

KfK 5301
Februar 1994

Thermodynamisches Verhalten von Neptunium(V) in konzentrierten NaCl- und NaClO₄-Lösungen

V. Neck, J. I. Kim, B. Kanellakopoulos
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

**Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Institut für Heiße Chemie**

KfK 5301

**Thermodynamisches Verhalten von Neptunium(V)
in konzentrierten NaCl- und NaClO₄-Lösungen**

V. Neck, J.I. Kim, B. Kanellakopoulos

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das thermodynamische Verhalten von Np(V) in konzentrierter NaCl-Lösung untersucht und mit dem Verhalten in NaClO₄-Lösung verglichen. Anhand spektroskopischer Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß das NpO₂⁺-Ion in konzentrierten Chloridmedien überwiegend in komplexierter Form vorliegt. Die quantitative Untersuchung der Np(V)-Chloridkomplexierung erfolgte über das Extraktionsgleichgewicht mit dem Natriumsalz der Dinonylnaphthalinsulfonsäure (NaDNNS). Bei konstanter Ionenstärke I = 5 M (NaClO₄/NaCl) wurden die Bildungskonstanten der Komplexe NpO₂Cl^o ($\beta'_1 = 0.90 \pm 0.05$) und NpO₂Cl₂⁻ ($\beta'_2 = 0.20 \pm 0.02$) ermittelt.

Die Extraktionsmethode mit NaDNNS ermöglichte ferner die Bestimmung der mittleren Aktivitätskoeffizienten von Spuren NpO₂⁺ und den Anionen der Salzlösungen.

Die Auswirkungen der Chloridkomplexierung auf die pH-abhängige Löslichkeit von Np(V) wurde untersucht unter dem atmosphärischen CO₂-Partialdruck von 0.03%. Im Bereich niedriger Carbonatkonzentrationen (pH < 9) erhöht sich die Löslichkeit in 5 M NaCl um mehr als eine Größenordnung gegenüber dem Wert in nichtkomplexierender 5 M NaClO₄. Mit zunehmender Carbonatkonzentration bilden sich in beiden Medien die Carbonatkomplexe NpO₂CO₃⁻, NpO₂(CO₃)₂³⁻ und NpO₂(CO₃)₃⁵⁻, wodurch der löslichkeitserhöhende Einfluß der Chloridkomplexierung zurückgedrängt wird, insbesondere wenn der dritte Komplex zur dominierenden Spezies in Lösung wird. Die hexagonal bipyramidale Struktur des Komplexes NpO₂(CO₃)₃⁵⁻ erlaubt keine zusätzliche Komplexierung mit Chloridionen.

Thermodynamical Behaviour of Neptunium(V) in concentrated NaCl and NaClO₄ Solutions

Summary

In the present work, the chemical behaviour of Np(V) is investigated in concentrated NaCl and NaClO₄ solutions and the differences in thermodynamical properties are examined. Spectrophotometrical investigations clearly demonstrate the formation of Np(V) chloro complexes in solutions of high chloride ion concentrations. Quantitative investigations on the chloride complexation behaviour of the NpO₂⁺ ion have been carried out applying a solvent extraction method with sodium dinonyl naphthalene sulfonate (NaDNNS) as ion exchanging extractant. At constant ionic strength $I = 5 \text{ M}$ (NaClO₄/NaCl) the formation constants of the species NpO₂Cl⁰ and NpO₂Cl₂⁻ have been found to be $\beta'_1 = 0.90 \pm 0.05$ and $\beta'_2 = 0.20 \pm 0.02$, respectively.

Furthermore, the solvent extraction method with NaDNNS has been used in order to determine mean activity coefficients of the NpO₂⁺ ion, dissolved in trace concentrations, and the anion of the salt solutions.

The consequences of chloride complexation on the pH-dependent solubility behaviour of Np(V) has been investigated under atmospherical carbon dioxide partial pressure (0.03% CO₂ in Ar). In the region of low carbonate concentrations (pH < 9), solubility in 5 M NaCl significantly overceeds the value in non-complexing NaClO₄ solution. The difference is more than an order in magnitude. With increasing carbonate concentration, the carbonate complexes NpO₂CO₃⁻, NpO₂(CO₃)₂³⁻ and NpO₂(CO₃)₃⁵⁻ are formed in both media. As a consequence, the solubility increase due to chloride complexation becomes less significant, particularly when the third carbonate complex becomes the predominant species in solution. The hexagonal bipyramidal structure of the complex NpO₂(CO₃)₃⁵⁻ does not allow additional complexation with chloride ions.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	2
2.1	Extraktionen mit NaDNNS	2
2.2	Löslichkeitsexperimente	3
2.3	Bestimmung der H^+ - und der CO_3^{2-} -Konzentration	3
3.	Np(V)-Chloridkomplexierung	4
3.1	Spektroskopische Untersuchungen	4
3.2	Bildungskonstanten der Np(V)-Chloridkomplexe	8
4.	Löslichkeit von $NaNpO_2CO_3$ in 5 M $NaClO_4$ und in 5 M $NaCl$	15
4.1	Berechnung des Löslichkeitsproduktes von $NaNpO_2CO_3$ und der Bildungskonstanten der Np(V)-Carbonatkomplexe	17
5.	Aktivitätskoeffizienten von Spuren Np(V) in $NaClO_4$ - und $NaCl$ -Lösung	22
6.	Literaturverzeichnis	31
7.	Anhang	33

1. Einleitung

Im Rahmen der Sicherheitsforschung zur Endlagerung nuklearer Abfälle richtet sich besonderes Augenmerk auf die Mobilität langlebiger Radionuklide wie Np-237 ($t_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6$ a). Sicherheitsanalysen und Modellrechnungen zum chemischen Verhalten von Radionukliden im Endlagernah- und -fernbereich erfordern eine exakte thermodynamische Datenbasis bzgl. Redoxverhalten, Löslichkeit und Komplexierungsreaktionen mit den Bestandteilen natürlicher aquatischer Systeme. Für thermodynamische Berechnungen werden zusätzlich die Aktivitätskoeffizienten in diesen Lösungen benötigt.

Sowohl in natürlichen wäßrigen Systemen als auch in NaClO₄-Lösungen, die aufgrund ihrer nichtkomplexierenden Eigenschaften häufig zur Ermittlung thermodynamischer Konstanten benutzt werden, erweist sich Np(V) als stabile Oxidationsstufe, die zugleich auch verantwortlich ist für die Mobilität dieses Radionuklides. In 0 - 3 M NaClO₄-Lösung wurden Löslichkeit, Hydrolyse und Carbonatkomplexierung bereits ausführlich untersucht [1,2]. Sicherheitsstudien über die Endlagerung in einem Salzstock erfordern jedoch Kenntnisse bzgl. der Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf endlagerrelevante chloridhaltige Salzlaugen.

In der Literatur [3-7] findet man keine allgemeine Übereinstimmung darüber, ob das chemische Verhalten von Np(V) in konzentrierter NaCl-Lösung zusätzlich durch die Bildung von Chloridkomplexen überlagert wird. Spektroskopische Arbeiten in 1 M HCl [3] sowie potentiometrische Untersuchungen bei $I = 4$ M (NaClO₄/NaCl) [5] ließen keine Chloridkomplexierung erkennen. Im Gegensatz dazu führten Untersuchungsmethoden, die auf thermodynamischen Verteilungsgleichgewichten beruhen (Ionenaustausch, flüssig-flüssig-Extraktion bei $I = 2$ M HClO₄/HCl bzw. NaClO₄/NaCl), zu anderen Ergebnissen, die mit der Bildung des neutralen Komplexes NpO₂Cl⁰ interpretiert wurden [6,7]. In der vorliegenden Arbeit soll nun durch Anwendung verschiedener Untersuchungsmethoden, d.h. sowohl mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie als auch anhand von Extraktionsgleichgewichten, die Frage der Np(V)-Chloridkomplexierung und ihre Auswirkung auf das Löslichkeitsverhalten quantitativ geklärt werden.

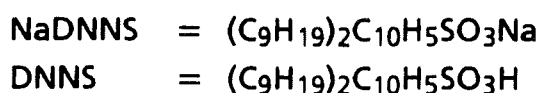
Da bei der experimentellen Handhabung der endlagerrelevanten gesättigten NaCl-Lauge (5.3 M NaCl, 0.02 M CaSO₄, 0.02 M MgSO₄, 0.02 M K₂SO₄ [8]) Probleme mit Übersättigung oder Auskristallisation und Verstopfungen in den verwendeten Glasapparaturen auftreten können, wurden die Untersuchungen zur Chlo-

ridkomplexierung und zur Löslichkeit von Np(V) in 5 M NaCl-Lösung durchgeführt, die stets ein klar definiertes System darstellt.

2. Experimentelles

2.1 Extraktionen mit NaDNNS

Zur Untersuchung der Bildungskonstanten der Np(V)-Chloridkomplexe sowie zur Bestimmung der mittleren Aktivitätskoeffizienten von NpO_2^+ und den Anionen der Salzlauge wurde die in der Literatur [7,10,11] beschriebene Extraktionsmethode mit NaDNNS, dem Natriumsalz der Dinonylnaphthalinsulfonsäure DNNS angewandt.



DNNS wurde als technisches Produkt in Form einer 50%igen Lösung in Kerosin von der Fa. Alpha Products bezogen. Die Konzentration wurde durch Titration mit NaOH zu 0.983 M bestimmt und mit n-Dodecan auf 0.25 M verdünnt. Die organische Sulfonsäure-Lösung wurde durch intensives Schütteln mit einer wäßrigen 1 M NaOH (geringer Überschuß) in das Natriumsulfonat überführt. Anschließend wurden die beiden Phasen getrennt und die organische NaDNNS-Phase mehrmals mit 3 M NaClO_4 gewaschen.

Die Extraktionen wurden in 5 ml-Schraubdeckelgläsern durchgeführt, die bei 25°C thermostatisiert waren. Zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes wurden jeweils 2 ml der organischen und der wäßrigen Phase 20 min intensiv geschüttelt, und nach der Phasentrennung wurde die Np-237 Konzentration beider Phasen radiometrisch bestimmt. Die Ausgangskonzentration an Np(V) betrug $1 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ M. Neben den gewünschten NaClO_4 - und NaCl-Konzentrationen enthielten die wäßrigen Phasen auch jeweils 10^{-3} M HClO_4 oder HCl, um Einflüsse durch Hydrolyse oder Carbonatkomplexierung auszuschließen. Die organischen Phasen wurde stets mit der jeweiligen wäßrigen Phase (ohne Np) vorequiliibriert.

2.2 Löslichkeitsexperimente

Die Löslichkeitsexperimente wurden, wie in früheren Arbeiten [1,2] bereits ausführlich beschrieben, bei 25°C in radiometrischen Titrationszellen durchgeführt. Zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes wurde ein Gasmisch von 0.03% CO₂ in Argon durch die Lösungen geleitet, bis der pH-Wert und die Np-Konzentration konstante Werte annahmen.

Die Np-237 Konzentration wurde aus filtrierten Proben (220 nm Membranfilter, Fa. Sartorius) radiometrisch bestimmt mit Hilfe eines Beckman LS 6800 Flüssigszintillationszählers, unter Diskriminierung der β -Aktivität des Tochternuklides Pa-233.

2.3 Bestimmung der H⁺- und CO₃²⁻-Konzentration

Zur pH-Messung wurde eine kombinierte ROSS-Glaselektrode (Modell 8102, Fa. Orion) benutzt, mit 3 M NaCl als Zwischenelektrolyt. Da bei der pH-Messung in konzentrierten Salzlösungen und bei der Eichung gegen reine Merck-Standardpuffer unterschiedliche Diffusionspotentiale zwischen Lösung und Zwischenelektrolyt auftreten, erhält man auf diese Weise experimentelle pH-Werte (pH_{exp}), die gegenüber der wahren H⁺-Aktivität verschoben sind. Daher wurde die Elektrode zusätzlich geeicht gegen die analytischen H⁺- und OH⁻-Konzentrationen in den jeweiligen Medien, d.h. gegen 5 M NaClO₄- und 5 M NaCl-Eichlösungen, die 0.001 - 0.1 M H⁺- bzw. OH⁻-Ionen enthielten:

$$\log [H^+] = -\text{pH}_{\text{exp}} - A \quad (2.1)$$

$$\log [OH^-] = \text{pH}_{\text{exp}} - B \quad (2.2)$$

Die Parameter A und B sowie die daraus erhaltenen realen Ionenprodukte des Wassers ($\log K'_w = \log [H^+] + \log [OH^-]$) lauten:

	A	B	$\log K'_w$
5 M NaClO ₄	1.26 ± 0.04	13.64 ± 0.04	- 14.90 ± 0.06
5 M NaCl	1.18 ± 0.03	13.40 ± 0.03	- 14.58 ± 0.04

Zur Ermittlung der CO₃²⁻-Konzentration wurde die Gleichgewichtsbeziehung mit der H⁺-Konzentration und dem Partialdruck von CO₂ herangezogen:

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = \log K' + \log p\text{CO}_2 - 2 \log [\text{H}^+] \quad (2.3)$$

Durch Titration mehrerer Gleichgewichtslösungen wurde die Konstante $K' = K'_H K'_1 K'_2$ ermittelt zu

$$\log K' = - 18.88 \pm 0.03 \quad \text{in 5 M NaClO}_4$$

$$\log K' = - 18.25 \pm 0.03 \quad \text{in 5 M NaCl}$$

3. Np(V) - Chloridkomplexierung

Zunächst soll die in der Literatur [3-7] unterschiedlich beantwortete Frage geklärt werden, ob das NpO_2^+ -Ion überhaupt Chloridkomplexe bildet. Untersuchungen, die sich allein auf die Veränderung thermodynamischer Gleichgewichte (als Folge der Abnahme der NpO_2^+ -Aktivität bei steigender Chloridkonzentration) stützen, können diesen Nachweis nicht erbringen. Selbst wenn die Ionenstärke im Verlauf solcher Experimente durch die Zugabe von NaClO_4 konstant gehalten wird, und man annimmt, daß dadurch auch der Aktivitätskoeffizient des NpO_2^+ -Ions konstant bleibt, läßt sich daraus nicht zweifelsfrei auf die Bildung von Chloridkomplexen schließen. Die Aktivitätsabnahme bei konstanter Ionenstärke, d.h. die Abnahme der Konzentration an freien, hydratisierten Neptunylionen $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_x^+$, kann sowohl auf der Bildung von Chloridkomplexen $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_{x-n}\text{Cl}_n^{1-n}$ beruhen als auch auf rein elektrostatischer Wechselwirkung in Form der Bildung elektrisch neutraler Ionenpaare ($\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_x^+$) (Cl^-).

Um festzustellen, ob NpO_2^+ -Ionen in Chloridmedien tatsächlich komplexiert werden, ist es daher unerläßlich, die Absorptionsspektren in den verschiedenen Medien zu betrachten. Während sich die charakteristischen Absorptionsbanden (f-f-Übergänge) freier, hydratisierter Aktinoidionen durch die Bildung von Komplexen deutlich verändern (z.B. bei der Np(V)-Carbonatkomplexierung [2] oder der Pu(VI)-Chloridkomplexierung [9]), ist dies bei der Bildung von Ionenpaaren nicht zu erwarten, da in diesem Fall die innere Hydratationssphäre der Actinylionen erhalten bleibt.

3.1 Spektroskopische Untersuchungen

Die Spektren zur Untersuchung der charakteristischen Np(V)-Absorptionsbande bei 982 nm wurden mit einem Lambda 9-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer bei

Raumtemperatur ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) aufgenommen. Die 10^{-4} - 10^{-3} M Np(V)-Lösungen in den verschiedenen Salzmedien wurden mit 0.001 M HClO_4 bzw. HCl versetzt, um Einflüsse durch Hydrolyse oder Carbonatkomplexierung absolut auszuschließen.

Die Abbildungen 1a-c zeigen die normierten Spektren (Auftragung der molaren Extinktion gegen die Wellenlänge im Bereich der intensiven Np(V)-Bande) in NaClO_4 -, NaCl- und LiCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen. In NaClO_4 -Lösung bleibt die Form der charakteristischen Absorptionsbande erhalten. Molare Extinktion ($395 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$) und Halbwertsbreite (6.7 nm) sind unabhängig von der Elektrolytkonzentration. Mit zunehmender NaClO_4 -Konzentration ist lediglich eine leichte Verschiebung des Maximums (um ca. 1.5 nm in 5 M NaClO_4) hin zu niedrigerer Wellenlänge zu beobachten.

Im Gegensatz dazu sinkt in NaCl-Lösung mit zunehmender Konzentration die molare Extinktion bis auf einen Wert von $360 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ in 5 M NaCl. Gleichzeitig erscheint bei höherer Wellenlänge eine Schulter, was eindeutig auf eine neue Absorptionsbande und damit auf die Bildung von Np(V)-Chloridkomplexen hinweist. Aus Abb.1b läßt sich jedoch nicht eindeutig erkennen, ob die Spektren in 0-5 M NaCl einen isosbestischen Punkt aufweisen, d.h. ob nur eine weitere Spezies neben dem unkomplexierten NpO_2^+ -Ion vorliegt. Daher wurden weitere Spektren bei noch höheren Chloridkonzentrationen, in 5 - 10 M LiCl, aufgenommen (Abb.1c). Während die Spektren in 5 M NaCl und in 5 M LiCl praktisch identisch sind, verstärken sich bei höheren Salzkonzentrationen die im NaCl-Medium beobachteten Erscheinungen. In Abb.1c wird auch deutlich, daß sich mehr als nur ein Chloridkomplex bildet, da eindeutig kein isosbestischer Punkt vorliegt.

Eine Abhängigkeit von der Np(V)-Konzentration wurde in keinem der untersuchten Medien festgestellt, so daß die Bildung dimerer oder oligomerer Komplexe ausgeschlossen werden kann.

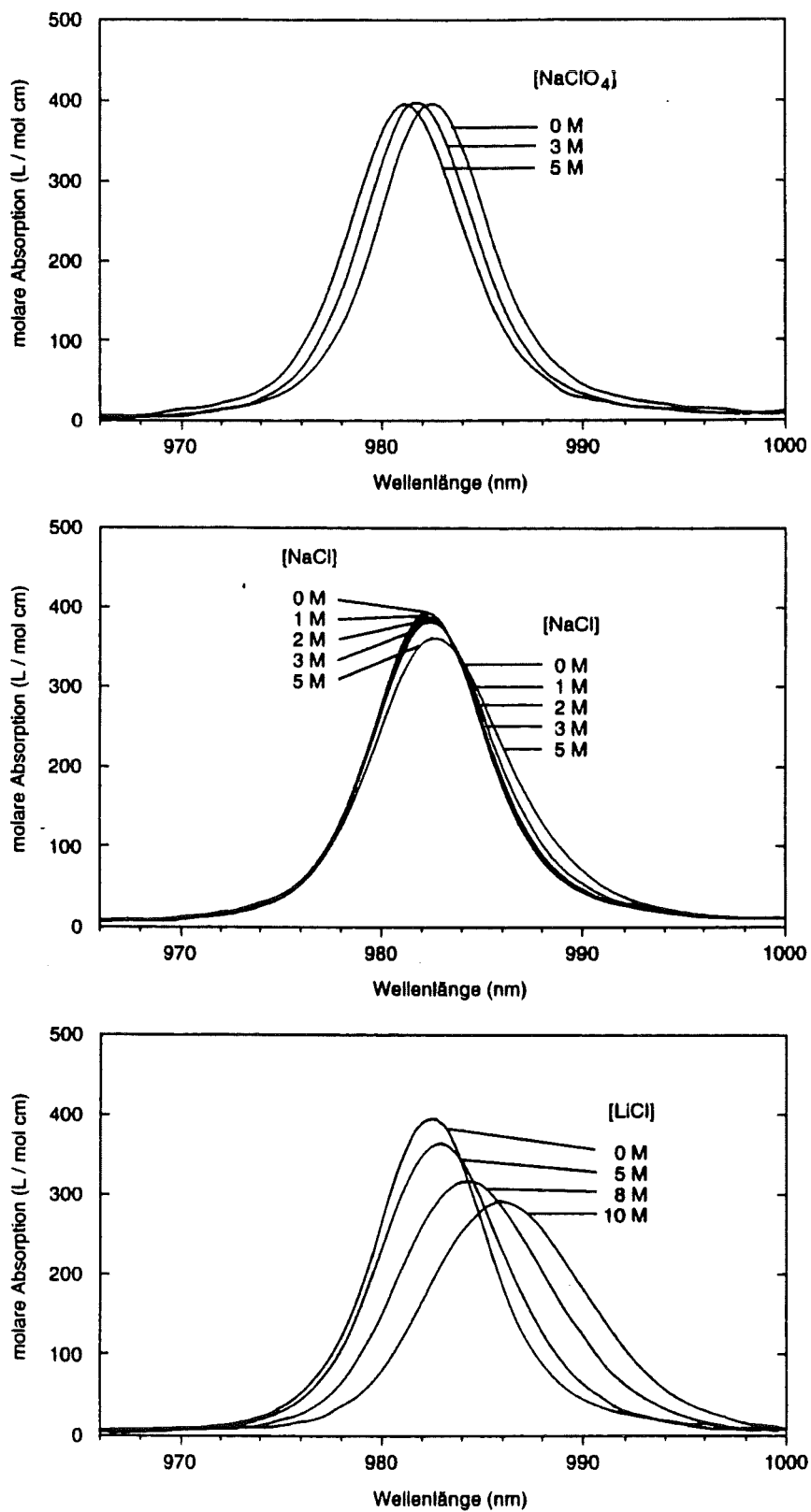


Abb.1: Charakteristische Np(V) - Absorptionsbande in verschiedenen Salzlösungen: a) NaClO₄, b) NaCl, c) LiCl ; pH = 3

Abbildung 2 zeigt in einer schematischen Darstellung die Abhängigkeit der molaren Extinktion sowie der Halbwertsbreite der Np(V)-Bande von der Konzentration der verschiedenen Salze. Da in NaClO_4 -Lösung beide Größen konstant bleiben, kann man davon ausgehen, daß Np(V) in NaClO_4 -Lösung nicht komplexiert wird. In den Chloridmedien hingegen sinkt die molare Extinktion bei gleichzeitiger Zunahme der Halbwertsbreite aufgrund der Überlagerung mit den Absorptionsbanden der neugebildeten Np(V)-Chloridkomplexe, deren Maxima bei höherer Wellenlänge liegen.

Die Verschiebung der Banden der Chloridkomplexe gegenüber der Bande des freien Neptunylions ist allerdings zu gering für eine rechnerische Aufspaltung der gesamten Absorptionsbande in die Anteile der verschiedenen Spezies, wie dies z.B. im Falle der Np(V)-Carbonatkomplexe [2] oder der Pu(VI)-Chloridkomplexe [9] möglich war.

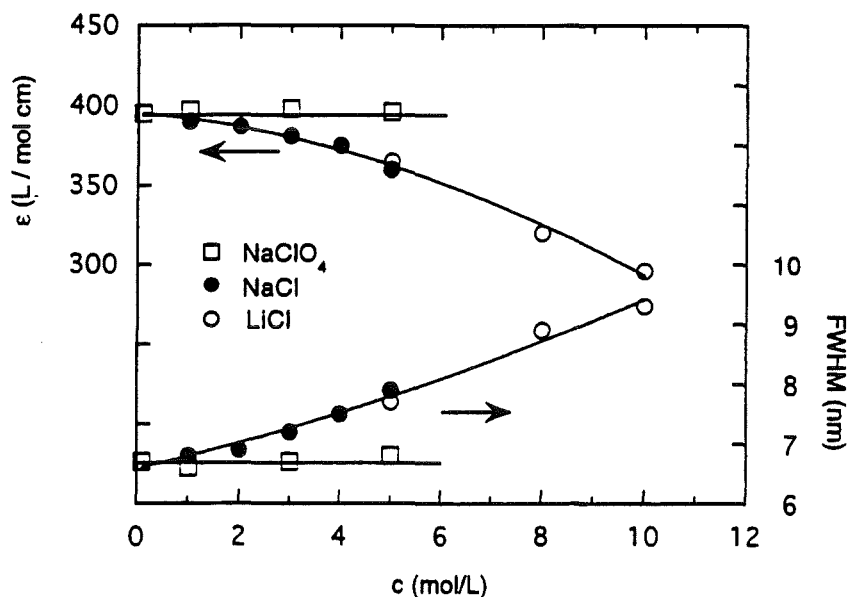


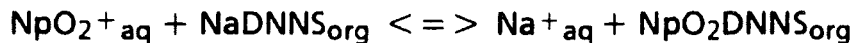
Abb.2: Molare Extinktion und Halbwertsbreite (FWHM) der charakteristischen Np(V)-Absorptionsbande in verschiedenen Salzlösungen

3.2 Bildungskonstanten der Np(V)-Chloridkomplexe

Aus den spektroskopischen Untersuchungen konnte zwar qualitativ die Bildung von Np(V)-Chloridkomplexen nachgewiesen, nicht aber quantitativ erfaßt werden. Daher soll nun versucht werden, die Bildungskonstanten der Np(V)-Chloridkomplexe,

$$\beta'_x = [\text{NpO}_2\text{Cl}_x^{1-x}] / [\text{NpO}_2^+][\text{Cl}^-]^x, \quad (3.1)$$

anhand einer thermodynamischen Untersuchungsmethode zu bestimmen. Zur quantitativen Untersuchung spezifischer Wechselwirkungen eines Kations in einer wäßrigen Salzlösung wird in der Literatur [7,10,11] häufig die flüssig-flüssig-Extraktion mit Dinonylnaphthalinsulfonsäure $(\text{C}_9\text{H}_{19})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ bzw. einem Sulfonat dieser Säure (z.B. $\text{NaDNNS} = (\text{C}_9\text{H}_{19})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$) vorgeschlagen. Dieses Extraktionsmittel wird häufig auch als flüssiger, d.h. in der organischen Phase gelöster Ionenaustauscher bezeichnet, da seine Extraktionswirkung auf einem Ionenaustausch-Gleichgewicht beruht, das sich im Falle der Extraktion des Neptunylions aus Natriumsalz-Lösungen wie folgt formulieren läßt:



Bei konstanter Ionenstärke I , ist die reale Gleichgewichtskonstante K' gegeben ist durch den Quotienten der Konzentrationen:

$$K' = \frac{[\text{NpO}_2\text{DNNS}]_{\text{org}} [\text{Na}^+]_{\text{aq}}}{[\text{NaDNNS}]_{\text{org}} [\text{NpO}_2^+]_{\text{aq}}} \quad (3.2)$$

Die Np(V)-Chloridkomplexe $\text{NpO}_2\text{Cl}_x^{1-x}$ sind elektrisch neutral für $x = 1$ bzw. negativ geladen für $x > 1$ und werden daher nicht extrahiert.

Der Verteilungskoeffizient von Np(V) zwischen organischer und wäßriger Phase ist definiert durch

$$D_{\text{Np}} = \frac{[\text{Np}]_{\text{org}}}{[\text{Np}]_{\text{aq}}} \quad (3.3)$$

wobei die Neptunium-Konzentrationen in der organischen bzw. in der wäßrigen Phase gegeben sind durch

$$[\text{Np}]_{\text{org}} = [\text{NpO}_2\text{DNNS}]_{\text{org}} \quad (3.4)$$

und

$$\begin{aligned} [\text{Np}]_{\text{aq}} &= [\text{NpO}_2^+]_{\text{aq}} + [\text{NpO}_2\text{Cl}^0]_{\text{aq}} + [\text{NpO}_2\text{Cl}_2^-]_{\text{aq}} + \dots \\ &= [\text{NpO}_2^+]_{\text{aq}} (1 + \beta'_1[\text{Cl}^-] + \beta'_2[\text{Cl}^-]^2 + \dots) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Zur Ermittlung der Bildungskonstanten der Np(V)-Chloridkomplexe wurde bei konstanter Ionenstärke $I = 5 \text{ M}$ ($\text{NaClO}_4/\text{NaCl}$) eine Extraktionsserie durchgeführt, bei der NaClO_4 stufenweise durch NaCl ersetzt wird. Dabei bleiben sowohl die NaDNNS -Konzentration in der organischen Phase (0.25 M) als auch die Na^+ -Konzentration in der wässrigen Phase (5 M) konstant, und man erhält folgenden Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten D_{Np} und der Cl^- -Konzentration:

$$D = D^\circ / (1 + \beta'_1[\text{Cl}^-] + \beta'_2[\text{Cl}^-]^2 + \dots) \quad (3.6)$$

(D° ist der Verteilungskoeffizient für 5 M NaClO_4 ; $[\text{Cl}^-] = 0$)

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb.3 graphisch dargestellt. Man erkennt deutlich die Abnahme des Verteilungskoeffizienten bei steigender Cl^- -Konzentration. In 5 M NaCl beträgt der Verteilungskoeffizient einen um Faktor 10 niedrigeren Wert als im nichtkomplexierenden NaClO_4 -Medium.

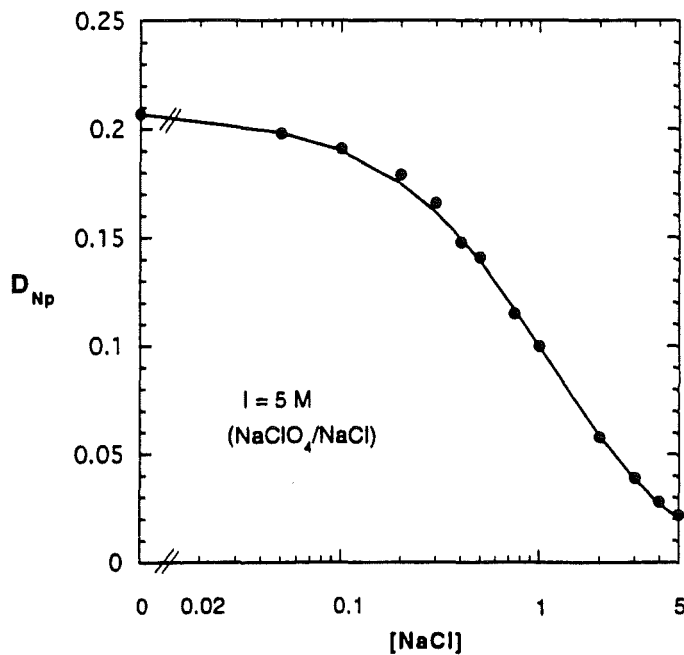


Abb.3 : Verteilungskoeffizient von Np(V) zwischen 0.25 M NaDNNS (in Dodecan) und $5 \text{ M NaClO}_4/\text{NaCl}$, 25°C

Berechnet man die Bildungskonstanten β'_x aus den experimentell gemessenen Verteilungskoeffizienten bei $I = 5 \text{ M}$ ($\text{NaClO}_4/\text{NaCl}$), so impliziert dies die Annahme, daß sich die Aktivitätskoeffizienten von Na^+ - und NpO_2^+ - Ionen bei konstanter Ionenstärke nicht ändern, unabhängig von der Zusammensetzung des Mediums $(5-x) \text{ M NaClO}_4 / x \text{ M NaCl}$. Die Voraussetzung dieser Annahme über den gesamten Bereich der untersuchten Lösungen ($x = 0 - 5$) unterliegt einer gewissen Unsicherheit. Betrachtet man hingegen nur die Daten im Bereich $x \leq 0.5$, d.h. einen Bereich, in dem die Zusammensetzung der Lösung nur einer relativ geringen Variation unterliegt, so birgt die Annahme konstanter Aktivitätskoeffizienten mit Sicherheit keine nennenswerten Fehlermöglichkeiten.

Aus diesem Grund wurden die Bildungskonstanten der Chloridkomplexe sowohl unter Miteinbeziehung aller experimentellen Daten als auch unter Beschränkung auf die Daten im Bereich 5 M NaClO_4 bis $4.5 \text{ M NaClO}_4/0.5 \text{ M NaCl}$ berechnet. Die mathematische Auswertung erfolgte anhand eines nichtlinearen Computer-Fitprogrammes (NL-REGR [12]).

Berücksichtigt man nur die experimentellen Daten aus den Lösungen im Bereich 5 M NaClO_4 bis $4.5 \text{ M NaClO}_4/0.5 \text{ M NaCl}$, so erhält man für die Bildungskonstante des Komplexes $\text{NpO}_2\text{Cl}^\circ$ einen Wert von

$$\beta'_1 = 0.93$$

Die Computer Rechnungen liefern keinen Hinweis auf die Existenz eines zweiten Komplexes in diesem Konzentrationsbereich. Dies geht auch aus der graphischen Darstellung der Gleichung

$$\frac{D^\circ}{D} - 1 = \beta'_1 [\text{Cl}^-] + \beta'_2 [\text{Cl}^-]^2 + \dots \quad (3.7)$$

hervor (Abb.4), für die bei Cl^- -Konzentrationen bis 0.5 M ein linearer Zusammenhang beobachtet wurde (Abb.4a). Bezieht man sämtliche Daten im Bereich 5 M NaClO_4 bis 5 M NaCl in die Auswertung mit ein, so zeigt sich sowohl in Abb.4b als auch unter Anwendung des Fitprogrammes eine quadratische Abhängigkeit von der Cl^- -Konzentration, d.h. neben $\text{NpO}_2\text{Cl}^\circ$ bildet sich noch ein zweiter Komplex $\text{NpO}_2\text{Cl}_2^-$, mit

$$\beta'_1 = 0.88 \quad \text{und} \quad \beta'_2 = 0.195.$$

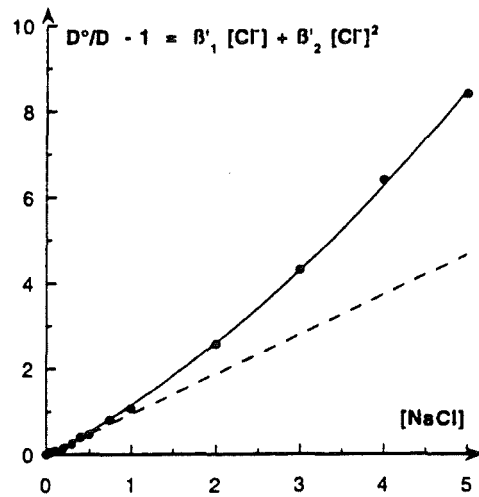
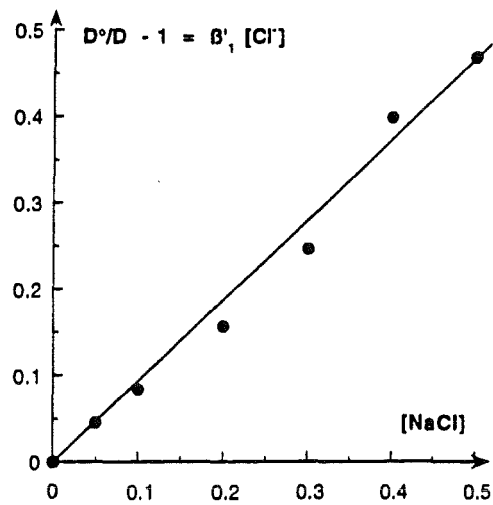


Abb.4: Bestimmung der Bildungskonstanten der Np(V)-Chloridkomplexe

Die Annahme, daß sich noch höhere Komplexe bilden, liefert keine Verbesserung der rechnerischen Anpassung an die experimentellen Daten.

Abbildung 5 zeigt die Verteilung der Np(V)-Spezies in 5 M NaClO₄/NaCl, berechnet mit mittleren Werten von $\beta'_1 = 0.90 \pm 0.05$ und $\beta'_2 = 0.195 \pm 0.02$. Mit steigender Chloridkonzentration nimmt die Konzentration der nichtkomplexierten NpO₂⁺-Ionen stetig ab, wobei zunächst der neutrale erste Komplex NpO₂Cl⁰ und bei Chloridkonzentrationen oberhalb 1 M der zweite Komplex NpO₂Cl₂⁻ gebildet wird. In 5 M NaCl liegen nur noch 9.6 % freie NpO₂⁺-Ionen neben 43.4% NpO₂Cl⁰ und 47.0% NpO₂Cl₂⁻ vor.

Zur Verifizierung dieser Speziesverteilung wurden zusätzlich die Absorptionsspektren im System 5 M NaClO₄/NaCl aufgenommen (Abb.6). Im Spektrum bei [Cl⁻] = 1 M sieht man deutlich die Abnahme der molaren Extinktion der NpO₂⁺-Bande sowie das Erscheinen einer Schulter bei höherer Wellenlänge aufgrund der Bildung des ersten Chloridkomplexes. Bei Chloridkonzentrationen oberhalb 2 M wird die Absorptionsbande weiter zu höherer Wellenlänge verschoben, was auf die Bildung des zweiten Komplexes hindeutet.

Die Veränderung der Np(V)-Absorptionsbande ist leider zu schwach für eine quantitative spektroskopische Bestimmung der Komplexierungskonstanten. Sie steht jedoch im Einklang mit der aus den Extraktionsexperimenten ermittelten Speziesverteilung und kann daher als qualitative Bestätigung dieser Ergebnisse angesehen werden.

Tabelle 1 zeigt die in dieser Arbeit ermittelten Konstanten im Vergleich mit den in der Literatur [3-7] veröffentlichten Werten. Da die Bildung von Np(V)-Chloridkomplexen in der vorliegenden Arbeit eindeutig nachgewiesen werden konnte, muß man davon ausgehen, daß einige Autoren (Hindman et al.[3], Vodovatov et al.[4], Danesi et al.[5]) aufgrund zu niedriger Ionenstärke keinen Effekt beobachten konnten bzw. daß die verwendete Untersuchungsmethode nicht geeignet war oder die Ergebnisse falsch interpretiert wurden. Die für I = 2 M publizierten Bildungskonstanten von Gainar und Sykes [6], deren Ionenaustausch - Experimente im sauren Medium erfolgten, und besonders die von V.Rao et al.[7], die Extraktionen mit NaDNNS aus NaClO₄/NaCl-Lösungen durchführten, stimmen sehr gut überein mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

Die für I = 1 M, 2 M und 3 M ermittelten β'_1 -Werte basieren nur auf den Extraktionsdaten aus reiner NaClO₄- und NaCl-Lösung. Die Bildung des zweiten Komplexes erfolgt erst bei höherer Ionenstärke und Chloridkonzentration. Mit zunehmender Ionenstärke steigt auch die Bildungskonstante des ersten Np(V)-Chloridkomplexes.

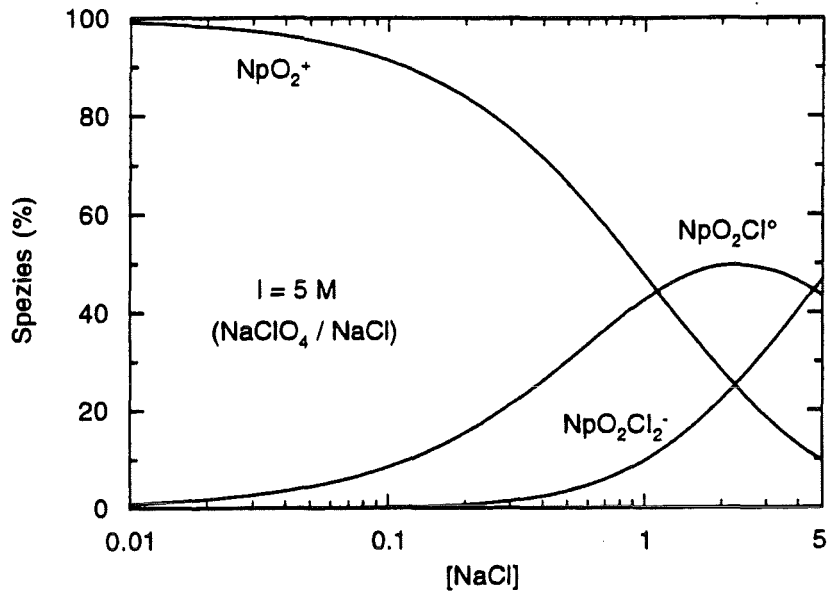


Abb.5: Aus den Bildungskonstanten der Np(V)-Chloridkomplexe berechnete Speziesverteilung in 5 M $\text{NaClO}_4/\text{NaCl}$, 25°C

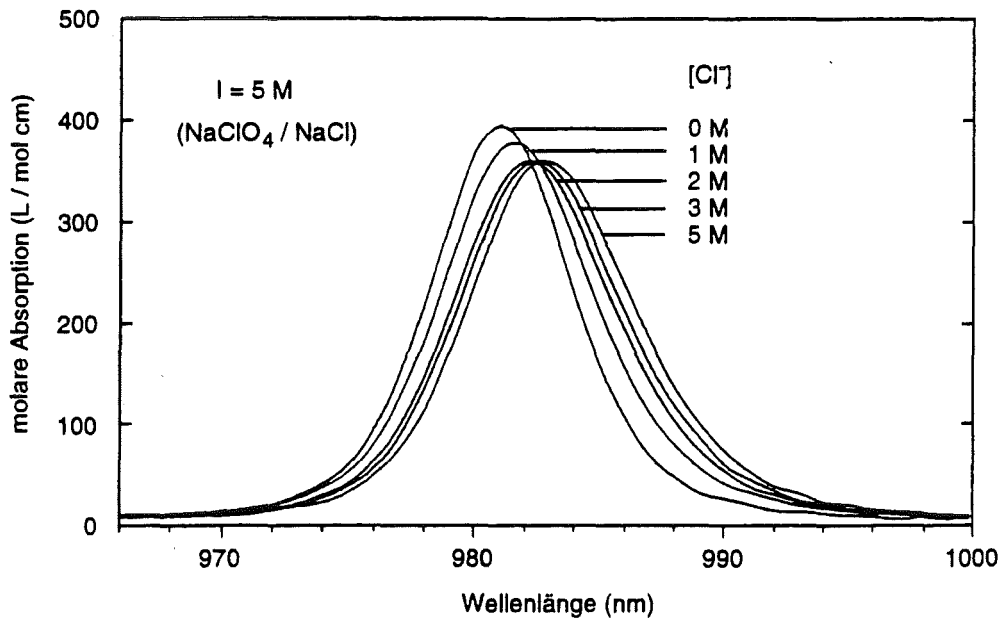


Abb 6: Charakteristische Np(V) - Absorptionsbande in 5 M $\text{NaClO}_4/\text{NaCl}$

Tabelle 1: Experimentell bestimmte Bildungskonstanten der Np(V)-Chloridkomplexe

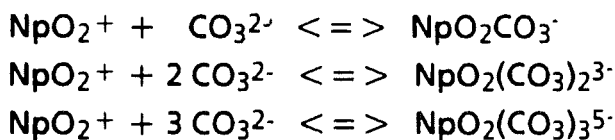
Autor	Methode	β'_1	β'_2	I(M)	Medium
Hindman (1949)	Spektroskopie			1	1 M HClO ₄ ; 1 M HCl
Vodovatov et al.(1975)	H - NMR Relaxation				
Danesi et al. (1974)	Potentiometrie			4	NaClO ₄ / NaCl(0 - 4 M)
Gainar, Sykes (1964)	Kationenaustausch	0.51 ± 0.06		2	HClO ₄ / HCl(0 - 1.8 M)
V.Rao et al. (1979)	Extraktion mit NaDNNS	0.38 ± 0.04		2	NaClO ₄ / NaCl(0 - 1 M)
diese Arbeit	Extraktion mit NaDNNS	0.27 ± 0.07		1	1 M NaClO ₄ ; 1 M NaCl
		0.39 ± 0.04		2	2 M NaClO ₄ ; 2 M NaCl
		0.59 ± 0.04		3	3 M NaClO ₄ ; 3 M NaCl
		0.90 ± 0.05	0.20 ± 0.02	5	NaClO ₄ / NaCl(0 - 5 M)

4. Löslichkeit von $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ in 5 M NaClO_4 und in 5 M NaCl

In 0.1 - 3 M NaClO_4 -Lösung wurde das pH-abhängige Löslichkeitsverhalten von Neptunium(V) bereits ausführlich untersucht [1,2], sowohl im Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO_2 -Partialdruck von 0.03% als auch unter Ausschluß von CO_2 . In carbonathaltiger Lösung erwies sich $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ über einen weiten pH-Bereich als thermodynamisch stabiler, löslichkeitsbestimmender Bodenkörper, dessen reales Löslichkeitsprodukt bei konstanter Ionenstärke gegeben ist durch

$$K'_{sp} = [\text{Na}^+][\text{NpO}_2^+][\text{CO}_3^{2-}] \quad (4.1)$$

Mit zunehmender Carbonatkonzentration bilden sich drei monomere Carbonatkomplexe, was spektroskopisch belegt werden konnte [2]:



Die Bildungskonstanten dieser Carbonatkomplexe sind gegeben durch

$$\beta'_n = [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_n]^{1-2n} / [\text{NpO}_2^+][\text{CO}_3^{2-}]^n \quad (4.2)$$

Die Gesamtkonzentration von Np(V) in Lösung beträgt somit

$$\begin{aligned} [\text{Np(V)}]_t &= [\text{NpO}_2^+] + [\text{NpO}_2\text{CO}_3^-] + [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}] + [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}] \\ &= \frac{K'_{sp}}{[\text{Na}^+][\text{CO}_3^{2-}]} (1 + \beta'_1[\text{CO}_3^{2-}] + \beta'_2[\text{CO}_3^{2-}]^2 + \beta'_3[\text{CO}_3^{2-}]^3) \end{aligned} \quad (4.3)$$

In Chloridmedien wird das NpO_2^+ -Ion, wie bereits beschrieben, auch von Chloridionen komplexiert, so daß eine Erhöhung der Löslichkeit zu erwarten ist. Um einen solchen Effekt aufzuzeigen, wurde die Löslichkeit von $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ sowohl in 5 M NaCl als auch im Vergleich dazu bei gleicher Ionenstärke in nichtkomplexierender NaClO_4 -Lösung untersucht.

Die doppellogarithmische Auftragung in Abbildung 7 zeigt einen Vergleich der Löslichkeit von $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ in 5 M NaClO_4 und in 5 M NaCl . Im Bereich niedriger

Carbonatkonzentrationen, in dem keine Komplexbildung mit CO_3^{2-} -Ionen auftritt (Steigung -1), liegt die Löslichkeit im Chloridmedium um mehr als eine Größenordnung über der im Perchloratmedium, was deutlich die löslichkeitserhöhende Wirkung der Chloridkomplexbildung beweist.

Mit zunehmender Carbonatkonzentration bilden sich in beiden Medien die Np(V)-Carbonatkomplexe, wodurch die Löslichkeit wieder ansteigt. Gleichzeitig nähern sich die beiden Kurven einander an, d.h. die Komplexbildung durch Cl^- -Ionen wird durch die Carbonatkomplexbildung zurückgedrängt. In dem Bereich, in dem die Kurven mit der Steigung +2 ansteigen, stellt der dritte Carbonatkomplex $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ die dominierende Spezies in Lösung dar. Seine hexagonal bipyramidale Struktur erlaubt keine zusätzliche Komplexbildung mit Cl^- -Liganden, weshalb die Löslichkeit in NaCl -Lösung nicht mehr erhöht wird gegenüber der Löslichkeit in NaClO_4 -Lösung.

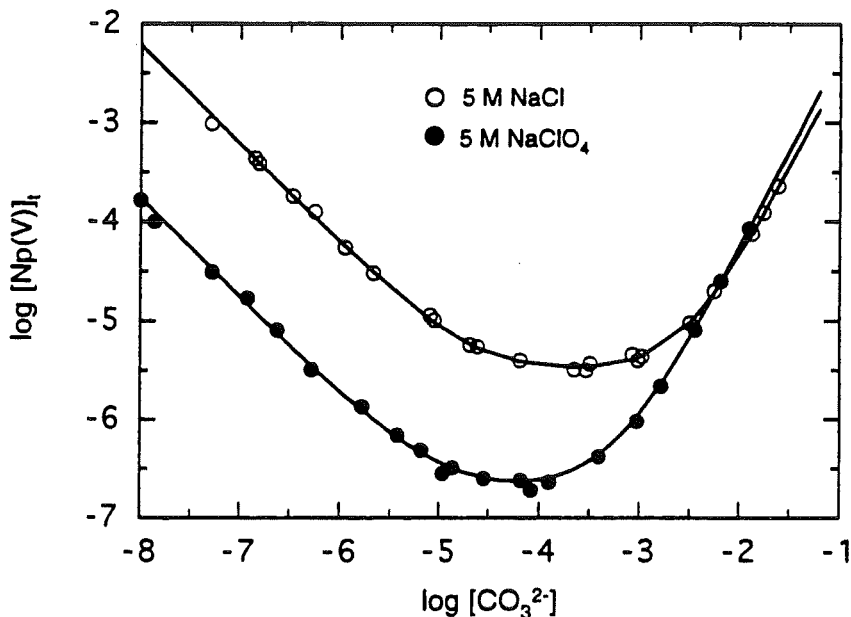


Abb.7: Löslichkeit von $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ in 5 M NaClO_4 und in 5 M NaCl bei 25°C und $p\text{CO}_2 = 0.03\%$

4.1 Berechnung des Löslichkeitsproduktes von $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ und der Bildungskonstanten der Np(V)-Carbonatkomplexe

Die rechnerische Auswertung der Löslichkeitsdaten erfolgte mit Hilfe des nichtlinearen Computer-Fitprogrammes NL-REGR [12] über die logarithmische Form der Gleichung

$$[\text{Np(V)}]_t = \frac{K'_{sp}}{[\text{Na}^+][\text{CO}_3^{2-}]} (1 + \beta'_1[\text{CO}_3^{2-}] + \beta'_2[\text{CO}_3^{2-}]^2 + \beta'_3[\text{CO}_3^{2-}]^3) \quad (4.4)$$

Die Ergebnisse sind mit den bereits in früheren Arbeiten [2] ermittelten Werten für 0.1 M, 1 M und 3 M NaClO_4 -Lösung in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die in 5 M NaClO_4 bestimmten Konstanten schließen sich wie erwartet an die Werte bei $I = 0.1 - 3 \text{ M}$ an. Bei hoher Ionenstärke sinkt das Löslichkeitsprodukt und die Bildungskonstanten der Carbonatkomplexe, besonders $\log \beta'_3$, nehmen steigende Werte an.

Tabelle 2: Löslichkeitsprodukt von $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ und Bildungskonstanten der Np(V)-Carbonatkomplexe bei 25°C

I(M)	$\log K'_{sp}(\text{NaNpO}_2\text{CO}_3)$	$\log \beta'_1$	$\log \beta'_2$	$\log \beta'_3$
NaClO₄				
0.1	-10.28	4.58	6.60	< 7.5
1.0	-10.10	4.50	6.96	8.67
3.0	-10.45	4.76	7.69	10.30
5.0	-11.06	5.00	8.29	11.47
NaCl				
5.0	-9.52 *	4.68 *	7.23 *	9.73 *

* bei den Konstanten in 5 M NaCl handelt sich um Werte K'_{sp} und β'_n (siehe Text)

Die Konstanten in 5 M NaCl sind hingegen nicht vergleichbar mit den Werten in NaClO_4 -Lösung. Ursache dafür ist die Auswertung nach Gl.(4.4), die nicht unterscheidet zwischen Np(V)-Spezies mit bzw. ohne Cl-Liganden, d.h. bei dieser Art der Auswertung wird die Chloridkomplexierung in den Aktivitätskoeffizienten miteinbezogen. Im weiteren Verlauf der Diskussion werden diese Konstanten da-

her mit dem Index "*" gekennzeichnet. So ist z.B. das auf diese Weise berechnete Löslichkeitsprodukt gegeben durch

$$\log K^*_{sp} = \log [Na^+][NpO_2^+][CO_3^{2-}] = -9.52 \pm 0.04 \quad (4.5)$$

$$\text{mit } [NpO_2^+]^* = [NpO_2^+] + [NpO_2Cl^0] + [NpO_2Cl_2^-]$$

Berücksichtigt man nur die freien NpO_2^+ -Ionen, die weder mit Carbonat - noch mit Chloridionen komplexiert sind, zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes in 5 M NaCl, so erhält man

$$\log K'_{sp} = \log [Na^+][NpO_2^+][CO_3^{2-}] = -10.54 \pm 0.05, \quad (4.6)$$

weil in 5 M NaCl nur $9.6 \pm 0.7\%$ der NpO_2^+ -Ionen nicht mit Chloridionen komplexiert sind. (Entsprechend der Ergebnisse der Extraktion mit NaDNNS bei $I = 5$ M ($NaClO_4/NaCl$) liegt in 5 M NaCl folgende Speziesverteilung vor: 9.6% NpO_2^+ , 43.4% NpO_2Cl^0 , 47.0% $NpO_2Cl_2^-$.)

Selbst nach der Korrektur bzgl. der Chloridkomplexierung unterscheiden sich die Werte $\log K'_{sp}(NaNpO_2CO_3)$ in 5 M $NaClO_4$ und in 5 M NaCl. Diese Unterschiede sind vergleichbar mit den Diskrepanzen, die sowohl im Falle der Ionenprodukte von Wasser als auch bei den Dissoziationskonstanten von H_2CO_3 beobachtet wurden. Sie liegen darin begründet, daß die Produkte der Aktivitätskoeffizienten $\gamma(Na^+) \cdot \gamma(NpO_2^+) \cdot \gamma(CO_3^{2-})$ bzw. $\gamma(H^+) \cdot \gamma(OH^-)$ und $\gamma^2(H^+) \cdot \gamma(CO_3^{2-})$ in 5 M $NaClO_4$ und in 5 M NaCl unterschiedliche Werte annehmen.

	$\log K'_{sp}(NaNpO_2CO_3)$	$\log K'_w$	$\log (K'_H K'_{1} K'_{2})$
5 M $NaClO_4$	-11.06	-14.90	-18.88
5 M NaCl	-10.54	-14.58	-18.25

Abbildung 8 zeigt die Löslichkeit von $NaNpO_2CO_3$ in 5 M NaCl mit den Konzentrationsverläufen der verschiedenen Np(V)-Spezies. Auf diese Art wird die unterschiedliche Bedeutung der beiden Löslichkeitsprodukte K'_{sp} (berechnet aus der Konzentration der freien Neptunylionen) und K^*_{sp} (berechnet aus der Summe der Konzentrationen $[NpO_2^+] + \sum [NpO_2Cl_x^{1-x}]$) graphisch veranschaulicht.

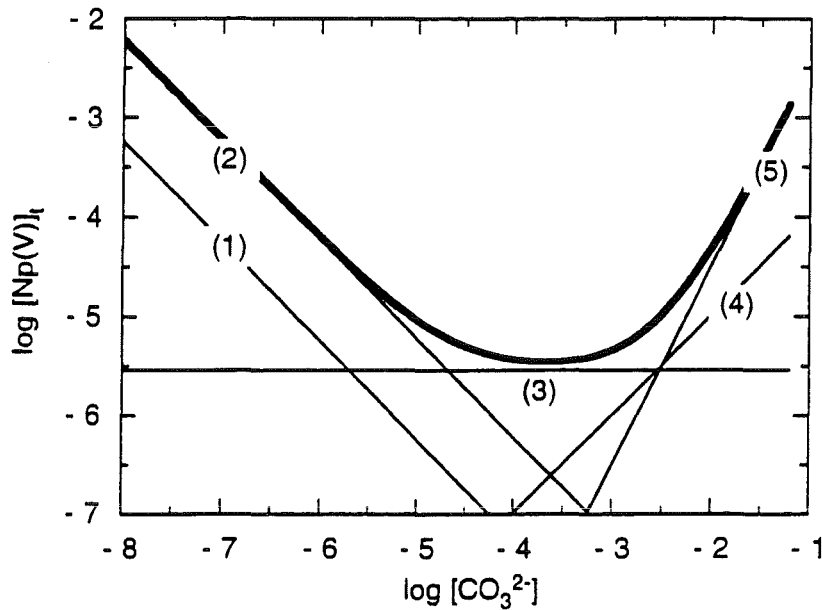


Abb.8: Löslichkeit von $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ in 5 M NaCl bei $p\text{CO}_2 = 0.03\%$ und die Konzentrationen der verschiedenen Np(V) - Spezies in Lösung

(1): $[\text{NpO}_2^+]$

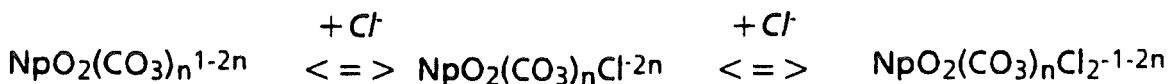
(2): $[\text{NpO}_2^+] + \sum [\text{NpO}_2\text{Cl}_x^{1-x}]$

(3): $[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)^-] + \sum [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)(\text{Cl})_x^{-1-x}]$

(4): $[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}] + \sum [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{Cl})_x^{-3-x}]$

(5): $[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}]$

Bei einer vollständigen Auswertung der Löslichkeitskurve in 5 M NaCl, die gleichzeitig Chlorid- und Carbonatkomplexierung differenziert beschreiben soll, muß beachtet werden, daß nicht nur das freie NpO_2^+ -Ion, sondern auch die Np(V)-Carbonatkomplexe zusätzlich durch Cl^- -Ionen komplexiert werden können. (Lediglich für den dritten Komplex $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ kann man eine zusätzliche Chloridkomplexierung ausschließen.):



Diese gemischten Komplexe, mit den Bildungskonstanten

$$\beta'_{nx} = [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_n(\text{Cl})_x^{1-2n-x}] / [\text{NpO}_2^+][\text{CO}_3^{2-}]^n[\text{Cl}^-]^x, \quad (4.7)$$

können spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, da die Löslichkeit in dem entsprechenden Bereich zu niedrig ist. Anhand der Löslichkeitskurve läßt sich auch nicht unterscheiden, ob die verschiedenen Carbonatspezies zusätzlich mit Chloridionen komplexiert sind oder nicht, da die Steigung bei der Auftragung $\log [\text{Np}]$ gegen $\log [\text{CO}_3^{2-}]$ nur von der Anzahl der CO_3^{2-} -Liganden, nicht aber von der Anzahl der Cl^- -Liganden abhängt. Da das Löslichkeitsminimum (in diesem Bereich dominieren die Komplexe mit einem CO_3^{2-} -Liganden) in 5 M NaCl eine Größenordnung über dem in 5 M NaClO_4 liegt (Abb.7), muß man jedoch davon ausgehen, daß sich auch gemischte Komplexe bilden.

Die gesamte Np(V) -Konzentration in Lösung setzt sich somit zusammen aus folgenden Beiträgen:

$$\begin{aligned}
 [\text{Np(V)}]_t &= [\text{NpO}_2^+] + \Sigma [\text{NpO}_2\text{Cl}_x^{1-x}] & (4.8) \\
 &+ [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)^-] + \Sigma [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)(\text{Cl})_{x-1-x}] \\
 &+ [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}] + \Sigma [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{Cl})_{x-3-x}] \\
 &+ [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}] + \Sigma [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{Cl})_{x-5-x}].
 \end{aligned}$$

Da die Bildungskonstanten β'_{nx} der gemischten Komplexe nicht ermittelt werden können, muß zur numerischen Auswertung der Löslichkeitsdaten folgende Vereinfachung eingeführt werden:

$$\beta'_{n*} = \beta'_{n0} + \beta'_{n1}[\text{Cl}^-] + \beta'_{n2}[\text{Cl}^-]^2 + \dots \quad (4.9)$$

Die nach Gl.(4.9) definierten Konstanten β'_{n*} beinhalten sowohl die Bildung der reinen Carbonatkomplexe als auch die Bildung der gemischten Carbonat-Chlorid-Komplexe mit derselben Anzahl an CO_3^{2-} -Liganden. Die Np(V) -Gesamtkonzentration läßt sich damit beschreiben durch

$$[\text{Np(V)}]_t = \frac{K'_{sp}}{[\text{Na}^+][\text{CO}_3^{2-}]} \left(1 + \beta'_{01}[\text{Cl}^-] + \beta'_{02}[\text{Cl}^-]^2 + \beta'_{1*}[\text{CO}_3^{2-}] + \beta'_{2*}[\text{CO}_3^{2-}]^2 + \beta'_{3*}[\text{CO}_3^{2-}]^3 \right) \quad (4.10)$$

Mit den Chloridkomplexierungskonstanten des freien NpO_2^+ -Ions aus Kapitel 3.2 ($\beta'_{01} = 0.90$, $\beta'_{02} = 0.195$ bei $I = 5 \text{ M}$) liefert das Fitprogramm NL-REGR folgende Ergebnisse:

$$\begin{aligned}\log K'_{sp} &= -10.54 \\ \log \beta'_{1*} &= 5.70 \\ \log \beta'_{2*} &= 8.25 \\ \log \beta'_{3*} &= 10.75 \quad (= \log \beta'_{30}, \text{ da } \beta'_{31} = \beta'_{32} = 0)\end{aligned}$$

Man besitzt somit zwei unterschiedliche Möglichkeiten für eine korrekte thermodynamische Beschreibung der Löslichkeit von $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ in 5 M NaCl, wobei allerdings streng darauf geachtet werden muß, die jeweils zugehörigen Gleichungen und Konstanten nicht zu vertauschen:

- 1) Die Chloridkomplexierung wird in die Wechselwirkungskoeffizienten der Aktivitätskoeffizienten miteinbezogen (Kap.5). Die Löslichkeit von $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ und die Np(V)-Carbonatkomplexierung lassen sich dann anhand der Gln.(4.4) und (4.5) mit folgenden Konstanten beschreiben:

$$\begin{aligned}\log K^*_{sp} &= -9.52 & \log \beta^*_1 &= 4.68 \\ & & \log \beta^*_2 &= 7.23 \\ & & \log \beta^*_3 &= 9.73\end{aligned}$$

- 2) Man versucht, soweit möglich, jede der einzelnen Spezies getrennt für sich zu betrachten. In diesem Fall liegen die Gln.(4.6) - (4.10) der thermodynamischen Beschreibung zugrunde, und die zugehörigen Konstanten lauten

$$\begin{aligned}\log K'_{sp} &= -10.54 & \log \beta'_{1*} &= 5.70 \\ \log \beta'_{01} &= -0.05 & \log \beta'_{2*} &= 8.25 \\ \log \beta'_{02} &= -0.71 & \log \beta'_{3*} &= 10.75\end{aligned}$$

Die erste Möglichkeit stellt die mathematisch einfachere Lösung dar, die zweite beinhaltet hingegen genauere Informationen bzgl. der Speziation im entsprechenden aquatischen System. In vielen Fällen sind jedoch keine thermodynamischen Daten bekannt hinsichtlich der Komplexierung mit schwachen Liganden wie Cl^- , NO_3^- , etc., so daß zwangsläufig die erste Art der Beschreibung in Anspruch genommen werden muß.

5. Aktivitätskoeffizienten von Spuren Np(V) in NaClO₄- und NaCl-Lösung

In konzentrierten Salzlösungen kann die Aktivität gelöster Ionen durch verschiedene Effekte beeinflusst werden. Zum einen hängt der Aktivitätskoeffizient des NpO₂⁺-Ions und somit auch die Aktivität direkt von der Ionenstärke ab,

$$a(\text{NpO}_2^+) = c(\text{NpO}_2^+) \cdot \gamma(\text{NpO}_2^+), \quad (5.1)$$

zum anderen können Effekte wie Ionenpaarbildung und Chloridkomplexierung auftreten und die Konzentration an freien Ionen erniedrigen, wodurch als Konsequenz auch die Aktivität des NpO₂⁺-Ions abnimmt:



Theoretische Ansätze zur semi-empirischen Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten bei hoher Ionenstärke, z.B. die Specific Ion Interaction Theory (SIT) [13] oder die Pitzer-Gleichungen [14-16] enthalten Wechselwirkungskoeffizienten zwischen den verschiedenen (entgegengesetzt geladenen) Ionen. Relativ schwache elektrostatische Wechselwirkungen wie etwa die bei hoher Ionenstärke auftretende Ionenpaarbildung werden in die Aktivitätskoeffizienten miteinbezogen und sind für die jeweiligen Werte dieser Wechselwirkungsparameter mitentscheidend. Für die Aktivität des Na⁺-Ions in konzentrierten NaCl-Lösungen gilt z.B.:

$$a(\text{Na}^+) = [\text{Na}^+]^* \cdot \gamma(\text{Na}^+), \quad (5.2)$$

wobei in [Na⁺]^{*} die gesamte Natriumkonzentration enthalten ist, sowohl die freien Ionen als auch die Ionenpaare:

$$[\text{Na}^+]^* = [\text{Na}^+] + [\text{NaCl}] \quad (5.3)$$

Da solche Ionenpaar-Bildungskonstanten in wässriger Lösung vergleichbare Werte annehmen wie die Bildungskonstanten der Np(V)-Chloridkomplexe (0.1 - 1 L/mol [17,18]), ist es für die mathematische Beschreibung einer konzentrierten Salzlösung zweckmäßig, die Np(V)-Chloridkomplexe nicht als eigenständige Spezies zu behandeln, sondern als schwache chemische Wechselwirkung ebenfalls in den Aktivitätskoeffizienten des NpO₂⁺-Ions miteinzubeziehen:

$$a(\text{NpO}_2^+) = [\text{NpO}_2^+]^* \cdot \gamma(\text{NpO}_2^+), \quad (5.4)$$

$$\text{mit } [\text{NpO}_2^+]^* = [\text{NpO}_2^+] + [\text{NpO}_2\text{Cl}^0] + [\text{NpO}_2\text{Cl}_2^-]$$

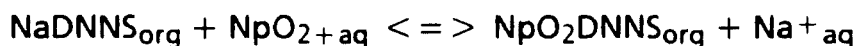
Im Gegensatz zur Chloridkomplexierung stellt die Carbonatkomplexierung von Np(V) eine starke chemische Wechselwirkung dar (Bildungskonstanten $\beta_1 \approx 10^5$ L/mol). Die Carbonatkomplexe müssen daher in jedem Fall als eigenständige Spezies behandelt werden.

Die im folgenden durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der mittleren Aktivitätskoeffizienten von NpO_2^+ und den Anionen der konzentrierten NaClO_4 - bzw. NaCl -Lösungen beziehen sich auf die oben beschriebene Betrachtungsweise.

Man muß sich darüber im klaren sein, daß diese Betrachtungsweise eine Vereinfachung darstellt, die eine mathematische Beschreibung der Ionenaktivitäten in konzentrierter Salzlösung anhand der SIT- oder Pitzer-Gleichungen ermöglicht. Sie geht jedoch nicht auf die physikalisch-chemischen Ursachen ein, die dem unterschiedlichen Verhalten zugrunde liegen, d.h. auf eine Speziation bzgl. Ionenpaarbildung oder Chloridkomplexierung muß bei dieser Betrachtungsweise verzichtet werden.

Auf der anderen Seite muß betont werden, daß im Falle eines gleichzeitigen Auftretens von Chlorid- und Carbonatkomplexierung, d.h. wenn sich neben den reinen Carbonatkomplexen $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_n^{1-2n}$ auch gemischte Komplexe $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_n(\text{Cl})_x^{1-2n-x}$ bilden und weder spektroskopisch noch auf andere Art zwischen den reinen Carbonat- und den gemischten Spezies unterschieden werden kann, die oben beschriebene Vereinfachung unerläßlich ist, um überhaupt eine Möglichkeit zu besitzen, die Aktivitätskoeffizienten der Np(V)-Carbonatkomplexe mathematisch zu beschreiben.

Im folgenden Kapitel sollen die mittleren Aktivitätskoeffizienten von NpO_2^+ und dem Anion des betreffenden Salzmediums, d.h. $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{ClO}_4)$ in NaClO_4 - und $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{Cl})$ in NaCl -Lösung bestimmt werden. Auch für diese Zielsetzung erweist sich das Extraktionsgleichgewicht



als geeignete Bestimmungsmethode. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante bei $l = 0$ ist gegeben durch die Aktivitäten der beteiligten Reaktionspartner ($[] = \text{Konzentration}$, $() = \text{Aktivität}$):

$$K_{th} = \frac{(NpO_2DNNS)_{org}(Na^+)_{aq}}{(NaDNNS)_{org}(NpO_2^+)_{aq}} \quad (5.5)$$

Bei der Extraktion von Spuren Np(V) ($< 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) bleibt die Konzentration $[NaDNNS]_{org} = 0.25 \text{ M}$ und damit auch der Aktivitätskoeffizient in der organischen Phase konstant. Durch Einführen des Verteilungskoeffizienten

$$D_{Np} = [Np]_{org}/[Np]_{aq} \quad (5.6)$$

erhält man die von der Ionenstärke der wäßrigen Phase unabhängige Gleichgewichtskonstante K , in welche allerdings - im Gegensatz zu K_{th} - die konstanten Aktivitätskoeffizienten der organischen Phase miteinbezogen sind:

$$K = \frac{D_{Np} [Na^+]_{aq}}{[NaDNNS]_{org}} \cdot \frac{\gamma(Na^+)}{\gamma(NpO_2^+)} \quad (5.7)$$

Bei dieser Formulierung entspricht der Aktivitätskoeffizient $\gamma(NpO_2^+)$ der Definition nach Gl.(5.4), d.h. er beschreibt den Unterschied zwischen der Aktivität des NpO_2^+ -Ions und der Np(V)-Gesamtkonzentration:

$$(NpO_2^+)_{aq} = [Np(V)]_{aq} \cdot \gamma(NpO_2^+) \quad (5.8)$$

Kennt man die Gleichgewichtskonstante K bei $l = 0$ in der wäßrigen Phase, so läßt sich daraus der Quotient der Aktivitätskoeffizienten von NpO_2^+ - und Na^+ -Ionen aus dem experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten ermitteln:

$$\frac{\gamma(NpO_2^+)}{\gamma(Na^+)} = D_{Np} \cdot \frac{[Na^+]_{aq}}{K \cdot [NaDNNS]_{org}} \quad (5.9)$$

Mit dem Quotienten von $\gamma(NpO_2^+)$ und $\gamma(Na^+)$ und den aus der Literatur bekannten mittleren Aktivitätskoeffizienten von $NaClO_4$ [19,20] (bzw. $NaCl$ [20,21]),

$$\gamma_{\pm}^2(NaClO_4) = \gamma(Na^+) \cdot \gamma(ClO_4^-), \quad (5.10)$$

erhält man dann den mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{ClO}_4)$ (bzw. $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{Cl})$):

$$\frac{\gamma(\text{NpO}_2^+)}{\gamma(\text{Na}^+)} \cdot \gamma_{\pm}^2(\text{NaClO}_4) = \gamma_{\pm}^2(\text{NpO}_2\text{ClO}_4) \quad (5.11)$$

Die Na^+ -Konzentration in der wäßrigen Phase (0.2 - 5 M) ist durch die Ausgangskonzentration von NaClO_4 (bzw. NaCl) ebenso vorgegeben wie die NaDNNS -Konzentration in der organischen Phase (0.25 M).

Abbildung 9 zeigt die experimentell gefundene Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D_{Np} von der Konzentration der Natriumsalze:

$$D_{\text{Np}} = \frac{K \cdot [\text{NaDNNS}]_{\text{org}}}{[\text{Na}^+]_{\text{aq}}} \cdot \frac{\gamma(\text{NpO}_2^+)}{\gamma(\text{Na}^+)} \quad (5.12)$$

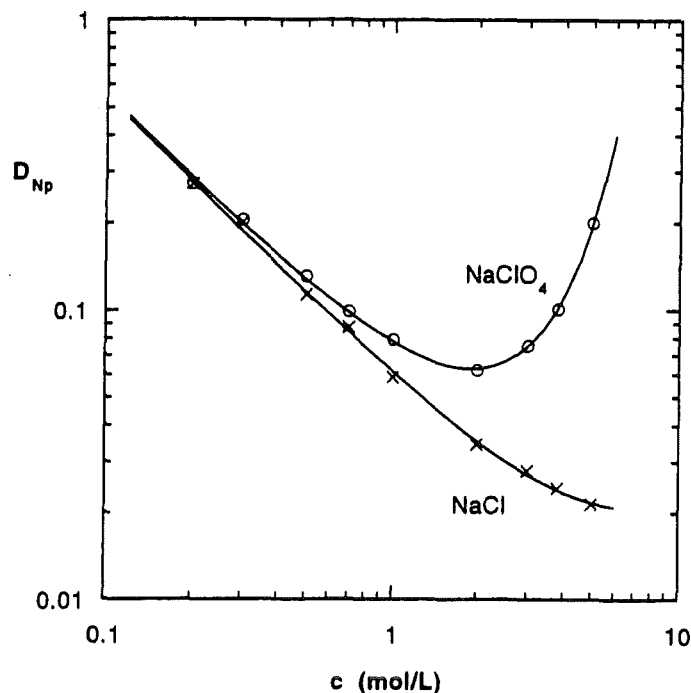


Abb.9: Verlauf des Verteilungskoeffizienten D_{Np} bei der Extraktion von Np(V) mit 0.25 M NaDNNS aus 0.2 - 5 M NaClO_4 bzw NaCl

Bei niedriger Na^+ -Konzentration nimmt D_{Np} entsprechend Gl.(5.12) linear ab (Steigung -1 bei doppellogarithmischer Darstellung). Bei Salzkonzentrationen oberhalb 1 M macht sich der Einfluß des Aktivitätskoeffizient-Quotienten be-

merkbar. Während D_{Np} bei zunehmender NaCl-Konzentration weiterhin stetig abfällt, steigt der Verteilungskoeffizient bei hoher NaClO_4 -Konzentration enorm an. Dies deutet darauf hin, daß $\gamma(\text{NpO}_2^+)$ in konzentrierter NaClO_4 -Lösung einen sehr hohen Wert annehmen muß.

Für die quantitative Bestimmung des Quotienten $\gamma(\text{NpO}_2^+)/\gamma(\text{Na}^+)$ nach Gl.(5.9) muß zunächst die Gleichgewichtskonstante K durch Extrapolation gegen $I = 0$ (in der wäßrigen Phase) ermittelt werden:

$$I \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{\gamma(\text{NpO}_2^+)}{\gamma(\text{Na}^+)} \rightarrow 1 \Rightarrow \frac{D_{\text{Np}} [\text{Na}^+]_{\text{aq}}}{[\text{NaDNNs}]_{\text{org}}} \rightarrow K$$

Die Extrapolation gegen $I = 0$ (Abb.10) führt sowohl mit den experimentellen Daten in NaClO_4 -Lösung als auch mit denjenigen in NaCl -Lösung zu der Gleichgewichtskonstanten $K = 0.219 \pm 0.003$ (bei $I = 0$).

Der lineare Zusammenhang bei der Extrapolation in Abb.10 läßt sich verstehen mit Hilfe der Specific Ion Interaction Theory, die bis zu Ionenstärken von 3 M eine befriedigende Methode zur Beschreibung ionischer Aktivitätskoeffizienten dar-

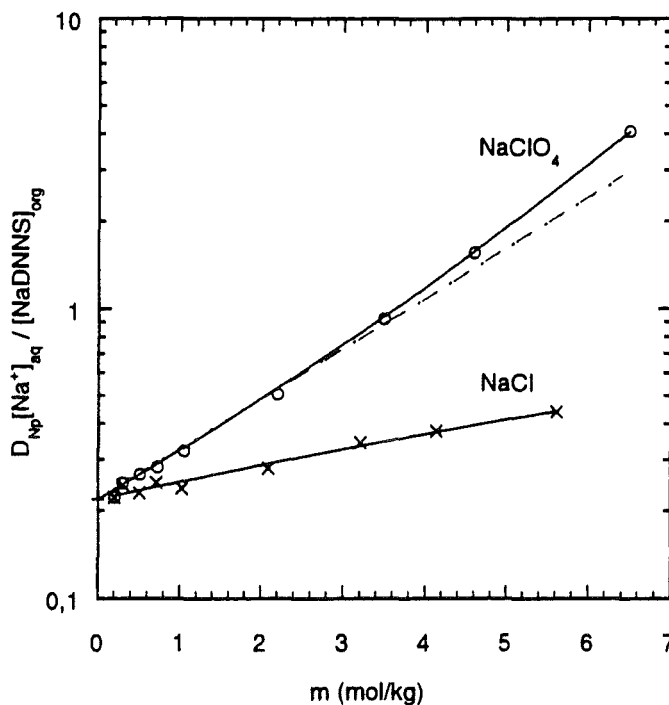


Abb.10: Extrapolation gegen $I = 0$ zur Ermittlung der Konstanten K

stellt. Die SIT beschreibt den Aktivitätskoeffizienten eines Ions in einer Elektrolytlösung mit einem erweiterten Debye-Hückel Term und spezifischen Wechselwirkungsparametern zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen:

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{0.5107 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} + \varepsilon_{ij} m_j, \quad (5.13)$$

mit

m_j = molale Elektrolytkonzentration

z_i = Ladung des Ions i

ε_{ij} = spezifischer Wechselwirkungskoeffizient zwischen den Ionen i (= Na^+ bzw. NpO_2^+) und j (= ClO_4^- bzw. Cl^-)

Für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizient-Quotienten der NpO_2^+ - und Na^+ -Ionen erhält man somit eine lineare Abhängigkeit von der molalen Salzkonzentration, wobei sich - falls erforderlich - die Abweichungen bei Ionenstärken oberhalb des Gültigkeitsbereiches der SIT mit einem zusätzlichen quadratischen Term beschreiben lassen:

$$\log \frac{\gamma(\text{NpO}_2^+)}{\gamma(\text{Na}^+)} = A \cdot m + (B \cdot m^2 + \dots) \quad (5.14)$$

(bei hoher Ionenstärke)

Die Medien - spezifischen Konstanten A und B wurden über die rechnerischen Anpassung anhand des Computerprogrammes NL-REGR ermittelt zu:

$$A = 0.1557, B = 0.0062 \quad (\text{in NaClO}_4\text{-Lösung})$$

$$A = 0.0555, B = 0 \quad (\text{in NaCl-Lösung})$$

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{ClO}_4)$ und $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{Cl})$ erfolgte dann nach Gl.(5.15), mit bekannten Literaturdaten [19-21] für $\gamma_{\pm}(\text{NaClO}_4)$ bzw. $\gamma_{\pm}(\text{NaCl})$.

$$\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{X}) = \sqrt{\frac{\gamma(\text{NpO}_2^+)}{\gamma(\text{Na}^+)}} \cdot \gamma_{\pm}(\text{NaX}), \quad (5.15)$$

Da experimentell bestimmte Gleichgewichtskonstanten wie Löslichkeitsprodukte oder Komplexbildungskonstanten zumeist auf der molaren Konzentrationskala ermittelt werden, erweist es sich oftmals als zweckmäßig, die Aktivitätskoeffizienten nach Gl.(5.16) [22] von der molalen auf die molare Konzentrationskala zu transferrieren:

$$\gamma_c = \gamma_m \cdot \frac{m(\text{mol/kg})}{c(\text{mol/L})} \cdot d^0 \quad (5.16)$$

- γ_c = molarer Aktivitätskoeffizient
- γ_m = molaler Aktivitätskoeffizient
- d^0 = 0.9971 kg/L (Dichte von reinem Wasser bei 25°C)

Der Verlauf des mittleren Aktivitätskoeffizienten von NpO_2^+ und dem Anion des Mediums (0 - 5 M NaClO_4 bzw. NaCl) ist in Abbildung 11 graphisch dargestellt. Bei einer vergleichenden Betrachtung wird deutlich, daß $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{ClO}_4)$ in konzentrierter NaClO_4 -Lösung enorm ansteigt und wesentlich höhere Werte annimmt als $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{Cl})$ in entsprechend konzentrierter NaCl -Lösung. Im Chloridmedium wird der Anstieg der NpO_2^+ -Aktivität dadurch kompensiert, daß die Konzentration an

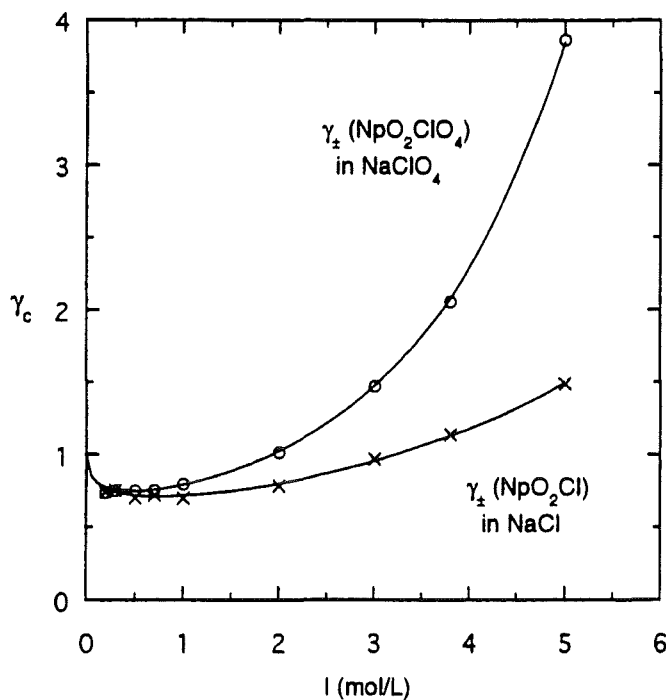


Abb.11: Mittlerer Aktivitätskoeffizient von Spuren NpO_2^+ und Anion des jeweiligen Mediums (molare Skala, 25°C)

freien Neptunylionen aufgrund der Chloridkomplexierung abnimmt. Wie bereits mehrfach betont, wird der Effekt der Chloridkomplexierung bei dieser Art der Beschreibung in den Wechselwirkungsparameter des Aktivitätskoeffizienten mit einbezogen.

Abbildung 12 zeigt einen Vergleich der mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{ClO}_4)$, $\gamma_{\pm}(\text{HClO}_4)$ und $\gamma_{\pm}(\text{NaClO}_4)$ bei niedriger NpO_2^+ - bzw. H^+ -Konzentration in NaClO_4 -Lösung als Elektrolytmedium. Man erkennt, daß der Aktivitätskoeffizient des Neptunylions mit zunehmender NaClO_4 -Konzentration deutlich stärker ansteigt als die Aktivitätskoeffizienten des H^+ - bzw. Na^+ -Ions. In 5 M NaClO_4 (6.5 m) findet man z.B. ein Verhältnis von

$$\gamma(\text{NpO}_2^+) : \gamma(\text{H}^+) : \gamma(\text{Na}^+) = 19 : 7 : 1.$$

Bei 1:1 - Elektrolyten mit gleichem Anion ist der Anstieg des Aktivitätskoeffizienten in der Regel umso stärker ausgeprägt, je kleiner und stärker hydratisiert die Kationen sind [23,24]. In einer Reihe von Alkalimetallsalzen weisen z.B. stets die Lithiumsalze den höchsten Anstieg des Aktivitätskoeffizienten auf. Da das kleine H^+ -Ion bekanntermaßen stark hydratisiert vorliegt, und $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{ClO}_4)$ in NaClO_4 -Lösung höhere Werte annimmt als $\gamma_{\pm}(\text{HClO}_4)$, muß man davon ausgehen, daß das lineare NpO_2^+ -Ion entweder in der äquatorialen Ebene mit H_2O -Molekülen komplexiert oder zumindest sehr stark hydratisiert wird. Die hohe effektive Ladung von $+ 2.3 \pm 0.2$ am zentralen Np-Atom [25] stellt eine mögliche Erklärung dar für die starke Hydratisierung und den damit verbundenen hohen Aktivitätskoeffizienten des NpO_2^+ -Ions im Vergleich zu anderen einfach geladenen Kationen.

Ein entsprechender Vergleich der mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{Cl})$, $\gamma_{\pm}(\text{HCl})$ und $\gamma_{\pm}(\text{NaCl})$ in NaCl -Lösung (Abb.13) zeigt, daß der Aktivitätskoeffizient des NpO_2^+ -Ions trotz Chloridkomplexierung noch immer höhere Werte annimmt als der des Na^+ -Ions. Die mit zunehmender NaCl -Konzentration auftretende Aktivitätserniedrigung durch Chloridkomplexierung bewirkt jedoch einen im Vergleich zum H^+ -Ion schwächeren Anstieg des Aktivitätskoeffizienten.

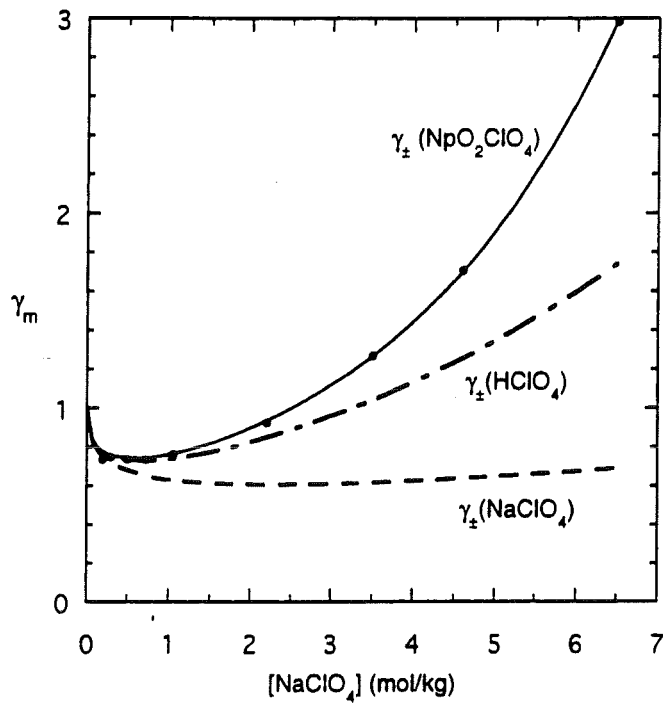


Abb.12: Mittlere Aktivitätskoeffizienten von NpO_2ClO_4 , HClO_4 und NaClO_4 in NaClO_4 -Lösung (molale Skala, 25°C)

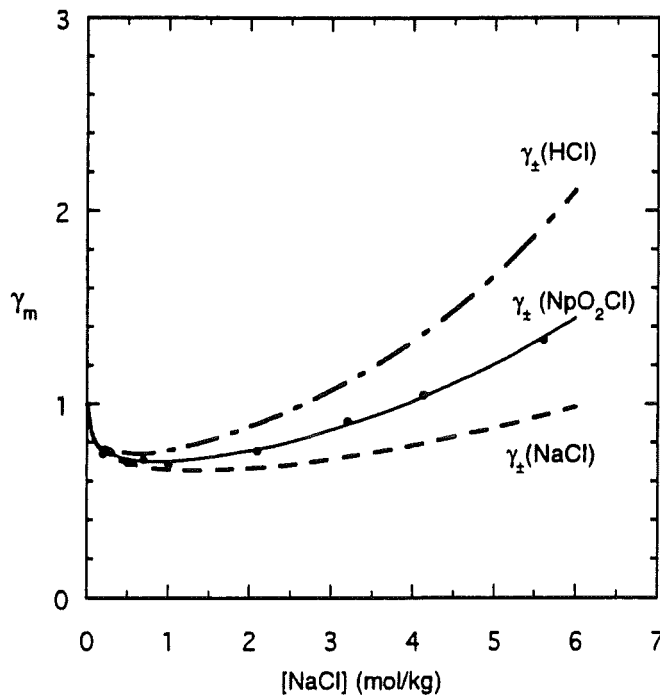


Abb.13: Mittlere Aktivitätskoeffizienten von NpO_2Cl , HCl und NaCl in NaClO_4 -Lösung (molale Skala, 25°C)

6. Literaturverzeichnis

- [1] V.Neck, J.I.Kim, B.Kanellakopoulos,
Radiochim. Acta 56 (1992), 25
- [2] J.I.Kim, R.Klenze, V.Neck, T.Sekine, B.Kanellakopoulos,
Bericht RCM 01091, Techn. Univ. München, 1991
- [3] J.C.Hindman, L.B.Magnusson, T.J.LaChapelle
in "The Transuranium Elements" (Eds. G.T.Seaborg,
W.M.Manning), Natl. Nucl. Energy Ser. Div.IV, 14B, 1039
McGraw-Hill, New York, 1949
- [4] V.A.Vodovatov, V.B.Kolokoltsov, T.V.Kovaleva,
L.G.Mashirov, D.N.Suglobov, V.G.Sles
in "The Transplutonium Elements", S.247 (Eds. W.Müller,
R.Lindner), North Holland, Amsterdam, 1976
- [5] P.R.Danesi, R.Chiriazia, G.Scibona, G.D'Alessandro,
J.Inorg.Nucl.Chem. 33 (1971), 3503 und 36 (1974), 2396
- [6] I.Gainar, K.W.Sykes, J. Chem. Soc. (1964), 4452
- [7] P.R.Vasudeva Rao, N.M.Gudi, S.V.Bagawde, S.K.Patil,
J. Inorg. Nucl. Chem. 41 (1979), 235
- [8] B.Grambow, R.Müller, A.Rother, W.Lutze,
Radiochim. Acta 52/53 (1991), 501
- [9] K.Büppelmann, J.I.Kim,
Bericht RCM 01088, Techn. Univ. München, 1988
- [10] J.Halperin, J.H.Oliver, Radiochim. Acta 33 (1983), 29
- [11] G.Y.Markovits, G.R.Choppin
Ion Exchange and Solvent Extraction 3 (1973), 51

- [12] K.Ebert, H.Ederer,
Computeranwendungen in der Chemie, 2.Aufl.,
Verlag Chemie, Weinheim, 1985
- [13] I.Grenthe, H.Wanner, Report NEA-TDB-2, 1989
- [14] K.S.Pitzer, J. Phys. Chem. 77 (1973), 268
- [15] K.S.Pitzer, G.Mayorga, J. Phys. Chem. 77 (1973), 2300
- [16] K.S.Pitzer, J.J.Kim, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974), 5701
- [17] J.Périé, M.Périé, J.C.Justice, J.Sol.Chem. 9 (1980), 395
- [18] A.D'Aprano, J. Phys. Chem. 75 (1971), 3290
- [19] J.H.Jones, J. Phys. Chem. 51 (1947), 516
- [20] H.S.Harned, B.B.Owen,
The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, S.731ff
Reinhold Publ., New York, 1958
- [21] Y.Marcus, A.S.Kertes,
Ion Exchange and Solvent Extr. of Metal Complexes, S.924
Wiley, New York, 1969
- [22] Ref.[20], S.10-12
- [23] Ref.[20], S.527
- [24] K.Schwabe, H.Kelm, Ch.Queck,
Z. phys. Chem. Leipzig 255 (1974), 1149
- [25] G.R.Choppin
in "Plutonium Chemistry" (Eds. W.T.Carnall, G.R.Choppin),
ACS Symp. Ser. 216 (1983), 213

7. Anhang

Appendix 1

Extraktion von Np(V) mit NaDNNS bei $I = 5 \text{ M}$ ($\text{NaClO}_4/\text{NaCl}$), 25°C

$[\text{NaDNNS}]_{\text{org}} = 0.25 \text{ M}$, $[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 0.001 \text{ M}$, $[\text{Np}]_{\text{aq}} \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$[\text{NaCl}]_{\text{aq}}$	D_{Np}
0	0.207
0.05	0.198
0.10	0.191
0.20	0.179
0.30	0.166
0.40	0.148
0.50	0.141
0.75	0.115
1.00	0.100
2.00	0.058
3.00	0.039
4.00	0.028
5.00	0.022

Appendix 2

Experimentelle Löslichkeitsdaten von Np(V) in 5 M NaClO₄
bei log pCO₂ = - 3.52 und 25°C

pH _{exp}	log [H ⁺]	log [CO ₃ ²⁻]	log [Np]
7.99	-9.25	-3.90	-6.64
7.90	-9.16	-4.08	-6.72
7.46	-8.72	-4.96	-6.55
5.94	-7.20	-8.00	-3.78
6.01	-7.27	-7.86	-4.00
6.48	-7.74	-6.92	-4.77
7.05	-8.31	-5.78	-5.87
6.80	-8.06	-6.28	-5.49
7.23	-8.49	-5.42	-6.16
7.35	-8.61	-5.18	-6.31
7.51	-8.77	-4.86	-6.49
7.67	-8.93	-4.54	-6.60
6.63	-7.89	-6.62	-5.09
8.24	-9.50	-3.40	-6.38
8.43	-9.69	-3.02	-6.02
8.55	-9.81	-2.78	-5.66
8.72	-9.98	-2.44	-5.09
8.85	-10.11	-2.18	-4.60
8.99	-10.25	-1.90	-4.07
7.85	-9.11	-4.18	-6.62
6.30	-7.56	-7.28	-4.51

Appendix 3

Experimentelle Löslichkeitsdaten von Np(V) in 5 M NaCl
bei $\log p\text{CO}_2 = -3.52$ und 25°C

pH_{exp}	$\log [\text{H}^+]$	$\log [\text{CO}_3^{2-}]$	$\log [\text{Np}]$
8.17	-9.35	-3.07	-5.34
7.96	9.14	-3.49	-5.43
7.61	-8.79	-4.19	-5.40
7.18	-8.36	-5.05	-4.99
6.87	-8.05	-5.67	-4.52
6.73	-7.91	-5.95	-4.26
6.47	-7.65	-6.47	-3.74
6.30	-7.48	-6.81	-3.41
6.28	-7.46	-6.85	-3.36
7.16	-8.34	-5.09	-4.94
7.40	-8.58	-4.61	-5.26
8.22	-9.40	-2.97	-5.36
8.46	-9.64	-2.49	-5.02
8.58	-9.76	-2.25	-4.70
8.77	-9.95	-1.87	-4.12
8.83	-10.01	-1.75	-3.91
8.90	-10.08	-1.61	-3.64
8.20	-9.38	-3.01	-5.40
7.94	-9.12	-3.53	-5.50
7.88	-9.06	-3.65	-5.49
7.36	-8.54	-4.69	-5.24
6.58	-7.76	-6.25	-3.90
6.06	-7.24	-7.29	-3.01

Appendix 4

Extraktion von Np(V) mit NaDNNS aus 0.2 - 5 M NaClO₄ bzw. NaCl

$$[\text{NaDNNS}]_{\text{org}} = 0.25 \text{ M},$$

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 0.001 \text{ M}, [\text{Np}]_{\text{aq}} = 1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

a) Extraktion aus NaClO₄-Lösung

c (mol/L)	D _{Np}	m (mol/kg)	$\frac{\gamma(\text{NpO}_2^+)}{\gamma(\text{Na}^+)}$
0.20	0.273	0.202	1.02
0.30	0.204	0.304	1.14
0.50	0.131	0.512	1.22
0.70	0.0992	0.724	1.29
1.00	0.0791	1.05	1.47
2.00	0.0621	2.20	2.31
3.00	0.0754	3.49	4.21
3.80	0.101	4.60	7.14
5.00	0.200	6.50	18.61

b) Extraktion aus NaCl-Lösung

c (mol/L)	D _{Np}	m (mol/kg)	$\frac{\gamma(\text{NpO}_2^+)}{\gamma(\text{Na}^+)}$
0.20	0.272	0.202	1.02
0.30	0.200	0.302	1.11
0.50	0.113	0.506	1.05
0.70	0.0874	0.711	1.14
1.00	0.0586	1.022	1.09
2.00	0.0344	2.09	1.28
3.00	0.0280	3.20	1.56
3.80	0.0243	4.13	1.72
5.00	0.0215	5.61	2.00

Appendix 5

Mittlere Aktivitätskoeffizienten von NaClO_4 und NaCl (aus Refs.[19-21]) sowie nach Gln.(5.14) und (5.15) berechnete Werte $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{ClO}_4)$ und $\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{Cl})$ (molale Skala, 25°C)

m (mol/kg)	$\gamma_{\pm}(\text{NaClO}_4)$	$\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{ClO}_4)$	$\gamma_{\pm}(\text{NaCl})$	$\gamma_{\pm}(\text{NpO}_2\text{Cl})$
0.1	0.775	0.789	0.778	0.783
0.2	0.728	0.755	0.735	0.744
0.3	0.701	0.740	0.710	0.724
0.5	0.667	0.731	0.681	0.703
0.7	0.648	0.737	0.668	0.699
1.0	0.629	0.758	0.657	0.700
1.5	0.614	0.816	0.656	0.722
2.0	0.608	0.895	0.668	0.759
3.0	0.612	1.117	0.714	0.865
4.0	0.627	1.440	0.783	1.011
5.0	0.649	1.901	0.874	1.203
6.0	0.675	2.559	0.986	1.447
6.5	0.691	2.996		