

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

August/November 1967

KFK 687

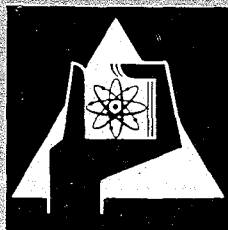
Institut für Radiochemie

Die Extraktion des Radiums, Actiniums und fünfwertigen
Protactiniums mit 8-Hydroxychinolin

C. Keller, K. Mosdzelewski

Die Reaktionen des fünf- und sechswertigen Neptuniums und Plutoniums
mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate

C. Keller, S.H. Eberle



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Die Extraktion des Radiums, Actiniums und fünfwertigen Protactiniums mit 8-Hydroxychinolin

Von C. KELLER und K. MOSDZELEWSKI, Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie, Gesellschaft für Kernforschung Karlsruhe

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1966)

Zusammenfassung Die Chelatbildung von Tracermengen Ra(II), Ac(III) und Pa(V) mit 8-Hydroxychinolin (Oxin = HOX) wurde durch Extraktion in CHCl_3 untersucht. Radium, das als $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 4\text{HOX}$ extrahiert wird, ist ein schlechterer Komplexbildner als die leichteren Erdalkalien. Daher sind zu seiner Extraktion höhere Oxin- und Oxinatkonzentrationen erforderlich. Actinium wird wie Am(III) und Cm(III) als $\text{Ac}(\text{OX})_2\text{Y}$ mit wahrscheinlich $\text{Y} = \text{OH}^-$ extrahiert. Wegen der leichten Hydrolyse und Radiokolloidbildung des Pa(V) konnte sein Extraktionsverhalten nur über Rückextraktionen reproduzierbar untersucht werden. Protactinium bildet mit 8-Hydroxychinolin ein Chelat der mittleren Zusammensetzung $\text{H}_2[\text{Pa}(\text{OH})_{4,5}(\text{OX})_{2,5}]$. Aus der Abnahme des Verteilungskoeffizienten dieses Chelats im alkalischen Gebiet ist ersichtlich, daß die extrahierte Spezies eine zweibasische Säure ist. Die 50%ige Extraktion des Radiums mit 1 M HOX/ CHCl_3 erfolgt bei $p_{\text{H}} = 10,76$, mit 0,1 M HOX/ CHCl_3 erfolgt die des Actiniums bei $p_{\text{H}} = 6,62$ und die des Protactiniums bei $p_{\text{H}} = 1,35$ und $p_{\text{H}} = 11,48$.

Summary

The complex formation of tracer amounts of Ra(II), Ac(III) and Pa(V) with 8-Hydroxyquinoline (Oxin = HOX) has been studied by means of extraction into CHCl_3 . Radium, which is extracted as $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 4\text{HOX}$, forms weaker complexes than the alkaline earth metals of lower atomic number. Therefore a higher concentration of oxin and oxinate is necessary for the extraction of Ra. Actinium is extracted like Am(III) and Cm(III) as $\text{Ac}(\text{OX})_2\text{Y}$, Y probably being OH^- . The extraction behaviour of Pa(V) could be studied reproducibly only by back-extraction, because Pa(V) hydrolyses and forms radio colloids very easily. Pa forms a complex compound with 8-Hydroxyquinoline the average composition being $\text{H}_2[\text{Pa}(\text{OH})_{4,5}(\text{OX})_{2,5}]$. The decreasing distribution coefficient of this chelate complex in the alkaline region shows that the extractable species is a dibasic acid. The 50% extraction of Ra with 1 M HOX/ CHCl_3 can be achieved at $p_{\text{H}} 10.76$, the one of Ac with 0.1 M HOX/ CHCl_3 is reached at $p_{\text{H}} 6.62$ and the one of Pa with 0.1 M HOX/ CHCl_3 at $p_{\text{H}} 1.35$ and $p_{\text{H}} 11.48$.

Résumé

On a étudié à l'aide de l'extraction par CHCl_3 la formation de chélates de Ra(II), Ac(III) et Pa(V) à l'état de traces avec la 8-hydroxyquinoléine (Oxine = HOX). Le radium, qui s'extrait à l'état de $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 4\text{HOX}$, forme des composés complexes plus faibles que les autres métaux alcalinoferreux; c'est ainsi qu'il nécessite pour l'extraction de plus fortes concentrations d'oxine et d'oxinate. L'actinium s'extrait sous forme de $\text{Ac}(\text{OX})_2\text{Y}$ comme l'Am(III) et le Cm(III), Y étant probablement l'ion OH^- . Par suite de l'hydrolyse rapide et de la formation des radiocolloïdes du Pa(V) on n'a pu étudier le comportement d'extraction du Pa que grâce à la réextraction. Le protactinium forme un composé chélaté avec la 8-hydroxyquinoléine dont la composition moyenne est $\text{H}_2[\text{Pa}(\text{OH})_{4,5}(\text{OX})_{2,5}]$. La diminution du coefficient de distribution de ce composé complexe dans la région alcaline indique que le composé extrait est un acide dibasique. L'extraction de 50% du radium s'obtient à un $p_{\text{H}} 10,76$ en utilisant un mélange 1 M HOX dans CHCl_3 , et avec un mélange 0,1 M HOX dans CHCl_3 on effectue l'extraction de l'Ac à un $p_{\text{H}} 6,62$, et celle de Pa à un $p_{\text{H}} 1,35$ ou 11,48.

Einleitung

Zur Vervollständigung der Reihe der Oxinate altbekannter [1] und erst vor kurzem untersuchter Elemente – wie 4- bis 6-wertiges Neptunium und Plutonium [2, 3] und dreiwertiges Plutonium, Americium und Curium [2, 4, 5] – wurde das Extraktionsverhalten von Radium, Actinium und fünfwertigem Protactinium in Tracermengen mit 8-Hydroxychinolin (kurz Oxin (HOX) genannt) untersucht. Die Verteilung zwischen wäßriger und organischer Phase wurde radio-metrisch verfolgt.

Experimenteller Teil

Ausgangssubstanzen

Das verwendete ^{223}Ra läßt sich aus ^{227}Ac isolieren und von den übrigen Gliedern der Zerfallsreihe dadurch

1. R. G. W. HOLLINGSHEAD, "Oxine and its derivatives", Butterworth London (1954).
2. S. H. EBERLE, Bericht KFK 281 (1965).
3. C. KELLER und S. H. EBERLE, *Radiochim. Acta* 4, 141 (1965).
4. C. KELLER, S. H. EBERLE und K. MOSDZELEWSKI, *Radiochim. Acta* 5, 185 (1966).
5. K. MOSDZELEWSKI, Bericht KFK 432 (1966).

reinigen, daß man nach Zugabe der Träger Ba, La und Zr zu einer sauren Ac-Lösung mit CO_2 -freiem NH_3 zweimal einen Hydroxidniederschlag fällt, der Ac, Th, Bi und Pb enthält. Da sich die kurzlebigen Folgeprodukte des ^{223}Ra schnell ins radioaktive Gleichgewicht setzen, muß vor allem auf eine vollständige Abtrennung des ^{227}Ac und ^{227}Th von ^{223}Ra geachtet werden. Anschließend fällt man $(\text{Ba}, \text{Ra})\text{SO}_4$, filtriert und setzt den Niederschlag durch Kochen mit Na_2CO_3 in die Karbonate um; man filtriert abermals und löst den Niederschlag von $(\text{Ba}, \text{Ra})\text{CO}_3$ in HCl . Dies ergibt eine trägerhaltige Radiumlösung, deren Reinheit durch die Abfallkurve der Ra-Aktivität überprüft wurde.

Zur Reinigung von ^{227}Ac diente folgendes Verfahren: Eine Lösung von ^{227}Ac in 6n HNO_3 wird zur Entfernung von ^{227}Th zweimal durch eine Anionenaustauschersäule gegeben. Das Eluat wird eingedampft, der Rückstand mit wenig verdünnter HCl aufgenommen. Nach Zugabe von Bi und Pb als Träger erfolgt eine Fällung mit H_2S . Man zentrifugiert, dampft die verbleibende Lösung zur Entfernung von H_2S ein, nimmt mit konz. $\text{HCl}/\text{Äther}$ auf und fällt nach Zugabe von BaCl_2 -Lösung $(\text{Ba}, \text{Ra})\text{Cl}_2$ aus. Die Restlösung enthält das gereinigte ^{227}Ac .

Das Protactinium wurde in den Konzentrationen $2,8 \cdot 10^{-9}$ m bis $0,95 \cdot 10^{-5}$ m ^{231}Pa verwendet; als Indikatorisotop diente ^{233}Pa , das durch Reaktorbestrahlung von ^{232}Th erhalten wurde. Die Reinigung des ^{233}Pa erfolgte durch Anionenaustausch aus konz. HCl , wobei Th und die meisten Spaltprodukte nicht absorbiert werden [6]. Es wurde eine Kunststoffsäule verwendet, da das Pa mit 6n $\text{HCl} + 0,1$ n HF eluiert wird. Uran bleibt auf der Säule zurück, das Spaltprodukt Niob erscheint bei der Elution erst nach dem Protactinium.

Aktivitätsmessungen

Die Ermittlung des Verteilungskoeffizienten q erfolgte durch Messung der γ -Aktivität gleicher Volumina beider Phasen in Bohrlochröhrchen mittels $\text{NaJ}(\text{Tl})$ -Szintillationsdetektoren. Da beim Arbeiten mit ^{223}Ra und ^{227}Ac die harte γ -Strahlung der Folgeprodukte, besonders ^{211}Pb , ausgenützt wurde, mußte zwischen Separation der Extraktionsphasen und Aktivitätsmessung die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts abgewartet werden, was bei ^{223}Ra etwa 3 Std., bei ^{227}Ac jedoch mindestens 150 Tage erfordert.

Versuchsdurchführung

Angaben über die Durchführung der Extraktionsversuche können früheren Arbeiten entnommen werden [3, 5]. Bei den Untersuchungen von Radium und Actinium wurden die Metalle aus der wäßrigen Phase unter Variation des p_{H} -Werts in eine organische Phase von 8-Hydroxychinolin in CHCl_3 extrahiert. Beim Protactinium ergibt diese Technik keine reproduzierbaren Verteilungskoeffizienten, ein großer Teil des Pa verbleibt in der wäßrigen Phase. Dies ist auf eine unkontrollierbare Hydrolyse und Kolloidbildung des

Protactiniums in der wäßrigen Phase zurückzuführen. Ein beachtlicher Teil des Pa ist auch dann aus der wäßrigen Phase nicht extrahierbar, wenn das zunächst als Fluorokomplex vorliegende $\text{Pa}(\text{V})$ zuerst mit dem Oxin in Kontakt gebracht und anschließend die zur Maskierung freier und chemisch gebundener Fluoridionen notwendige Al-Lösung zugegeben wird.

Es ist deshalb zweckmäßiger, die Rückextraktion des Protactiniums zu untersuchen: Man überführt den extrahierbaren Teil des Pa, der mit der Schütteldauer anwächst, bei einem geeigneten p_{H} -Wert unter Zusatz von $\text{Al}(\text{III})$ -Ionen (zum Binden von Fluoridionen) in die organische Phase. Diese Pa-haltige organische Phase wird dann auf frische wäßrige Phase von gleichem Volumen und variiertem p_{H} verteilt und mit ihr durch Schütteln ins Gleichgewicht gebracht. Man erhält so eine gut reproduzierbare Extraktionskurve.

Ergebnisse und Diskussion

Radium

Extrahierbare Oxinate der Erdalkalien sind vom Be bis zum Ba bekannt, die Elemente Be, Mg und Ca bilden extrahierbare Dioxinate wie $\text{Ca}(\text{OX})_2$, Sr wird als $\text{H}[\text{Sr}(\text{OX})_3]$ bzw. $\text{H}_2[\text{Sr}(\text{OX})_4]$, Ba nur als $\text{H}_2[\text{Ba}(\text{OX})_4]$ extrahiert. Die Stabilität dieser Chelate nimmt von Be zum Ba hin ab, ihre Löslichkeit in CHCl_3 dagegen zu [7, 8]. Die Extraktion kann durch Zusatz eines Amins verbessert werden, dabei bilden sich extrahierbare Alkylammoniumtris- bzw. -tetrakis-(8-hydroxychinolato)-Verbindungen, wie $\text{RNH}_3[\text{M}(\text{OX})_3]$ mit $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ und vermutlich $(\text{RNH}_3)_2[\text{M}(\text{OX})_4]$ bei Sr und eventuell Ba. Ihre Stabilität nimmt in dieser Reihenfolge ab.

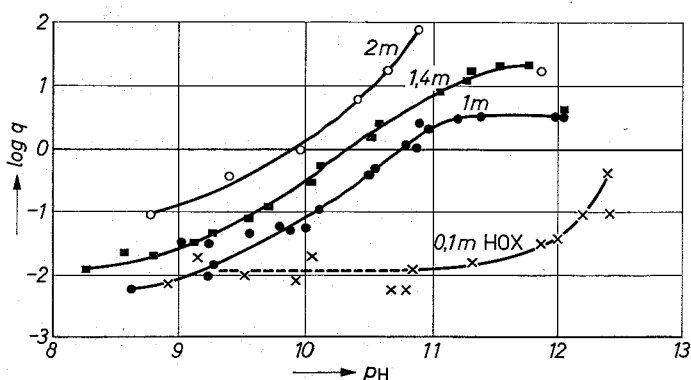


Abb. 1. Die Extraktion von Tracermengen Radium mit 0,1 m; 1 m; 1,4 m und 2 m 8-Hydroxychinolin/ CHCl_3 bei 25 °C

Die Extraktionskurven für Radium und verschieden konzentrierten Lösungen von 8-Hydroxychinolin in Chloroform bei 25 °C ergeben bei der Auftragung von $\log q$ gegen den p_{H} -Wert unterschiedlich ansteigende und übereinander liegende Kurven (Abb. 1). Dies widerspricht der Theorie und den Erfahrungen bei anderen Elementen (Th, La, Sm): Der Verteilungskoeff-

6. C. KELLER, Radiochim. Acta 1, 147 (1963).

7. H. W. KIRBY und M. L. SALUTSKY, NAS-NS 3057, 20 (1964).

8. F. UMLAND, W. HOFFMANN und K. U. MECKENSTOCK, Z. anal. Chem. 173, 211 (1960).

fizient q ändert sich normalerweise nicht, wenn das Verhältnis $[\text{HOX}]_{\text{org.}}/[\text{H}^+]_{\text{w.}}$ konstant bleibt. Bei Erhöhung oder Erniedrigung der Konzentration an undissoziiertem Oxin in der organischen Phase um eine Zehnerpotenz sollte sich der Verteilungsbereich (die Extraktionskurve) um eine p_{H} -Einheit zur sauren oder alkalischen Seite verschieben.

DYRSSEN [9] machte dieselbe Beobachtung bei der Oxinextraktion des Strontiums und entwickelte eine Methode, die es erlaubt, die Stöchiometrie und die Stabilitätskonstanten des extrahierten Chelats $\text{Sr}(\text{OX})_2 \cdot 2\text{HOX}$ zu bestimmen. Wenn man beim Radium analog verfährt, zeigt sich, daß das extrahierte Chelat sehr wahrscheinlich die Zusammensetzung $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 4\text{HOX}$ aufweist, jedoch kann die Verbindung $\text{Ra}(\text{OX})_2 \cdot 3\text{HOX}$ nicht völlig ausgeschlossen werden [5]. Eine derart hohe Koordination beim Radium findet eine Stütze im Auftreten immer höher koordinierter Oxinkomplexe mit Zunahme der Ionenradien innerhalb der Erdalkaligruppe.

Wie Abb. 1 zeigt, ist die Extraktion mit 0,1 m HOX sehr gering, sie läßt sich durch Erhöhen der Oxinkonzentration verbessern. Die Gleichgewichtseinstellung wird bei sehr hohen Oxinkonzentrationen und hohen p_{H} -Werten durch die Bildung gelbgrüner Niederschläge von Natriumoxinat verhindert.

Wenn man n-Butylamin in gleicher molarer Menge dem Oxin in der organischen Phase zusetzt, wird die Extraktion nur bei niedrigen Konzentrationen und p_{H} -Werten verbessert und bei hohen durch die zusätzliche Bildung von Butylammoniumoxinat vermindert. Die dabei entstehenden Butylammonium-(8-hydroxychinolato)-Komplexe des Ra sind noch unbeständiger als die der leichteren Erdalkalien.

Actinium

Abb. 2 zeigt die Verteilung des Actiniums zwischen einer wäßrigen Phase von etwa $5 \cdot 10^{-11}$ m ^{227}Ac (Ionenstärke $\mu = 0,1$ m $(\text{NH}_4, \text{H})\text{ClO}_4$) und einer organischen Phase von 0,1 m 8-Hydroxychinolin in CHCl_3 bei 25 °C. Der Verteilungskoeffizient q ist gegen die Oxinationenkonzentration L in der wäßrigen Phase aufgetragen, welche sich aus der Oxinkonzentration in der organischen Phase und dem p_{H} -Wert über das Dissoziationsgleichgewicht des Oxins berechnen läßt.

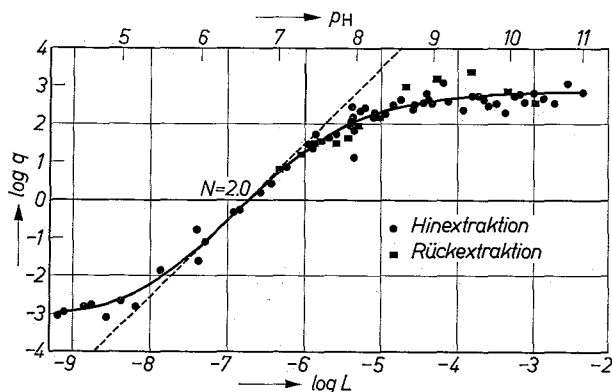


Abb. 2. Die Extraktion von Tracermengen Ac mit 0,1 m 8-Hydroxychinolin/ CHCl_3

Aus der Steigung $N = 2$ der Extraktionskurve ist ersichtlich, daß das Ac nicht ähnlich dem La [10] als $\text{Ac}(\text{OX})_3$, sondern nur mit 2 Oxinationen als $\text{AcY}(\text{OX})_2$ extrahiert wird, wobei Y ein ClO_4^- -Ion oder wahrscheinlicher ein OH^- -Ion ist infolge partieller Hydrolyse des Actiniums. Dies ist analog bereits bei Am(III) und Cm(III) festgestellt worden [4, 5].

Die Zugabe von La-Träger ($3 \cdot 10^{-4}$ m La^{3+}) verschlechtert die Ac-Extraktion und führt oberhalb $p_{\text{H}} = 7,3$ zur Abscheidung von schwerlöslichem $\text{La}(\text{OX})_3$ bzw. Hydrolyseprodukten an der Phasengrenzfläche. Hinextraktion und Rückextraktion ergaben bei Actinium gleiche Ergebnisse.

Beim Vergleich der Chelatbildung des Ac mit der des Am(III) und Cm(III) ergibt sich dadurch ein geschlossenes Bild, daß Actinium mit der gleichen Stöchiometrie, aber erst bei höherer Oxinatkonzentration extrahiert wird, wie es seine geringere Komplexstabilität aufgrund des größeren Ionenradius fordert.

Protactinium

Die Kurve der Rückextraktion für $2,8 \cdot 10^{-9}$ m ^{233}Pa und 0,1 m 8-Hydroxychinolin in CHCl_3 bei 25 °C (Abb. 3) zeigt die p_{H} -Werte der 50%igen Extraktion bei $p_{\text{H}} = 1,35$ und $p_{\text{H}} = 11,48$.

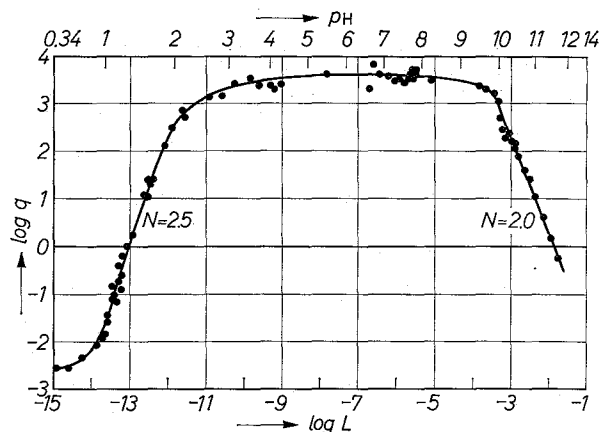


Abb. 3. Die Extraktion von Tracermengen Pa(V) ($2,8 \cdot 10^{-9}$ m Pa) mit 0,1 m 8-Hydroxychinolin (Rückextraktion)

Die Steigung $N = 2,5$ besagt, daß offensichtlich keine einzelne wohldefinierte Verbindung vorliegt. Eine Mischung zweier Verbindungen sollte sich wegen deren ungleichen Bildungswahrscheinlichkeiten in einem Knick im Kurvenanstieg ausdrücken. Es läßt sich deshalb nur annehmen, daß es sich bei der extrahierten Spezies, allgemein formuliert, um $\text{H}_2[\text{Pa}(\text{OX})_x(\text{OX})_y]$ mit $x + y = 7$ und im Durchschnitt $y = 2,5$ handelt. Bekanntlich ist beim Pa die Koordinationszahl 7 vorherrschend. Oberhalb $p_{\text{H}} = 9$ nimmt $\log q$ mit der Steigung 2 ab. Das extrahierte Chelat ist also eine

9. D. DYRSSEN, Svensk. Kem. Tidskr. **67**, 311 (1955).

10. D. DYRSSEN und V. DAHLBERG, Acta Chem. Scand. **7**, 1186 (1953).

zweibasige Säure, etwa $H_2[Pa(OH)_{4,5}(OX)_{2,5}]$, deren Anionen im alkalischen Bereich die wäßrige Phase bevorzugen.

Beim Übergang von Tracerkonzentrationen an Pa zu höheren Konzentrationen (überprüft bis 10^{-5} m Pa) verschlechtert sich die Extraktion des Pa mit Oxin, wie es allgemein der Fall ist. Die Form der Rückextraktionskurve und ihre Aussagekraft ändern sich prinzipiell nicht. Für konstante Oxinationenkonzentrationen L ist $\log q$ dem Logarithmus der Pa-Ionenkonzentration umgekehrt proportional.

Bei der Extraktion von Pa(V) mit 10^{-3} m 5,7-Dibrom-8-Hydroxychinolin (HDBO) tritt die Pa-Hydrolyse verstärkt in Erscheinung. Verantwortlich hierfür ist die niedrige Komplexbildnerkonzentration, die, bedingt durch die geringe Löslichkeit des Dibromoxins in $CHCl_3$, kleiner ist als bei Oxin. Unterhalb $p_H = 3,5$ bildet sich wahrscheinlich $H_2[Pa(OH)_6(DBO)]$, darüber nimmt die Hydrolyse und/oder die Polymerisation zu.

Die bei den Extraktionen mit Oxin und Dibromoxin aufgefundene Tendenz des Pa zur Bildung weitgehend hydrolysiertes und evtl. polymerisierter Komplexverbindungen in saurer Lösung bestätigt jene Angaben russischer Autoren, die auf Extraktionsversuchen mit TBP und Versuchen mit Elektrophorese und Ionenaustausch beruhen [11, 12].

Zur Übersicht ist die prozentuale Extraktion E des Ra, Ac und Pa – berechnet aus den Verteilungskoeffizienten q gemäß $E = 100 q / (1 + q)$ für $V_{org.} = V_{wäbr.}$ – in Abhängigkeit vom p_H -Wert der wäßrigen Phase in

Abb. 4 aufgetragen. Zum Vergleich sind die Kurven für Am(III), Cm(III) und Np(IV) mit eingezeichnet [2, 3, 4].

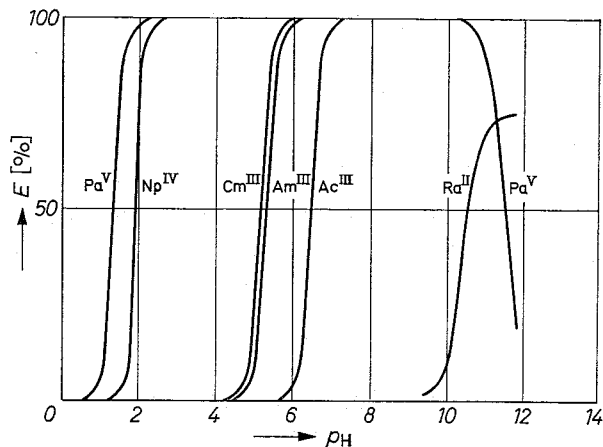


Abb. 4. Die prozentuale Extraktion E von Tracermengen Ac(III), Am(III), Cm(III), Np(IV) und Pa(V) mit $0,1$ m 8-Hydroxychinolin und von Ra(II) mit 1 m 8-Hydroxychinolin in $CHCl_3$. Ionenstärke $\mu = 0,1$ m (Na , NH_4 , H) ClO_4 , $25^\circ C$; Rückextraktion bei Pa

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT danken wir für die stetige Förderung dieser Arbeit.

11. L. D. SHEIDINA und L. I. ILMENKOVA, Radiokhimiya III, 1, 24 (1961).

12. I. E. STARIK, L. D. SHEIDINA und L. I. ILMENKOVA, Radiokhimiya III, 2, 150 (1961).

Die Reaktionen des fünf- und sechswertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate

Von C. KELLER und S. H. EBERLE, Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1966)

Zusammenfassung Chelatverbindungen des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin der Zusammensetzung $\text{NpO}_2(\text{oxin}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PuO}_2(\text{oxin})(\text{Hoxin})_2 \cdot \text{aq}$ lassen sich in reiner Form durch Fällungsreaktionen aus wässriger Lösung isolieren. $\text{NpO}_2(\text{oxin})$ löst sich oberhalb $p_{\text{H}8}$ in überschüssigem 8-Hydroxychinolin unter Bildung des Anions $[\text{NpO}_2(\text{oxin})_2]^-$, dessen Tetraphenylarsoniumsalz durch Fällungsreaktion darstellbar und mit Chloroform extrahierbar ist. Die Bildung der verschiedenen Np(V)-Oxinate kann leicht durch die unterschiedlichen Absorptionsspektren der einzelnen Chelate verfolgt werden. Die Stabilitätskonstanten der Np(V)- und Pu(V)-Chelate mit 8-Hydroxychinolin (HOX), 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (H_2OXS) und 7-Jod-8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (H_2IOS) wurden durch photometrische Titration bzw. Ionenaustauschverfahren bestimmt zu (25 °C, $\mu = 0,1$):

System $\text{NpO}_2^+/\text{OX}^-$: $\log \beta_1 = 6,32$, $\log \beta_2 = 11,50$;

System $\text{NpO}_2^+/\text{OXS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 5,72$, $\log \beta_2 = 10,42$;

System $\text{NpO}_2^+/\text{IOS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 4,83$, $\log \beta_2 = 9,40$;

System $\text{PuO}_2^+/\text{OXS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 5,71$;

System $\text{PuO}_2^+/\text{IOS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 5,08$, $\log \beta_2 \sim 9,1$.

Die Enthalpiewerte für die Reaktion zwischen fünfwertigem Neptunium und der 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure wurden berechnet zu: $-\Delta H = 10,6$ kcal/Mol für die Bildung des 1:1-Chelats und zu $-\Delta H = 8,5$ kcal/Mol für die Bildung des 1:2-Chelats aus dem 1:1-Chelat. Komplexe des sechswertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin konnten nicht dargestellt werden. Bei den für eine Reaktion erforderlichen p_{H} -Werten erfolgt eine rasche Reduktion des sechswertigen Metallions durch den Chelatbildner.

Summary

Chelate compounds of the pentavalent Np and Pu with 8-hydroxyquinoline having the formula $\text{NpO}_2(\text{oxin}) \times 2 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{PuO}_2(\text{oxin})(\text{Hoxin})_2 \cdot \text{aq}$, respectively, can be isolated from aqueous solutions by precipitation; the products are very pure. $\text{NpO}_2(\text{oxin})$ is soluble in excess 8-hydroxyquinoline above $p_{\text{H}8}$ giving the anionic complex $[\text{NpO}_2(\text{oxin})_2]^-$. This complex can be precipitated by adding tetraphenylarsonium ions; the salt prepared in this manner can be extracted into chloroform. The various oxinates of Np(V) have different absorption spectra so that the formation of these compounds can be followed easily. The stability constants of the chelate complexes of Np(V) and Pu(V) with 8-hydroxyquinoline (HOX), 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (H_2OXS), and 7-iodine-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (H_2IOS) were measured by photometric titration and ionic exchange, respectively, to (25 °C, $\mu = 0,1$):

System $\text{NpO}_2^+/\text{OX}^-$: $\log \beta_1 = 6,32$, $\log \beta_2 = 11,50$;

System $\text{NpO}_2^+/\text{OXS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 5,72$, $\log \beta_2 = 10,42$;

System $\text{NpO}_2^+/\text{IOS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 4,83$, $\log \beta_2 = 9,40$;

System $\text{PuO}_2^+/\text{OXS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 5,71$;

System $\text{PuO}_2^+/\text{IOS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 5,08$, $\log \beta_2 \sim 9,1$.

The values of the enthalpy for the reaction between pentavalent Np and 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid was calculated to: $-\Delta H = 10,6$ kcal/mole for the formation of the 1:1-complex, and $-\Delta H = 8,5$ kcal/mole for the formation of the 1:2-complex from the 1:1-complex. Chelates complexes of Np(VI) and Pu(VI) with 8-hydroxyquinoline could not be prepared. The hexavalent metal ions are rapidly reduced by the complexing agent at p_{H} values necessary for the precipitation reactions of the hexavalent complexes.

Résumé

On peut préparer facilement des composés chélatés de Np(V) et Pu(V) sous forme très pure par précipitation à l'aide de la 8-hydroxyquinoléine en solution aqueuse. Les formules des composés sont: $\text{NpO}_2(\text{oxin}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{PuO}_2(\text{oxin})(\text{Hoxin})_2 \cdot \text{aq}$. $\text{NpO}_2(\text{oxin})$ se dissout dans un excès de 8-hydroxyquinoléine au-dessus de $p_{\text{H}8}$ en formant des anions $[\text{NpO}_2(\text{oxin})_2]^-$, dont le sel de tétraphenylarsonium peut être précipité et extrait avec chloroforme. On peut observer facilement la formation des divers oxinates de Np(V) par spectrométrie d'absorption. Les constantes de stabilité des chélatés de Np(V) et Pu(V) avec la 8-hydroxyquinoléine (HOX), l'acide 8-hydroxyquinoléine-5-sulfonique (H_2OXS), et l'acide 7-iodo-8-hydroxyquinoléine-5-sulfonique (H_2IOS) ont été déterminées à 25 °C et $\mu = 0,1$ par titrage photométrique et par la technique d'échange d'ions. Les résultats obtenus sont:

système $\text{NpO}_2^+/\text{OX}^-$: $\log \beta_1 = 6,32$, $\log \beta_2 = 11,50$;

système $\text{NpO}_2^+/\text{OXS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 5,72$, $\log \beta_2 = 10,42$;

système $\text{NpO}_2^+/\text{IOS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 4,83$, $\log \beta_2 = 9,40$;

système $\text{PuO}_2^+/\text{OXS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 5,71$;

système $\text{PuO}_2^+/\text{IOS}^{2-}$: $\log \beta_1 = 5,08$, $\log \beta_2 \sim 9,1$.

Les valeurs d'enthalpie calculées pour la réaction entre Np(V) et l'acide 8-hydroxyquinoléine-5-sulfonique sont: $-\Delta H = 10,6$ kcal/mole pour la formation du chélate 1:1, et $-\Delta H = 8,5$ kcal/mole pour la formation du chélate 1:2 qui dérive du chélate 1:1. Il n'a pas été possible de préparer des composés complexes du Np(VI) et Pu(VI) avec l'8-hydroxyquinoléine parce que, au p_{H} nécessaire à la formation des complexes on observe une réduction rapide des métaux hexavalents par le complexant.

1. Einleitung

Die Chelatbildungstendenz der fünf- und sechswertigen Transurane gehört mit zu den am wenigsten untersuchten Gebieten der Actinidenchemie. Verantwortlich dafür sind die schlechten Komplexbildungseigenschaften und die geringe Beständigkeit dieser Wertigkeitsstufen. Ein weiterer Grund mag auch darin liegen, daß sie nur geringe Bedeutung für Trennprozesse haben und somit ein auf dem Gebiet der Transurane häufig entscheidender Antrieb fehlt. Die hierher gehörenden Ionen haben jedoch im Rahmen der allgemeinen anorganischen Chemie ein spezielles Interesse, gibt es doch unter den stabilen Elementen nur wenige Beispiele beständiger fünf- und sechswertiger Kationen. Dadurch existieren allerdings auch nur geringe Vergleichsmöglichkeiten und man hat anders als bei den drei- und vierwertigen Ionen nur selten Gelegenheit, die zu erwartenden Reaktionen aus Analogien abzuschätzen.

Fünf- und sechswertige Transurane liegen in wäßriger Lösung als *yl*-Ionen der Formel MeO_2^+ bzw. MeO_2^{++} vor. Während in der Reihe U(VI)-Np(VI)-Pu(VI)-Am(VI) eine weitgehende Analogie der chemischen Eigenschaften herrscht, trifft für die fünfwertigen Actiniden das Gegenteil zu. Protactinium bildet ähnlich Niob und Tantal in wäßriger Lösung stark hydrolysierende Hydroxoionen $\text{Pa}(\text{OH})_2^{3+}$ bis $\text{Pa}(\text{OH})_4^+$, während Np(V), Pu(V) und Am(V) bis gegen $p_{\text{H}} 7$ als einwertige MeO_2^+ -Kationen stabil sind. Die Komplexbildungstendenz der *yl*-Ionen ordnet sich wie folgt in die Reihe der anderen Wertigkeiten ein: $\text{MeO}_2^+ < \text{MeO}_2^{++} < \text{Me(III)} < \text{Me(IV)}$. Gerade diese Sequenz muß man aus der nach außen wirkenden Ladung erwarten, da bei den *yl*-Ionen je 4 positive Ladungen durch die praktisch kovalenten Sauerstoffbindungen abgeschirmt werden. Eigentliche Chelatverbindungen wurden bisher nur bei Np(V) und Pu(V) untersucht [1-6]. Sehr wenige Angaben findet man in der Literatur über Chelate der sechswertigen Transurane, näher beschrieben wurden das Oxinchelat $\text{H}[\text{PuO}_2(\text{oxin})_3]$ [7], die Picolinsäure-N-Oxidverbindung $\text{PuO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3)_2$ [8] und das EDTA-Chelat [9].

Wir haben die Reaktionen der Ionen Np(V), Np(VI), Pu(V) und Pu(VI) mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate untersucht und dabei – soweit möglich – die entstehenden Verbindungen sowohl präparativ isoliert als auch ihre Stabilitätskonstanten bestimmt.

2. Experimenteller Teil

2.1. Ausgangssubstanzen

Für präparative Zwecke standen langlebiges ^{237}Np und $^{239-241}\text{Pu}$ in 99,8% chemischer Reinheit zur Verfügung. Sechswertige Transurane wurden durch Abrauchen der in konz. HCl gelösten Metall(IV)-hydroxide mit konz. HClO_4 hergestellt. Zur Erzeugung von Np(V) diente die Reduktion verdünnter Np(VI)-Lösungen mit Hydroxylamin. Durch Fällen des Np(V)-

Hydroxides mit NH_4OH und Wiederauflösen in HClO_4 wird der Überschuß an Reduktionsmittel entfernt. Rein fünfwertiges Plutonium entsteht durch Reduktion einer Pu(VI)-Lösung bei $p_{\text{H}} 3,0$ mit der stöchiometrischen Menge NaJ und Extraktion des gebildeten Jods mittels CHCl_3 . Für die Ionenaustauschversuche wurde das Plutonium vor der Wertigkeitseinstellung durch eine Peroxidfällung von ^{241}Am (aus ^{241}Pu nachgewachsen) gereinigt. Als radioaktiver Indikator für Neptunium diente ^{238}Np , hergestellt durch Neutronenbestrahlung von ^{237}Np im Forschungsreaktor FR2. Alle inaktiven Chemikalien waren p. a. Qualität bzw. durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt.

Die angewandten organischen Chelatbildner und ihre Kurzbezeichnungen sind: 8-Hydroxychinolin (HOX), 2-Methyl-8-hydroxychinolin (HMOX), 5-Chlor-8-hydroxychinolin (HMCO), 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin (HDCCO), 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (H_2OXS), 7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure (H_2JOS). Ihre Dissoziationskonstanten wurden aus den Angaben in [18-20] berechnet.

2.2. Meßgeräte

Für spektralphotometrische Messungen diente ein registrierendes Spektralphotometer Modell „Cary-14“ mit thermostatisierbarer Meßkammer, für p_{H} -Messungen eine Glas-Kalomelkette in Verbindung mit einem Meßgerät der Fa. „Knick“, das 0,01 p_{H} -Einheiten abzulesen erlaubte. Radioaktivitätsmessungen erfolgten für ^{238}Np in flüssiger Phase mittels eines γ -Szintillationsbohrlochkristalles und für ^{239}Pu durch Auszählen der auf Edelstahlplättchen eingedampften und ca. 5 min geglühten Proben in einem ZnS-Szintillationsdetektor.

2.3. Analysenmethoden

Der Gehalt an Chelatbildner und die Wertigkeit des Transurans wurde spektralphotometrisch mit Eichkurven bzw. Vergleichsspektren überprüft. Glühen bei ca. 600 °C in einem Platintiegel bei Gegenwart geringer Mengen kristallisierter Oxalsäure zersetzte alle Chelatverbindungen zu den Metalldioxyden, aus deren Gewicht sich der Np- bzw. Pu-Gehalt berechnen ließ.

1. O. L. KABANOVA, Zhur. Neorg. Khim. **6**, 786 (1961).
2. Y. A. ZOLOTOV, I. N. MOROV and A. I. MOSKVIN, Russ. J. Inorg. Chem. **6**, 539 (1961).
3. E. G. CHUDINOV and G. N. YAKOVLEV, Radiokhimiya **4**, 601 (1962).
4. A. D. GELMAN, P. I. AREJUCHIN and A. I. MOSKVIN, Zhur. Neorg. Khim. **4**, 1332 (1959).
5. Y. A. ZOLOTOV and I. P. ALIMARIN, J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 691 (1963).
6. A. J. MOSKVIN, J. GELECEANU and A. V. LAPICKIY, Doklad. Akad. Nauk. U.S.S.R. **149**, 611 (1963).
7. B. G. HARVEY, H. G. HEAL, A. G. MADDOCK and E. L. ROWLEY, J. Chem. Soc. (1947), 1010.
8. A. HELLER, R. ELSON and Y. MARCUS, J. Chem. Soc. (1962), 4738.
9. J. K. FOREMAN and T. D. SMITH, J. Chem. Soc. (1957), 1752

2.4. Präparative Versuche

$\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Eine Lösung von 0,05 mMol Np(V) und 0,25 mMol HOX in 25 ml 0,1 *M* HClO_4 wird mit NH_3 auf p_{H} 6,5 eingestellt und gerührt. Nach 4 h saugt man den gebildeten gelben Niederschlag ab und wäscht ihn mit 20 ml Wasser von 70 °C und 20 ml 50%igem Methanol aus. Ausbeute nach Trocknen über P_2O_5 im Vakuum: 15,1 mg = 67% der Theorie. In derselben Weise entstehen bei p_{H} 9 die Verbindungen $\text{NpO}_2(\text{MOX})(\text{HMOX}) \cdot \text{aq}$ und $\text{PuO}_2(\text{MOX})(\text{HMOX}) \cdot \text{aq}$. Wegen der größeren Löslichkeit dieser Substanzen darf nur mit wenig kaltem, auf p_{H} 9 eingestelltem Wasser ausgewaschen werden. Die Ausbeuten betragen ca. 50–70% der Theorie.

$\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot \text{aq}$: Zu einer Lösung von 0,25 mMol HOX in 50 ml 0,1 *M* Na-Acetat tropft man unter dauerndem Rühren bei p_{H} 6–7 eine Lösung von 0,05 mMol Pu(V) in ca. 10 ml Wasser. Die Mischung wird auf 50–60 °C erwärmt, nach dem Erkalten abgesaugt und der Rückstand nacheinander 3 mal mit je 10 ml 70 °C warmem Wasser und 2 mal mit 5 ml 20%igem Aceton gewaschen. Ausbeute nach Trocknen im Vakuum: 90–95% der Theorie. Für das HMCO- und das HDKO-Chelat darf nur ein geringer Reagenzüberschuß (~ 5%) angewandt werden, außerdem muß die Lösung zu Beginn 30% bzw. 50% Dioxan enthalten, um den Chelatbildner in Lösung zu halten. Nach Zugabe des Pu(V) verdünnt man mit Wasser auf einen Gehalt von 20% Dioxan. Das Auswaschen erfolgt mit 50 ml 20%igem Dioxan bei 70–80 °C. Ausbeute ca. 95% der Theorie.

Tetraphenylarsoniumdioxinatoneptunat (V): Eine Lösung von 0,5 mMol HOX in 35 ml Wasser wird mit konz. Ammoniak auf p_{H} 10,3 bis 10,4 gebracht. Dann werden unter starkem Rühren 0,05 mMol Np(V) in 5 ml 0,1 *M* HClO_4 zugetropft. Gleichzeitig hält man den p_{H} -Wert durch Zusatz von Ammoniak auf dem angegebenen Wert. Ein nach 5 min nicht verschwindender Niederschlag wird abzentrifugiert. Mit 100 mg Tetraphenylarsoniumchlorid, gelöst in 5 ml Wasser, fällt man darauf das Komplexsalz als gelb-grüne kristalline Masse aus. Ausbeute nach Absaugen, Waschen mit 1 ml 50%igem Methanol und Trocknen über P_2O_5 : 15,8 mg = 34% der Theorie.

2.5. Ionenaustausch- und Extraktionsversuche

Eine wäßrige Phase, die den radioaktiven Indikator, den Liganden und die für Ionenstärke 0,1 erforderliche Menge NH_4ClO_4 enthielt, brachte man mit konz. NH_3 auf den gewünschten p_{H} -Wert. Je 10,00 ml dieser Lösung wurden in ein Zentrifugenglas, das $200,0 \pm 0,2$ mg Dowex 50-X8 (50–100 mesh, NH_4 -Form, bei 105 °C getrocknet) enthielt, gegeben und dieses zur Gleichgewichtseinstellung in einem Wasserbad bei $25,0 \pm 0,2$ °C eine Stunde magnetisch gerührt. Nach Phasentrennung durch Zentrifugieren erfolgte die Probeentnahme zur Radioaktivitätsbestimmung und die p_{H} -Messung, letztere direkt im Zentrifugenglas. Der Verteilungskoeffizient berechnet sich nach der

Formel $q = (A_V/A_N - 1) \cdot (V_W/m_H)$. Es bedeuten: A_V bzw. A_N die Aktivität der wäßrigen Phase vor und nach dem Austausch, V_W das Volumen der wäßrigen Phase in ml und m_H das Harzgewicht in Gramm. Ohne Zusatz des Liganden erhält man so den Verteilungskoeffizienten q_0 der freien Metallionen, welcher von p_{H} 3,5 bis 6 vom p_{H} -Wert unabhängig ist. Er beträgt für Np(V) : $q_0 = 21,6$ und für Pu(V) : $q_0 = 24,0$.

Die Ausführung der Extraktionsversuche ist ausführlich in [10] beschrieben. Zur Extraktion des Tetraphenylarsoniumsalzes der Dioxinatoneptunium(V)-säure diente eine wäßrige Phase, welche neben Np(V) 0,01 Mol Tetraphenylarsoniumchlorid pro Liter enthielt.

2.6. Photometrische Titration

Die Titrationslösung enthielt $2,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Np(V) , $1,0 \cdot 10^{-2}$ Mol/l NaHOXS bzw. NaHJOS , $1,00 \cdot 10^{-2}$ Mol/l HClO_4 und $7,78 \cdot 10^{-2}$ Mol/l NaClO_4 . Nach Einfüllen von 50,00 ml dieser Lösung in ein auf $25,0 \pm 0,1$ °C thermostatisiertes Titrationsgefäß erfolgte die Titration durch Zugabe kleiner Volumina (~ 0,005 ml) 7 *N* NaOH unter Rühren und p_{H} -Messung. Bei den vorgesehenen p_{H} -Werten wurde mit einer Pipette ein Teil der Lösung in eine 1 cm-Küvette übergeführt und das Absorptionsspektrum im Gebiet 9500–10100 Å aufgenommen. Nach Rückführung des Küvetteninhaltes in das Titriergefäß ging die Titration bis zum nächsten, für ein Spektrum vorgesehenen p_{H} -Wert weiter. Titrationsgefäß, Pipette und Küvette bilden ein gemeinsames System, in dem sich die Titrationslösung befindet. Dadurch werden Verluste und Veränderungen der Zusammensetzung vermieden. Insgesamt betrug die zugegebene Menge 7 *N* Natronlauge weniger als 0,3 ml, die so hervorgerufene Verdünnung liegt unter 1% und braucht bei der Auswertung nicht berücksichtigt zu werden.

3. Ergebnisse

3.1. Präparative Untersuchung der Oxinchelate des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums

Durch Zugabe von Ammoniak zu einer Lösung, welche die fünfwertigen Metallionen und einen Überschuß an Oxin enthält, entstehen in Wasser schwer lösliche Chelatverbindungen. Zusammensetzung und Fällungs- p_{H} der Niederschläge unterscheiden sich für die beiden Actiniden(V)-Ionen stark: ein Np(V) -Oxinat der Formel $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird bei p_{H} 5–6 erhalten, während die bei p_{H} 6–7 ausfallende Plutoniumverbindung sich als $\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ erwies. Bringt man eine Np(V) und Oxin enthaltende Lösung schnell auf $p_{\text{H}} > 8$, so entsteht kein Niederschlag, sondern eine klare gelbe Lösung. Eigenschaften und Bildungsgleichgewichte dieses löslichen Neptunium-Oxinats werden im Abschnitt 3.2. näher beschrieben. Die Fällungsreaktionen wurden auch mit Derivaten

10. C. KELLER und S. H. EBERLE, Radiochim. Acta 4, 141 (1965).

des Oxins durchgeführt, die Analysen der entstandenen Substanzen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Danach bildet fünfwertiges Plutonium auch mit 5-Chloroxin und 5,7-Dichloroxin Chelate mit 3 Mol Ligand pro Metallatom. Mit 2-Methyloxin reagieren dagegen beide Metallionen zu einem Chelat der Formel $\text{MeO}_2(\text{MOX})(\text{HMOX}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Alle Verbindungen enthalten auch nach dem Trocknen bei 105–120 °C noch Wasser, die Mehrzahl der Analysen deutet auf Dihydrate bzw. im Falle des HMOX auf ein Monohydrat hin.

so geht ein Teil des Methyloxins in Lösung unter Hinterlassung eines nicht identifizierten Rückstandes. Extraktionsversuche im Tracermaßstab verliefen mit beiden Metallen negativ. Dasselbe haben FOTI und FREILING bei Experimenten mit Thenoyltrifluoracetone gefunden [11]. Trotzdem war dieses Resultat für den Fall des Pu(V) überraschend, da die feste Verbindung $\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot aq$ in Chloroform löslich ist. Es ergab sich dann auch, daß bei Gegenwart von Gewichtsmengen fünfwertigen Plutoniums unter den-

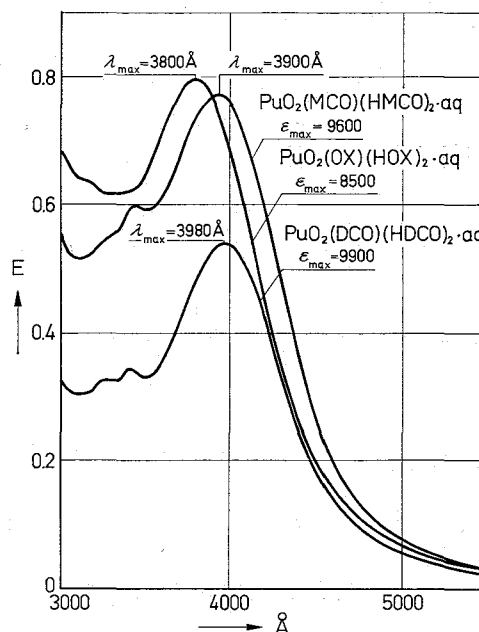
Tabelle 1. Analysen der durch Fällung hergestellten Np(V)- und Pu(V)-Oxinate

Ligand	Metall	Farbe	Fällungs- p_{H}	Analyse ¹	% Metall	% Ligand
HOX	Np(V)	gelb	5	ber. für $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	54,96	33,43
				$\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52,76	32,09
				gefunden	52,8; 53,0	32,1; 33,4
	Pu(V)	gr.-br.	5–7	ber. für $\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33,03	59,77
				$\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32,23	58,32
				gefunden	32,0; 32,3	61,2; 62,4
HMCO	Pu(V)	grün	5	ber. für $\text{PuO}_2(\text{MCO})(\text{HMCO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28,82	64,62
				$\text{PuO}_2(\text{MCO})(\text{HMCO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28,21	63,35
				gefunden	28,6	65,2
HDCO	Pu(V)	grün	5–6	ber. für $\text{PuO}_2(\text{DCO})(\text{HDCO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25,70	68,70
				$\text{PuO}_2(\text{DCO})(\text{HDCO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25,20	67,40
				gefunden	25,2	65,7
HMOX	Np(V)	gelb	8,5	ber. für $\text{NpO}_2(\text{MOX})(\text{HMOX})$	40,41	53,95
				$\text{NpO}_2(\text{MOX})(\text{HMOX}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	39,21	52,51
				gefunden	38,0	52,4
	Pu(V)	grün	8	ber. für $\text{PuO}_2(\text{MOX})(\text{HMOX})$	40,62	53,77
				$\text{PuO}_2(\text{MOX})(\text{HMOX}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	39,41	52,17
gefunden	39,6	53,0				

¹ Die Substanzen wurden bei 105–120 °C getrocknet.

Ebenso verschieden wie die Zusammensetzung der Neptunium(V)- und Plutonium(V)-oxinate sind auch zahlreiche andere Eigenschaften. $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fällt nach Einstellung des richtigen p_{H} -Wertes aus einer Lösung der Komponenten langsam im Verlauf mehrerer Stunden als körniger Niederschlag aus, während die Plutoniumverbindungen momentan in flockiger Form entstehen. Die Bildungsgeschwindigkeit des Neptuniumniederschlages hängt stark von der Metallkonzentration ab, bei $5 \cdot 10^{-4}$ Mol Np(V)/l entsteht die erste Trübung nach 5 bis 6 Std., bei $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l dagegen schon nach 10 bis 20 min. Eine Beobachtung der Niederschlagsbildung vermittelt den Eindruck, daß es sich hierbei um eine Kondensation oder Polymerisation handelt.

Nur die Plutonium(V)-oxinate sind in organischen Lösungsmitteln löslich. Aus den Absorptionsspektren (Abb. 1) folgt, daß in Chloroformlösung das 1:3-Chelat vorliegt und daß keine Dissoziation in einfachere Verbindungen und freie Liganden eintritt, die man leicht an den charakteristischen Absorptionsmaxima erkennen würde. Die Chloroformlösungen sind allerdings nicht stabil, im Verlauf mehrerer Stunden tritt Zersetzung ein, was sich im Spektrum durch das Anwachsen der Banden des ungebundenen Liganden äußert. Die Methyloxinate beider Metalle sind wie das Neptunium(V)-monooxinate in Chloroform unlöslich. Behandelt man sie längere Zeit mit Alkohol oder Wasser,

Abb. 1. Absorptionsspektren der in CHCl_3 gelösten Plutonium(V)-oxinate

selben Bedingungen Extraktion eintritt, unter denen die Pu(V)-Chelate präparativ erhalten werden. Die so erhaltene Verteilungskurve ist in Abb. 2 dargestellt, sie

weist mit $\partial \lg q / \partial p_H = 1$ auf die Freisetzung eines Protons beim Übergang des Pu(V) in die organische Phase hin, entsprechend der Bindung eines Oxinatanions im extrahierten Chelat. Die Anlagerung zweier weiterer, undissoziierter Oxinmoleküle zur Verbindung $\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot aq$ ist – wie zu erwarten – aus der Extraktionskurve nicht zu erkennen.

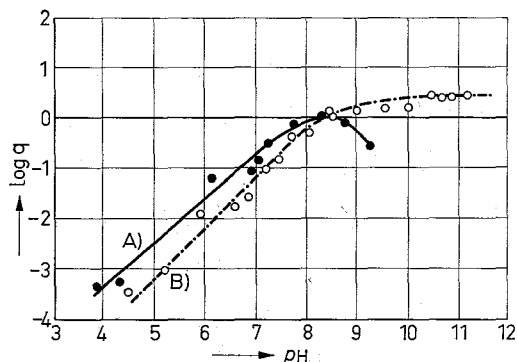


Abb. 2. Extraktionskurven von Actiniden(V)-oxinchelaten
A: $[\text{Pu(V)}] = 2,1 \cdot 10^{-4} m$; $[\text{HOX}] = 0,1 m$ in CHCl_3
B: ws. Phase $[\text{Np(V)}] = 5 \cdot 10^{-6} m$
 $[\text{TPA Cl}] = 0,01 n$
org. Phase $\text{HOX} = 0,1 m$ in CHCl_3 } vor der Extraktion

3.2. Zusammensetzung und Bildungsgleichgewichte des löslichen Np(V)-Oxinchelates

Der Bildungsbereich des $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reicht nur von p_H 5 bis p_H 8, bei höheren p_H -Werten entsteht statt des Niederschlages eine stabile gelbe Lösung. In dieser muß das Metall in komplexer Form vorliegen, andernfalls fiel das schwerlösliche Hydroxid aus. Ein naheliegender Schluß ist die Annahme einer Weiterreaktion des Typs $\text{NpO}_2(\text{OX}) + \text{OX}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{OX})_2^-$ zu einem 1:2-Chelat. Da eine Lösung und kein Niederschlag entsteht, kann man annehmen, daß die Dioxinatoneptunium(V)-Verbindung als Anion in der Lösung vorliegt. Ein einfacher präparativer Beweis dafür ergab sich durch die Darstellung des Tetraphenylarsoniumsalzes, welches nach Zusatz des Chlorids TPA-Cl zu einer Np(V)/HOX-Lösung bei p_H 10 ausfiel. Die Analysendaten der grüngelben Substanz sind:

berechnet für $\text{TPA}[\text{NpO}_2(\text{OX})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$: 24,72% Np 30,07% HOX
gefunden : 24,6 % Np 31,2 % HOX

Wie die meisten quartären Arsoniumsalze ist auch dieses in Chloroform löslich. Im Absorptionsspektrum der Lösung treten 2 Maxima auf, eines bei 3750 \AA mit $\epsilon = 3000$ und eines bei 3350 \AA mit $\epsilon = 3750$. Entsprechend der Chloroformlöslichkeit der Verbindung kann sie auch aus wäßriger Lösung extrahiert werden. Kurve B in Abb. 2 stellt die Abhängigkeit der Extraktion vom p_H -Wert der wäßrigen Phase dar. Die Steigung der Kurve entspricht mit $\text{tg } \alpha = 1$ der Salzbildung und Extraktion einer einbasigen Dioxinatoneptunium(V)-säure.

Neben diesen präparativen Beweisen für die Existenz der Chelatsäure $\text{H}[\text{NpO}_2(\text{OX})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ konnte diese auch spektralphotometrisch identifiziert werden, weiterhin ließen sich die Bildungskonstanten beider

Stufen bestimmen. Das Absorptionsspektrum des Neptunylions weist bei 9803 \AA eine intensive und sehr scharfe Linie auf, die durch Komplexbildung nachhaltig verändert wird. Eine Lösung, die neben fünfwertigem Neptunium noch Oxin enthält, zeigt bis ca. p_H 4 keine Veränderungen des Spektrums. Bei höheren p_H -Werten verschwindet die Linie bei 9803 \AA und es

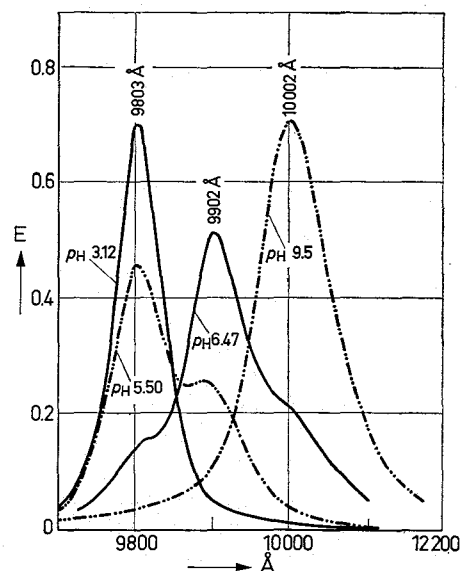
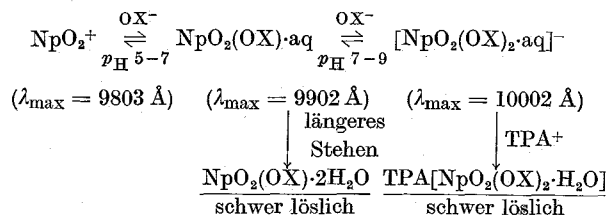


Abb. 3. Absorptionsspektren einer Np(V)-Lösung bei Gegenwart von 8-Hydroxichinolin $[\text{Np(V)}] = 4,13 \cdot 10^{-4} m$, $[\text{HOX}] = 4 \cdot 10^{-3} m$, $\mu = 0,1 m$ $(\text{NH}_4)_2\text{HClO}_4$ Schichtdicke 50,0 mm, Temp.: $25,0^\circ \text{C}$

erscheint bei 9902 \AA eine neue Bande. Oberhalb p_H 7 wiederholt sich der Vorgang unter Ausbildung einer Linie bei 10002 \AA , welche ab p_H 9 allein vorhanden ist. Einige Spektren, welche die Linienneubildung erkennen lassen, sind in Abb. 3 dargestellt. Die Extinktion der Banden bei 9803 bzw. bei 10002 \AA nimmt, wie aus Abbildung 4 hervorgeht, mit steigendem p_H kontinuierlich ab, bzw. zu, während die 9902 \AA -Linie ein Maximum durchläuft. Nach der Jobschen Methode lassen sich die den drei Linien zugehörigen Verbindungen bestimmen, es handelt sich um freies NpO_2^+ -Ion, 1:1-Chelat und 1:2-Chelat. Faßt man die geschilderten Befunde zusammen, so kann man nachstehendes Reaktionsschema für das System Np(V)/Oxin aufstellen:



Spektren von Lösungen, die das Neptunium überwiegend in Form von $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot aq$ enthielten, ließen sich nur bei schnellem Arbeiten erhalten, da nach kurzer Zeit die feste 1:1-Verbindung ausfiel. Trotzdem war es möglich, eine Lösung von Neptunium und Oxin mit Natronlauge zu titrieren und nach jeder Zugabe den p_H -Wert und das Absorptionsspektrum zu messen. Die

Meßwerte einer solchen „Photometrischen Titration“ bilden die Abb. 4. Zur quantitativen Auswertung ist die Kenntnis der Extinktionskoeffizienten erforderlich.

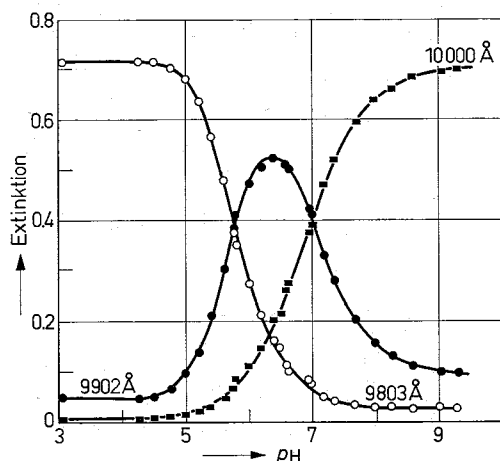


Abb. 4. Photometrische Titration des Systems Np(V) + HOX
[Np(V)] = $4,13 \cdot 10^{-4} m$, [HOX] = $4 \cdot 10^{-3} m$, Temp.: $25,0 \pm 0,2^\circ C$, $\mu = 0,1$, Schichtdicke 50,00 mm

Für NpO_2^+ und $[NpO_2(OX)_2 \cdot aq]^-$ können sie direkt bestimmt werden, nicht jedoch für $NpO_2(OX) \cdot aq$. Da 3 Extinktionskoeffizienten und 2 Stabilitätskonstanten, insgesamt also 5 Unbekannte nur 4 Bestimmungsgleichungen (Extinktion bei 3 Wellenlängen + Summengleichung der Np-Konzentration) gegenüberstehen, ist eine direkte Berechnung der Stabilitätskonstanten nicht möglich. Sie gelang mittels eines IBM 7074-Rechenprogrammes [12], welches nach der von DYRSSEN et al. [13] beschriebenen „pit-map“-Methode arbeitete. Einzelheiten des Rechenverfahrens sind in [14] enthalten. In Tab. 2 sind die damit gewonnenen Stabilitätskonstanten, die Extinktionskoeffizienten und die Absorptionsmaxima zusammengefaßt.

Tabelle 2. Stabilitätskonstanten, Absorptionslinien und Extinktionskoeffizienten der Neptunium(V)-oxinate
(Temp.: $25,0 \pm 0,1^\circ C$, 50 mm Küvetten)

Verbindung	λ_{max} [Å]	Extinktionsmodul bei			Stabilitäts- konstante $\lg \beta$
		9803 Å	9902 Å	10002 Å	
NpO_2^+	9803	355	23	4	
$NpO_2(OX) \cdot aq$	9902	30	380	50	$6,32 \pm 0,01$
$[NpO_2(OX)_2 \cdot aq]^-$	10002	13	47	347	$11,50 \pm 0,05$

Allerdings haftet dem β_1 ein grundsätzlicher Mangel an, da es an einer übersättigten Lösung der 1:1-Verbindung gemessen wurde, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

3.3. Stabilitätskonstanten der Chelate des Np(V) und Pu(V) mit Sulfonsäure des Oxins

Einwandfreie Daten über die Stabilität solvatisierter Chelate der beiden fünfwertigen Ionen ließen sich mit H_2OXS und H_2IOS gewinnen, da hiermit wasserlösliche Verbindungen entstehen. Np(V) konnte nach der schon beschriebenen photometrischen Titrationsmethode untersucht werden. Für Pu(V) gibt es keine geeignete

Spektrallinie, daher wurde hier das Kationenaustauschverfahren angewandt, welches zusätzlich auch auf Np(V) übertragen wurde.

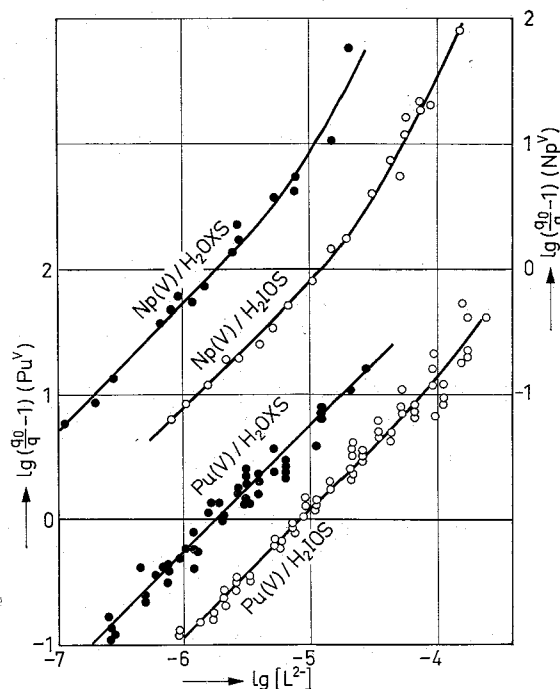


Abb. 5. Bestimmung der Zusammensetzung von Actiniden(V)-Oxinsulfonsäurechelaten durch Kationenaustausch

Die Resultate der Ionenaustauschversuche sind in Abb. 5 zusammengefaßt. Zur Auswertung geht man von den beiden nachstehenden Formeln aus:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_0} (1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2) \quad (1)$$

$$\left(\frac{q_0}{q} - 1\right) = \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 \quad (2)$$

Darin ist q der Verteilungskoeffizient bei Gegenwart und q_0 bei Abwesenheit des Liganden, L ist die Anionenkonzentration des letzteren. β_1 und β_2 sind die Bruttostabilitätskonstanten. An der Steigung der Kurven in Abb. 5 erkennt man, daß Neptunium(V) mit beiden Säuren sowohl 1:1- als auch 1:2-Chelate bildet, wogegen für Plutonium(V) nur ein 1:1-Chelat identifizierbar ist. Noch augenscheinlicher bewies die photometrische Titration die beiden Chelatspecies des Np(V), hier ergaben sich qualitativ dieselben Erscheinungen wie für 8-Hydroxychinolin beschrieben wurde. Tab. 3 führt die mit beiden Bestimmungsmethoden gewonnenen Stabilitätskonstanten an, welche innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Das $H_2OXS/Np(V)$ -Gleichgewicht wurde auch bei 16,0 und 32,0 °C untersucht, woraus die thermodynamischen Daten der Chelatreaktion berechnet werden konnten. Die Ergebnisse dieser Versuchsserien sind in Tab. 4 zusammengestellt.

12. S. H. EBERLE, Rechenprogramm PHOTOMETERPRØG 4 KFK-352 (1965).

13. D. DYRSSEN, N. INGRI and L. G. SILLEN, Acta Chem. Scand. 15, 694 (1961)

14. S. H. EBERLE, KFK-281 (1965).

Tabelle 3. Stabilitätskonstanten der Transuran(V)-Oxinsulfonsäurechelate ($25,0 \pm 0,1$ °C, $\mu = 0,1$)

	8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure		7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure	
	lg β_1	lg β_2	lg β_1	lg β_2
Np(V)IA	$5,72 \pm 0,05$	$\approx 10,42$	$4,83 \pm 0,05$	$9,40 \pm 0,15$
SP	$5,794 \pm 0,006$	$10,58 \pm 0,02$	$4,94 \pm 0,01$	$9,54 \pm 0,02$
Pu(V)IA	$5,71 \pm 0,05$		$5,08 \pm 0,04$	$\approx 9,1$

IA: Ionenaustausch; SP: Spektralphotometr. Titration

notwendig sind. Etwas langsamer und bei höheren p_H -Werten wird sechswertiges Plutonium reduziert [14]. Wie aus dem nichtlinearen Verlauf einer im halblogarithmischen Maßstab gezeichneten Reduktionskurve hervorgeht, ist die Reaktion nicht von erster Ordnung. Aus stöchiometrischen Untersuchungen ist abzuleiten, daß ein Mol H_2OXS 3 Mol $Me(VI)$ zu reduzieren vermag. Weitere Versuche zur Darstellung eines Transuran(VI)-oxinates wurden nicht unternommen, da bei den p_H -Werten, die eine Ausfällung er-

Tabelle 4. Thermodynamische Daten zur Reaktion zwischen Oxinsulfonsäure und fünfwertigem Neptunium ($\mu = 0,1$)

Temperatur	25 °C			16 °C			32 °C					
	absorbierende Verbindung	λ_{max} Å	Extinktionsmodul bei λ_{max} für (1) (2) (3)	λ_{max} Å	Extinktionsmodul bei λ_{max} für (1) (2) (3)	λ_{max} Å	Extinktionsmodul bei λ_{max} für (1) (2) (3)					
(1) NpO_2^+	9803	392	18	9	9807	384	34	6	9803	396	32	11
(2) $[NpO_2OXS]^-$	9891	27	415	49	9893	25	384	46	9891	24	414	50
(3) $[NpO_2(OXS)_2]^{3-}$	9985	5	42	390	9988	5	46	382	9986	5	46	400
lg β_1		$5,794 \pm 0,006$				$6,127 \pm 0,006$				$5,717 \pm 0,002$		
lg β_2		$10,58 \pm 0,02$				$11,07 \pm 0,01$				$10,33 \pm 0,01$		

Reaktion	$-\Delta H$ kcal/Mol (25 °C)	ΔS cal/Grad · Mol (25 °C)	$-\Delta G$ kcal/Mol (25 °C)
$NpO_2^+ + OXS^{2-} \rightleftharpoons NpO_2(OXS)^-$	10,6	9,4	7,9
$NpO_2(OXS)^- + OXS^{2-} \rightleftharpoons NpO_2(OXS)_2^{3-}$	8,5	6,7	6,5

3.4. Die Reaktion des sechswertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin

Nach Literaturangaben [7] soll eine Verbindung $H[PuO_2(OX)_3]$ existieren, die dem Oxinat des sechswertigen Urans völlig analog ist. Eigene Versuche zur Darstellung dieser oder einer entsprechenden Neptuniumverbindung verliefen jedoch stets negativ. Die durch Zugabe von Oxin zu einer Lösung von Np(VI) bzw. Pu(VI) erhaltenen, braun bis grün gefärbten Niederschläge enthielten nach Auskunft des Absorptionsspektrums kein sechswertiges Transuran mehr. Durch eine Mitfällungsmethode [15] wurde die Wertigkeitszusammensetzung eines in $HClO_4$ aufgelösten Präparates bestimmt, es lagen 70% Pu(III), 20% Pu(IV) und 10% Pu(VI) vor. Analoge Wertigkeitsmischungen entstehen durch Disproportionierung von fünfwertigem Plutonium, welches also in dem Niederschlag vorhanden gewesen sein muß. Die Reduktion des Pu(VI) zu Pu(V) konnte in einfacher Weise mit 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure bewiesen werden, da hier keine unlöslichen Reduktionsprodukte entstehen. Einem diesbezüglichen Versuch entstammt Abb. 6, welche die partielle Reduktion des anfangs reinen Pu(VI) zu Pu(V) am Auftreten des Absorptionspeaks bei 5690 Å erkennen läßt. Bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit ist der p_H -Wert der Lösung, nach Abb. 7 wird Np(VI) bei p_H 1 in weniger als 30 min völlig reduziert, während bei p_H 0,1 mehrere Stunden

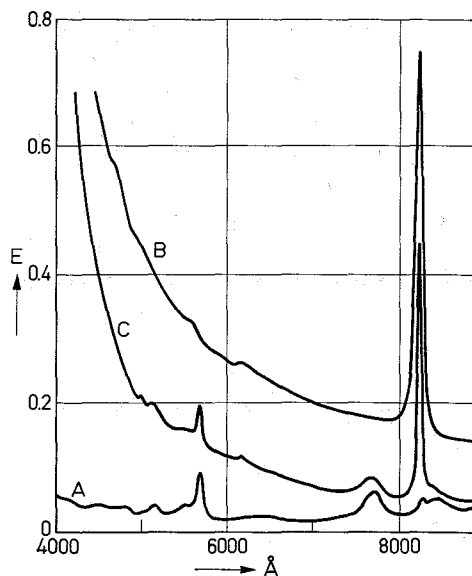


Abb. 6. Spektralphotometrischer Nachweis der Entstehung fünfwertigen Plutoniums aus sechswertigem durch Reduktion mit Oxinsulfonsäure

- A: $[Pu(V)] = 3,7 \cdot 10^{-3} m$
- B: $[Pu(VI)] = 5,4 \cdot 10^{-3} m$, $[H_2OXS] = 0,01 m$, $p_H = 1$
- C: wie B, nach 25 h bei p_H 2,3

warten lassen, das sechswertige Metallion in wenigen Sekunden reduziert wird.

Außer den Oxinderivaten wirken auch noch viele andere organische Komplexbildner auf Np(VI) und Pu(VI)

15. C. KELLER, Interner Arbeitsbericht, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum.

reduzierend, so z. B. Phenol, Anilin, EDTA, Acetylaceton, Zitronensäure und Arsenazo. Keine Reduktion erfolgte mit Essigsäure, Picolinsäure und Glykolsäure.

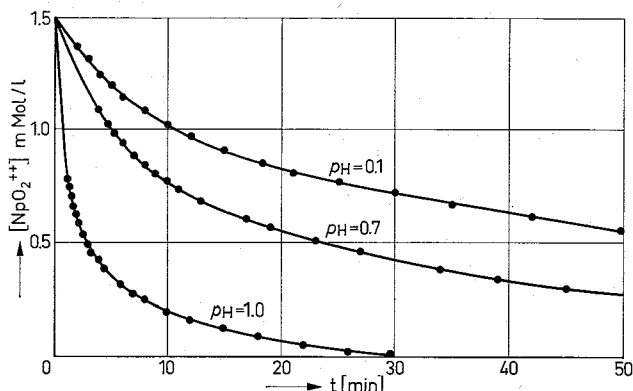


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf der Np(VI)-Reduktion bei verschiedenen p_H -Werten

4. Diskussion

Die präparativ dargestellten Chelate der fünfwertigen Transurane Neptunium und Plutonium mit 8-Hydroxychinolin unterscheiden sich grundsätzlich in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften. Np(V) bildet ein unlösliches 1:1- und ein lösliches 1:2-Chelat, mit Pu(V) konnte dagegen nur die schwerlösliche Verbindung $\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden. An letzterer ist die Bindung zweier „neutraler“ Oxinmoleküle an das Zentralatom bemerkenswert, ihre Zusammensetzung ist durch die Darstellung analoger Chelate mit halogenierten Oxinderivaten gesichert. Ein Grund für den Unterschied zwischen Np(V) und Pu(V) ist allein aus den präparativen Ergebnissen nicht zu ersehen, insbesondere auch deshalb, weil die Versuche in homogener Phase (wässriger Lösung) eine weitgehende qualitative und quantitative Gleichheit anzeigten. Diese hier an den Oxinsulfonsäurechelaten gemachte Beobachtung deckt sich mit allen bisher veröffentlichten Daten [6] über wasserlösliche Actiniden(V)-chelate.

Sowohl die präparativen Versuche als auch die Gleichgewichtsuntersuchungen weisen auf die große Tendenz

der 5-wertigen „yl“-Ionen zur Bildung solvatisierter Chelate hin. Rechnet man das Hydratwasser als zur Koordinationssphäre des Zentralatoms gehörend, so haben alle hier beschriebenen Chelate die Koordinationszahl 6. Ähnlich wie beim sechswertigen Uran [16] kann man vermuten, daß diese 6 Koordinationsstellen symmetrisch auf einer zur Achse Sauerstoff-Metall-Sauerstoff senkrechten Ebene angeordnet sind. Die Besetzung dieser 6 Positionen durch geeignete Liganden ist eine der Hauptursachen für die Bildung solvatisierter Chelate, sie ist durch den geometrischen Aufbau der „yl“-Ionen bedingt und daher nur sekundär von der Art des zentralen Metallions abhängig.

Beide Transuran(VI)-Ionen erleiden durch 8-Hydroxychinolin Reduktion. Die von HARVEY et al. [7] für ein Oxinat des sechswertigen Plutoniums gehaltene Verbindung $\text{H}[\text{PuO}_2(\text{OX})_3]$ ist nach unseren Resultaten ein Pu(V)-oxinat $\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot \text{aq}$. Der Irrtum war hier besonders leicht möglich, da die Verbindung dasselbe Metall:Oxin-Verhältnis besitzt, wie man es für ein sechswertiges Oxinat erwarten würde. Zahlreiche andere organische Substanzen wirken in derselben Weise reduzierend auf das sechswertige Transuran, es handelt sich also um eine allgemeine Erscheinung und nicht um eine spezielle Reaktion des Oxinmoleküls. In einigen früheren Arbeiten wurde dieser Punkt nicht beachtet, so wird in der Literatur die Stabilitätskonstante des Pu(VI)-EDTA-Chelates angegeben [9]. O. L. KABANOVA [17] konnte aber zeigen, daß EDTA sechswertiges Plutonium reduziert. Allerdings kann die Reduktion langsam verlaufen und dadurch eine Untersuchung des an und für sich instabilen Chelates ermöglichen.

Herrn Prof. Dr. S. SEELMANN-EGGEBERT danken wir für sein ständiges Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn J. PRAUSE für die Mitarbeit bei den Messungen.

16. J. SZÖKE, Acta chem. phys. Szeged. **5**, 51 (1959).
17. O. L. KABANOVA, Anal. Chim. Acta **22**, 66 (1960).
18. D. DYRSSEN, Svensk. kem. Tidskr. **65**, 213 (1953).
19. R. NÄSÄNEN, A. EKMAN, Acta Chem. Scand. **6**, 1384 (1952).
20. B. F. FREASIER, A. G. OBERG, W. W. WENDLAND, J. Phys. Chem. **62**, 700 (1958).