-10}$ e.s.E.)
 k : Boltzmannkonstante ($1,38 \cdot 10^{-16}$ erg·Grd $^{-1}$)
 T : Temperatur in K $^{\circ}$ ($299 \text{ }^{\circ}\text{K}$)
 D : Dielektrizitätskonstante (79)

Unter Einsetzen der oben angegebenen Zahlenwerte erhält man

	H ₃ NHADTE	H ₄ ADTE	H ₄ CDTE	H ₅ DTPE
$Z_1 \cdot Z_2$	6	9	9	12
K_{OS}	10	62	62	350
$(k_7/K_{OS})=k_{H_2O} \text{ sec}^{-1}$	$3 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^9$

Für die ersten Glieder der Lanthanidenreihe wurde k_{H_2O} direkt (Eigen) und aus Komplexbildungsgeschwindigkeiten zu $1 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ bestimmt (7,21). Marianelli (33) untersuchte den H₂O-Austausch bei Gadolinium durch ¹⁷O-KMR und erhielt $k_{H_2O} = (9 \pm 2) \cdot 10^8 \text{ sec}$. Diesen Wert kann man auch für Americium gelten lassen.

Demnach entspricht die Komplexierungsgeschwindigkeit des Am im Fall der H₅DTPE dem was die Eigensche Theorie voraussagt. Bei den anderen Liganden ist sie um den Faktor 100 (H₃NHADTE, H₄ADTE) bzw. 1000 (H₄CDTE) niedriger.

Ähnliche Zahlen wie hier für Am/H₃NHADTE und Am/H₄ADTE hat man bei vielen Systemen Lanthanid/polyzähliger Ligand gefunden (6,7,19,21).

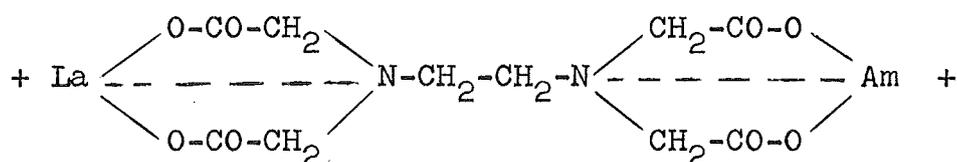
Die besonders langsame Komplexierung des Americiums durch H₄CDTE ist am einfachsten mit starker sterischer Behinderung beim Schließen des Chelatringes zu erklären. Sie findet sich ebenfalls bei den Seltenen Erden (17). Das berechnete k_{H_2O} ist dort sogar noch um den Faktor 10 kleiner, z.B. $k_7/K_6 = 3 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ bei Europium.

- Der Reaktionspfad der direkten Substitution

Dieser Reaktionspfad ist durch die Konstante a der experimentellen Geschwindigkeitsgleichung gekennzeichnet und führt über einen binuklearen Übergangszustand $LaXAm$, wie in 3.1. abgeleitet wurde.

Alle Konstanten a_4 sind von ähnlicher Größe, zwischen 1 und 10 l/Mol·min. Die Ligandenaustauschgeschwindigkeit des direkten Reaktionspfades ist als in erster Näherung unabhängig von der Art des Liganden.

Eine naheliegende Annahme für die Konstitution des Übergangszustandes ist, daß jedes der beiden Kationen über eine Imino-diacetatgruppe gebunden ist. Für H_4ADTE gibt das z.B.:



Damit stehen die geringen Unterschiede der a -Konstanten in Übereinstimmung, denn die Koordination der Kationen ist in diesem Fall unabhängig vom Liganden, wenn dieser nur zwei Iminodiessigsäuregruppen hat. Bei $H_3NHADTE$ ist das nicht der Fall, aber bei diesem Liganden ist der a -Term nicht sicher nachgewiesen.

3.5.3 Vergleich der Ligandenaustauschgeschwindigkeit von Americium, Curium und Californium

Die wohl auffälligste Feststellung beim Vergleich der drei Transurane ist, daß die Geschwindigkeitskonstanten b_4 keine regelmäßige Variation mit der Ordnungszahl oder dem Ionenradius zeigen. Das gilt für $b_4(k_1)$, wie es Abbildung 29 beweist und daher auch für die Komplexbildungskonstanten k_7 . Sie unterscheiden sich ja nur um den für alle drei Elemente gleichen Faktor K_6 ($k_7 = b_4 \cdot K_6!$). Stets ist die Reihenfolge $Cf > Am > Cm$, letzteres Element hat eine bezogen auf seine Stellung in der Actinidenreihe zu kleine Reaktionsgeschwindigkeit. Dieses aus der Reihe fallen des Curiums hat eine Parallele im Verhalten des Gadoliniums in der Lanthanidenreihe. Man sieht das dort als eine Auswirkung der beim siebten Glied erfolgten Halbbesetzung der f-Schale an. Ohne Zweifel gilt diese Interpretation auch bei den Actiniden, wenn sie überhaupt richtig ist. Daran ist aber bisher noch nicht mit guten Gründen gezweifelt worden.

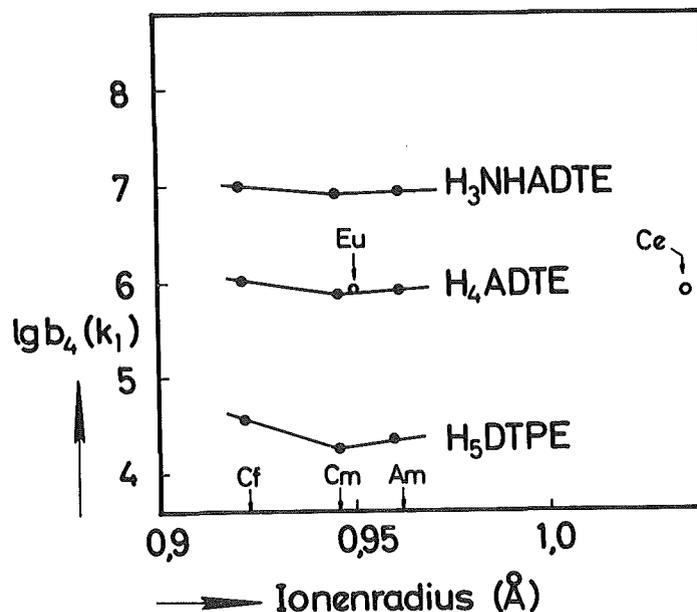


ABBILDUNG 29 Die Ligandenaustausch-Geschwindigkeitskonstanten von Americium, Curium und Californium als Funktion des Ionenradius

Mit diesen Befunden ist erstmals bei den Actiniden diese Art Auswirkung (Curium-Anomalie) signifikant festgestellt. Bei allen bisherigen darauf hinweisenden Beobachtungen war der Effekt nur als Knick in der sonst monotonen Veränderung der Beobachtungsgröße mit der Ordnungszahl aufgetreten - und stets kleiner gewesen als der Fehler. Dieser Fall der Curium-Anomalie ist einer der wenigen zahlenmäßig faßbaren Anzeichen für die Einwirkung der f-Elektronen auf die chemische Bindung.

Abgesehen von der Besonderheit bei Curium steigen Geschwindigkeitskonstante und $k_{\text{H}_2\text{O}}$ mit sinkendem Ionenradius an. Die gleiche Tendenz wurde z.T. auch bei den Lanthaniden beobachtet. Dort steigt $k_{\text{H}_2\text{O}}$ meist von Cer bis Europium an und bleibt von da ab konstant oder sinkt sogar wieder ab.

Für das relative Verhalten von Actiniden und Lanthaniden in Bezug auf die Ligandenaustauschkinetik stehen nur zwei wirklich vergleichbare Werte (d.h. unter den gleichen Bedingungen gemessen) zur Verfügung. Sie sind in Abbildung 29 mit eingezeichnet. Man kann damit nur feststellen, daß keine ins Gewicht fallenden Unterschiede bestehen.

4. Experimentelles

- Transurane

Am-241 wurde in Form von AmO_2 von der USAEC bezogen. Jeweils ca. 200 mg wurden in konz. HClO_4 gelöst, mit H_2O auf 0,1n Säure verdünnt und auf einer Kationenaustauschersäule sorbiert (DOWEX50-X12, 50-100 mesh).

Nach dem Waschen mit 1n HNO_3 wurde das Am mit 6m HNO_3 wieder eluiert. Aus dieser Lösung wurde Am als Oxalat ausgefällt, das dann durch Kalzinieren bei 500 - 600°C wieder in AmO_2 umgewandelt wurde. Für die Versuche wurde eine Stammlösung mit 0,01m Am(III) in 1m HClO_4 hergestellt. Jeweils kurz vor Ausführung eines Kinetikexperimentes wurde ein Teil der Stammlösung mit NH_4OH auf den gewünschten pCH eingestellt.

Cm-244 und Cf-252 lagen als eingedampfte Eluatfraktionen einer in den USA ausgeführten Ionenaustauschtrennung vor (je ca. 1 ug). Der Indikator wurde mit konz. HClO_4 abgeraucht, im Quarzreagenzglas geglüht und dann in 0,5m HClO_4 aufgelöst. Diese Behandlung eliminiert die von der Ionenaustauschtrennung noch vorhandenen organischen Verunreinigungen.

- Bremskationen

Lanthan, Scandium, Indium sowie Yttrium in Form ihrer Oxide wurden in wenigen ml konz. HClO_4 gelöst und so lange abgeraucht, bis nach dem Aufnehmen mit H_2O die Lösung etwa pCH 6 hatte. Bei dieser Prozedur mußte man "beinahe zur Trockene eindampfen" und zwar so, daß keine überschüssige Säure vorhanden war, aber auch noch keine Hydrolyse eintrat. Dazu war mehrmaliges Probieren erforderlich. Der Gehalt der fertigen neutralen Lösung wurde gravimetrisch bestimmt (Hydroxidfällung, Verglühen zum Oxid).

Bei Blei, Zink und Cadmium wurden käufliche Präparate ihrer Nitrate eingesetzt.

- Komplexbildner

Es wurden käufliche p.a.-Präparate verwandt. Die pK-Werte sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

TABELLE 16 pK-Werte der verwendeten Komplexbildner
($\mu=1$; T=25°C)

Säure	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pK ₅	Lit.
Essigsäure	4,60					a
Glykolsäure	3,64					a
N-Hydroxyäthyl-äthylendi- amintetraessigsäure	2,39	5,37	9,93			c
Äthylendiamintetraessigsäure	2,20	2,30	6,28	8,85		b
Diaminocyclohexantetra- essigsäure	2,41	3,52	5,87	9,30		b
Diäthylentriaminpenta- essigsäure	1,50	2,50	4,19	8,26	9,48	b

a) H. Stöber Dissertation Universität Karlsruhe 1972

b) T. Moeller, R. Ferrus J.Inorg.Nucl.Chem.20,261 (1961)

c) G. Anderegg Helv.Chim.Acta 50,2333 (1967)

- Ermittlung des pCH-Wertes

Es wurde mit Glaselektroden gemessen und die EMK nach der von H. Stöber (34) ausgearbeitete Methode in den pCH-Wert umgerechnet⁺). Der pCH ist der negative Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration.

+) Bei dieser Methode wird die Elektrode bei jeder Versuchsserie mit Puffern der Ionenstärke 0,1 geeicht und das Meßresultat der Lösung mit anderen Ionenstärken durch einmal bestimmte Korrekturfaktoren auf Basis der Eichmessung in den pCH umgerechnet.

Die Berechnungsformel lautet:

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

Darin ist

$A_{0,1}$: Elektrodennullpunkt, pCH bei EMK=0 ($u=0,1$)

S : Elektrodensteigung für $u=0,1$

g : Verhältnis der Konstanten A für $u=0,1$ und $u=1$
($g=A_1/A_{0,1}$)

f : Verhältnis der Steigungen bei $u=0,1$ und $u=1$
($f=S_1/S_{0,1}$)

Die Werte von f und g werden einmal für jede Elektrode bestimmt, indem man Perchlorsäurelösungen bekannter Konzentrationen, die auf Ionenstärke 1 eingestellt sind, mißt. Die für die Messungen dieser Arbeit ermittelten Korrekturfaktoren sind:

	$\mu=0,5$	$\mu=1,0$
g	1,008	1,021
f	0,957	0,958

- Spektralphotometrische Ligandenaustauschmessung

Es wurde eine Lösung aus Komplexbildner, Bremskation und NH_4ClO_4 ($NaClO_4$) hergestellt und auf den gewünschten pCH gebracht. Der Zusatz von NH_4ClO_4 dient zur Einstellung der Ionenstärke. Zur Einstellung des Komplexierungsgleichgewichtes wird die Mischung mindestens mehrere Stunden stehen gelassen. Die Am-Lösung wird auf die erforderliche Konzentration verdünnt und auf etwa pCH 4,5 - 5 eingestellt. Es ist nicht günstig die Am-Lösung auf einen höheren pCH einzustellen, auch wenn das Experiment bei höherem pCH ausgeführt werden soll, da sonst leicht $Am(OH)_3$ ausfällt.

8 cm³ Reaktionsmischung und 2 cm² Am-Lösung werden zusammengegeben, schnell vermischt und in eine Küvette gefüllt. Dann wird die Küvette so schnell wie möglich in den Küvettenraum des Spektralphotometers eingesetzt und mit der Messung be-

gonnen. Bei rasch ablaufenden Reaktionen mißt man ohne vorherige Einstellung des Nullpunktes, d.h. ohne vorherige Einregulierung der Extinktionsanzeige auf Null bei 7000 \AA . Bei dieser Wellenlänge wurde allgemein der Nullpunkt eingestellt, da hier keine der in der Lösung vorhandenen Komponenten eine merkliche Lichtabsorption zeigt.

- Ligandenaustauschmessung im Indikatormaßstab

Die Reaktionsmischung wurde wie zuvor beschrieben, hergestellt, allerdings bei Ionenstärke 0,5. Ein Ansatz bestand aus 25 cm^3 Reaktionsmischung, der 5-20 μl Indikatorlösung zugesetzt wurden. In den vorgesehenen Zeitabständen wurde 1 ml der Ansatzlösung entnommen und der nicht komplexierte Indikator mittels einer Kationenaustauschersäule abgetrennt. Die Ausführung ist in Abschnitt 2 näher beschrieben worden.

- Radioaktivitätsmessung

Es wurden 100 μl der Lösung auf ein poliertes entfettetes Edelstahlschälchen pipettiert, die Flüssigkeit unter der IR-Lampe verdunstet und dann im Elektrobrenner vorsichtig (Endtemperatur ca. $600 \text{ }^\circ\text{C}$) verglüht.

Die Aktivität wurde in einer Vakuummeßkammer mit einem Silicium-Halbleiterdetektor eines 400-Kanal-Spektrometers gemessen.

5. Literaturverzeichnis

- (1) S.H. Eberle
KFK-1136 (1970)
- (2) R.H. Betts, O.F. Dahlinger, D.A. Munro
Proc.Int.Conf.Radioisotopes in Science (1957),326
- (3) W. D'OLieslager, G.R. Choppin
J.Inorg.Nucl.Chem. 33, 127 (1971)
- (4) K.B. Yatsimirsky, L.I. Budarin
Doklady Chemistry 169, 991 (1966)
- (5) H.B. Silber, J.H. Swinehart
J.Phys.Chem. 71, 4344 (1967)
- (6) U. Karlen
Diss. No. 4351 ETH (1969)
- (7) A.J. Graffeo, J.L. Bear
J.Inorg.Chem. 30, 1577 (1968)
- (8) D.W. Margerum
Rec.Chem.Prog. 24, 237 (1963)
- (9) K. Saito, M. Tsuchimoto
J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1245 (1963); 23, 71 (1961)
- (10) P. Glentworth, B. Wiseall, C.L. Wright, A.J. Mahmood
J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 967 (1968)
- (11) A.A. Frost, R.G. Pearson
Verlag Chemie, Weinheim Bergstrasse 1964
- (12) R.D. Baybarz
J.Inorg. Nucl.Chem.27, 1831 (1965)
- (13) I.A. Lebedev, V.T. Filimanov, A.B. Salinec, G.N. Yakovlev
Radiochimie 10, 94 (1968)
- (14) E. Brandau
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 7, 1177 (1971)
- (15) R.D. Baybarz, A. Delle Site
J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 2201 (1969)
- (16) F. Moattar
Dissertation Universität Karlsruhe 1971

- (17) G.A. Nyssen, D.W. Margerum
Inorg.Chem. 9, 1814 (1970)
- (18) M. Eigen, E.M. Eyring
J.Am.Chem.Soc. 84, 3245 (1962)
- (19) J.L. Bear, Ch.-T. Ling
J.Inorg.Nucl.Chem. 34, 2368 (1972)
- (20) W. D'Olieslager, G.R. Choppin, K.R. Williams
J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 3605 (1970)
- (21) H.B. Silber, R.D. Farina, J.H. Swinehart
Inorg.Chem. 8, 819 (1969)
- (22) M. Eigen, K. Tamm
Z.Elektrochem. 66, 93 (1962)
- (23) R.M. Fuoss
J.Am.Chem.Soc. 80, 5059 (1958)
- (24) M. Eigen
Z.Phys.Chem. NF 1, 176 (1954)
- (25) G.G. Hammer, J.L. Steinfeld
J.Am.Chem.Soc. 84, 4630 (1962)
- (26) T. Ryhl
Acta Chem.Scand. 26, 3955 (1972)
- (27) P. Glentworth, D.A. Newton
J.Inorg.Nucl.Chem. 33, 1701 (1971)
- (28) Th. Moeller et al.
Chem.Rev. 65, 1 (1965)
- (29) S.H. Eberle, H. Kreter
priv. Mitteilung 1971
- (30) F. Moattar
priv. Mitteilung 1971
- (31) A. Sonesson
Acta Chem.Scand. 12, 165 (1958)
- (32) A.A. Elesin, A.A. Zaitsev
Radiokhimiya 13, 902 (1971)
- (33) R. Marianelli
Ph.D. Thesis Univ. of California 1966
- (34) H. Stöber
Dissertation Universität Karlsruhe 1972