

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

August 1965/Juli 1966

KFK 495

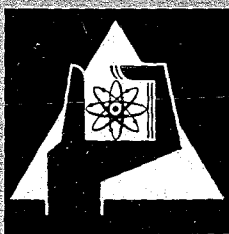
Institut für Radiochemie

Die Verbindungen des dreiwertigen Plutoniums, Americiums und Curiums
mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate

C. Keller, S. H. Eberle, K. Mosdzelewski

Über die Verbindungen des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums
mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate

C. Keller, S. H. Eberle



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Die Verbindungen des dreiwertigen Plutoniums, Americiums und Curiums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate

Von C. KELLER, S. H. EBERLE und K. MOSDZELEWSKI, Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1965)

Zusammenfassung Chelatverbindungen der dreiwertigen Actinidenelemente Plutonium und Americium mit 8-Hydroxychinolin der Zusammensetzung $Me(Ligand)_3$ lassen sich durch Fällungsreaktion aus wäßriger Lösung darstellen. Die Plutoniumverbindung ist jedoch nur bei völligem Ausschluß von Sauerstoff zu erhalten, da sehr leicht Oxydation zu Pu(IV) erfolgt. In ihren Eigenschaften gleichen die Actiniden(III)-Oxinate weitgehend den analogen Verbindungen der Seltenen Erden. Bei der Extraktion mittels einer Lösung der Chelatbildner in Chloroform gehen die Verbindungen $Am(Oxin)_2Y$, $Cm(Oxin)_2Y$ und $Am(5,7-Dichloroxin)_3$ in die organische Phase über, wahrscheinlich ist $Y = OH^-$. Die Bruttostabilitätskonstante des $Am(5,7-Dichloroxin)_3$ ist $\lg \beta_3 = 21,93$ bei $T = 25,0 \pm 0,5^\circ C$ und $\mu = 0,1$.

Summary Chelates Me (ligand)₃ of trivalent plutonium and americium with 8-hydroxyquinoline are obtained by precipitation from aqueous solutions. As the plutonium compound is very easily oxydized to Pu(IV), it can only be prepared in a completely oxygen-free medium. The properties of the oxinato-complexes of trivalent actinides are much alike those of the analogous rare earth compounds. Solutions of the chelating agent in chloroform extract the compounds $Am(oxine)_2Y$, $Cm(oxine)_2Y$ and $Am(5,7-dichloro-oxine)_3$ into the organic phase, Y probably being OH^- . The overall stability constant of $Am(5,7-dichloro-oxine)_3$ is $\log \beta_3 = 21,93$ at $T = 25,0 \pm 0,5^\circ C$ and $\mu = 0,1$.

Résumé On prépare les complexes chélatés Me (ligande)₃ des ions trivalents du plutonium et de l'américium avec la 8-hydroxy-quinoléine par précipitation en solution aqueuse. Le complexe du Pu^{3+} ne s'obtient qu'en absence totale d'oxygène, puisqu'il est facilement oxydable en Pu^{4+} . Les propriétés des oxinates des actinides trivalents sont analogues à celles des composés correspondants de terres rares. Les solutions des agents chélatants dans le chloroforme extraient les composés $Am(oxine)_2Y$, $Cm(oxine)_2Y$ et $Am(5,7-dichloro-oxine)_3$ dans la phase organique, Y étant probablement OH^- . La constante de stabilité totale de $Am(5,7-dichloro-oxine)_3$ est $\log \beta_3 = 21,93$ à $T = 25,0 \pm 0,5^\circ C$ et $\mu = 0,1$.

1. Einleitung

Dreiwertige Actiniden und Lanthaniden besitzen weitgehend die gleichen chemischen Eigenschaften, der Hauptunterschied ist die etwas größere Tendenz der Actiniden zur Bildung von Koordinationsverbindungen. Eine Trennung der beiden Elementgruppen ist daher ziemlich schwierig, sie erfolgt zumeist durch Ausnützung der unterschiedlichen Komplex- oder Chelatbildung. 8-Hydroxychinolin (kurz Oxin genannt) und seine Derivate sind viel verwandte Reagenzien zur Trennung und Bestimmung von Metallen, deren Verhalten gegenüber den Lanthaniden in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben ist [1]. Über Actiniden(III)-Oxinate gibt es nur kurze Hinweise [2, 3]. Daher schien es interessant, die Verbindungen des Oxins mit den dreiwertigen Transurane darzustellen und zu untersuchen, ob sie zur Trennung der Transurane

untereinander oder von anderen Elementen benützt werden können. Als Chelatbildner fanden neben dem einfachen 8-Hydroxychinolin einige seiner in 5- und 7-Stellung substituierten Derivate Verwendung.

2. Experimenteller Teil

a) Ausgangssubstanzen

Die Ausgangslösungen der dreiwertigen Transurane wurden durch Auflösen der Dioxide (AmO_2 , CmO_2) oder des Metalls (^{239}Pu) in HCl oder $HClO_4$ erhalten. Die chemische Reinheit war nach Angaben der Lieferanten besser als 99%, die Abwesenheit radioaktiver Verunreinigungen ließ sich α -spektroskopisch nachweisen.

1. R. G. W. HOLLINGSHEAD, "Oxin and its Derivates", London (1954).
2. L. I. KAKIN, CK-2244 (1944).
3. T. SEKINE und D. DYRSSEN, *Talanta* II, 867 (1964).

Die benutzten inaktiven Chemikalien waren p. a.-Qualität bzw. wurden durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Folgende Chelatbildner fanden Verwendung: 8-Hydroxychinolin ($C_9H_7ON = HOX$), 5-Chlor-8-hydroxychinolin ($C_9H_6ONCl = HMCO$), 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin ($C_9H_5ONCl_2 = HDCO$), 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure ($C_9H_6ONSO_3H = H_2OXS$).

b) Meßgeräte und Analysenmethoden

Diese sind zum Teil früher beschrieben worden [4]. Weiterhin fanden Verwendung: Für die Messung von Redoxpotentialen eine Pt-Kalomelektrodenkombination (± 1 mV), für die Radioaktivitätszählung des ^{241}Am ein NaJ (Tl)-Bohrlochszintillationskristall und für die Zählung von ^{239}Pu bzw. ^{244}Cm ein ZnS- α -Szintillationszähler. Rückstandsfreie α -Präparate erzielten wir durch Eindampfen der Proben auf Edelstahlschälchen und anschließendes Glühen (5 min bei ca. 500 °C).

Tabelle 1: Oxinchelate dreiwertiger Transurane

Metallion	Ligand	Formel	Analyse ber.		Analyse gef.		Farbe
			% Me	% Ligand	% Me	% Ligand	
Pu^{3+}	8-Hydroxychinolin	$Pu(OX)_3$	35,59	64,41	35,2	63,1	gelbgrün
Am^{3+}	8-Hydroxychinolin	$Am(OX)_3$	35,78	64,22	35,6	64,8	gelbgrün
	5-Chlor-8-hydroxychinolin	$Am(MCO)_3$	31,02	68,98	31,7	69,4	hellgrün
	5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin	$Am(DCO)_3$	27,38	72,62	27,9	73,0	grün

c) Präparative Versuche

Die Oxinate des dreiwertigen Americiums erhält man – wie bei $Pu(OX)_3$ beschrieben [4] – durch Zutropfen einer $Am(III)$ -Lösung zu einer Lösung des Reagenzes in 0,1M NH_4 -acetat; durch Zusatz von NH_3 hält man den p_H -Wert in dem angegebenen Bereich. $Am(OX)_3$: p_H 5,5–6,5; $Am(MCO)_3$: p_H 5,1–5,9, 30% Dioxan; $Am(DCO)_3$: p_H 5,7–6,0, 65% Dioxan. Die Ausbeute beträgt 95–100% der Theorie.

Die Darstellung von $Pu(OX)_3$ erfolgt analog der von $Am(OX)_3$; es mußten aber alle Operationen, einschließlich des Trocknens der Substanz, in einer vollkommen geschlossenen Apparatur unter N_2 -Atmosphäre (O_2 -Ausschluß) durchgeführt werden. Die Fällungslösung (50 ml, $p_H = 7,2$) enthielt 0,005M HOX , 0,5M Trishydroxymethylaminomethan, 0,1 M $NaHSO_3$ und 1 g Na -Dithionit, die Lösung des Plutoniums enthielt in ca. 10 ml 12,8 mg Pu und 0,5 ml 5%ige H_2SO_4 . Nach 6stündigem Spülen der Apparatur mit N_2 wurden beide Lösungen und die Waschflüssigkeiten (s. unten) 30 min im N_2 -Strom ausgekocht. Nach dem Abkühlen im N_2 -Strom fiel beim Zutropfen des $Pu(III)$ zu der Oxinlösung das $Pu(OX)_3$ als rein gelber Niederschlag aus, der sich leicht über eine Glasfritte absaugen ließ. Der mit je 25 ml Wasser und 50%igem Methanol gewaschene Niederschlag ergab beim Trocknen im Vakuum über P_2O_5 ein gelbgrünes Pulver, das sich an der Luft in wenigen Minuten unter Oxydation braun färbte. Nach Auflösen des getrockneten $Pu(OX)_3$ innerhalb der Darstellungsapparatur ergab die Analyse

ein Verhältnis $OX:Pu = 2,97:1$. Das Absorptionsspektrum der Lösung ließ 96% $Pu(III)$ und weniger als 4% $Pu(IV)$ erkennen.

d) Extraktions- und potentiometrische Versuche

Die experimentelle Technik dieser Messungen enthält keine Besonderheiten. Nähere Einzelheiten können den unter [4] bzw. [5] zitierten Arbeiten entnommen werden. Eine perchlorsaure Lösung von $Pu(IV)$ stellten wir elektrolytisch nach E. NEBEL [6] her.

3. Ergebnisse

Durch Fällung aus wäßriger Lösung konnten die in Tabelle 1 angeführten Verbindungen hergestellt werden.

Zur Darstellung von Plutonium(III)-Oxinat ist der völlige Ausschluß von Sauerstoff erforderlich, sonst entsteht unter Oxydation das Oxinat des vierwertigen

Plutoniums. Diese Oxydationsempfindlichkeit rührt von der größeren Chelatbildungstendenz der höheren Wertigkeitsstufe her, die zu einer starken Abnahme des Normalpotentials führt. Abbildung 1 zeigt den Verlauf des Redoxpotentials einer äquimolaren Lösung von $Pu(III)$ und $Pu(IV)$ in Gegenwart von 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure. In 1M Perchlorsäure beträgt

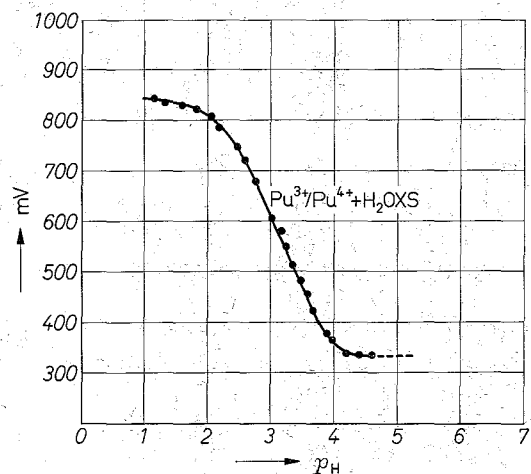


Abb. 1. Redoxpotential $Pu(IV)/Pu(III)$ bei Gegenwart von 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure
 $[Pu(III)], [Pu(IV)] = 5,0 \cdot 10^{-4} M$, $[H_2OXS] = 4,76 \cdot 10^{-3}$,
 $[Na\text{-Azetat}] = 0,01 M$, $[(Na, H)Cl] = 0,1 M$

- C. KELLER und S. H. EBERLE, Radiochim. Acta 4, 141 (1965).
- S. H. EBERLE, KFK-281 (1965).
- E. NEBEL und D. NEBEL, Kernenergie 4, 15 (1961).

der Wert dieses Potentials +981,8 mV, bei Gegenwart des Chelatbildners nimmt er mit steigendem p_H ab und erreicht einen Minimalwert von etwa +350 mV. Die Erniedrigung dürfte bei Gegenwart des normalen 8-Hydroxychinolins anstelle der Sulfonsäure noch größer sein, da die Konzentration der freien Pu(IV)-Ionen durch das Ausfallen des Oxinchelates noch weiter vermindert wird. Aus der Potentialdifferenz läßt sich berechnen [7], daß das Verhältnis der Bruttostabilitätskonstanten β der Oxinsulfonsäurechelate von vier- und dreiwertigem Plutonium etwa $\beta_{IV}:\beta_{III} = 10^{10}:1$ beträgt.

Das $Am(OX)_3$ ist in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, einige Angaben darüber enthält Tabelle 2.

Tabelle 2. Löslichkeit von $Am(OX)_3$ bei $25 \pm 1^\circ C$

Lösungsmittel	Äther	Aceton	CH ₃ OH	Dioxan	CHCl ₃
Mol/L	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$

Die halogenierten Oxinate des Americiums sind besser löslich, z. B. in Chloroform zu mehr als 10^{-3} Mol/L. Das Absorptionsspektrum des $Am(DCO)_3$ in Chloroform weist den für alle Oxinchelate charakteristischen Absorptionspeak mit $\lambda_{max} = 3900 \text{ \AA}$ und $\epsilon_{max} = 1010$

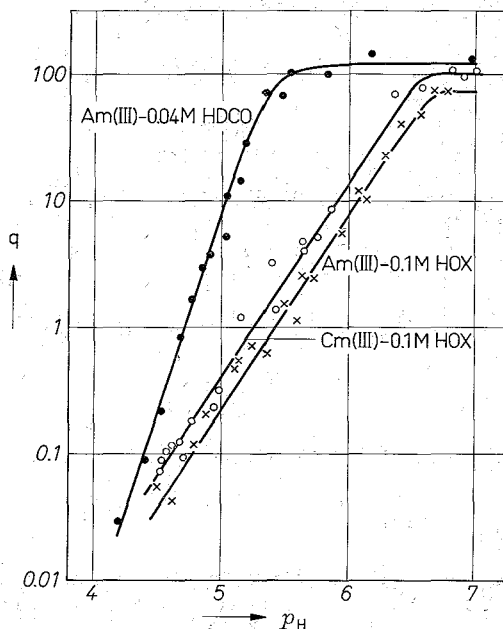


Abb. 2. Extraktion dreiwertiger Transurane durch 8-Hydroxychinolin (HOX) und 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin (HDCO). org. Phase: CHCl₃, wss. Phase: 0,1 M (NH₄, H) ClO₄; T = $25,0 \pm 0,5^\circ C$

($20^\circ C$) auf. Die Extinktion dieses Absorptionsmaximums nimmt beim Stehen der Lösung ab, gleichzeitig steigt sie bei den Linien des freien Dichloroxins an. Das Extraktionsverhalten von Americium und Curium im System Oxin-Wasser-Chloroform geht aus Abb. 2 hervor. Aus der Steigung der Kurven ergibt sich, daß mit Dichloroxin das normale $Am(DCO)_3$ extrahiert

wird. Mit unsubstituiertem Oxin erhält man für Americium und Curium $\partial \lg q / \partial \lg OX^- = 2$, es wird also jeweils eine Specie $Me(OX)_2Y$ extrahiert. Über die Natur des „Y“ sagen die Verteilungsexperimente nichts aus, vermutlich ist „Y“ = OH⁻. Aus den Meßwerten konnte die Bruttostabilitätskonstante des $Am(DCO)_3$ berechnet werden: $\lg \beta_3 = 21,93 \pm 0,05$; die Extraktionskonstante beträgt $\lg \lambda = 2,1$ ($25,0 \pm 0,5^\circ C$, $\mu = 0,1$, Berechnung nach [8], Bezeichnungen nach [9]).

Diskussion

Die Oxinchelate des dreiwertigen Plutoniums und Americiums besitzen die allgemeine Formel MeL_3 . Es ist kaum zu bezweifeln, daß sich darin alle Mitglieder der Actinidenreihe gleichen. Ferner besteht eine weitgehende Ähnlichkeit zu den Oxinaten der Seltenen Erden. Beispielsweise stimmen beide Reihen in der geringen Löslichkeit der Verbindungen mit 8-Hydroxychinolin und in der besseren Löslichkeit der halogenierten Oxinate überein. Ein weiteres Beispiel dieser Verwandtschaft ist die Oxidationsempfindlichkeit des $Pu(OX)_3$, die im Verhalten des $Ce(OX)_3$ [10] eine Parallele hat. Die Schwierigkeit, Chelate des dreiwertigen Plutoniums herzustellen, ist nicht nur auf Oxin beschränkt, sie wurde auch bei anderen Komplexbildnern, z. B. Salizylsäure [11], Oxalsäure [12] und Kupferferron [13] festgestellt. SKLYARENKO et al. [14] verwandten sogar die Fällung von Pu(III) bei Luftzutritt zur Herstellung von reinem $Pu(OX)_4$.

Bei der Extraktion macht sich die stärkere Neigung der Actiniden zur Hydrolyse dadurch bemerkbar, daß mit Oxin nur Species mit 2 Mol Chelatbildner pro Metallatom extrahiert werden, wogegen die Lanthaniden als neutrale 1:3-Chelate in die organische Phase gehen. Wahrscheinlich liegen bei Americium und Curium basische Verbindungen vor. Die Oxinchelate der Actiniden sind stabiler als die der vergleichbaren Lanthaniden, wie aus dem niedrigeren p_H -Wert der Fällung und Extraktion hervorgeht. So liegt der p_H -Wert für eine 50%ige Extraktion durch 0,1M HOX in CHCl₃ für Sm bei 5,7 [15] und für Am bei 5,4, ähnliches gilt für HDCO bei Am und Nd [16]. Ein direkter Vergleich der Stabilitätskonstanten ist mangels geeigneter Daten

7. I. C. TOMPKINSON and R. I. P. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (1958), 2010.
 8. J. RYDBERG, Acta Chem. Scand. **4**, 150 (1950).
 9. J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH and L. G. SILLEN, "Stability Constants" Part 1, London, The Chemical Society (1957).
 10. R. BERG und E. BECKER, Z. Anal. Chem. **119**, 1 (1940).
 11. O. E. ZRJAGINCEV and B. N. SUDARIKOV, Zhur. Neorg. Khim. **4**, 975 (1958).
 12. A. D. GELMAN und A. I. MOSKVIN, Kernenergie **1**, 588 (1958).
 13. I. V. MOISEW, N. N. BORODINA and V. T. CRETKOVA, Zhur. Neorg. Khim. **6**, 543 (1961).
 14. I. S. SKLYARENKO and T. M. CHUBUKOVA, Zhur. Analit. Khim. **15**, 707 (1960).
 15. D. DYRSSEN und V. DAHLBERG, Acta Chem. Scand. **7**, 1186 (1953).
 16. TH. MOELLER and D. E. JAEKSON, Anal. Chem. **22**, 1393 (1950).

nicht möglich. Aus den Konstanten des $\text{La}(\text{DCO})_3$ ($\lg \beta_3 = 18,0$ [17]), und denen für das Paar $\text{La}(\text{OX})_3$ und $\text{Sm}(\text{OX})_3$ [18] läßt sich für $\text{Sm}(\text{DCO})_3$ $\lg \beta_3$ zu etwa 20,5 abschätzen, wogegen das Americiumchelate etwa 50 mal stabiler ist. Daraus folgt, daß mittels Dichloroxin eine einfache Trennung der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden gleicher Stellung in der homologen Reihe möglich ist [3].

Eine Trennung Americium-Curium durch Extraktion mit Oxin oder Halogenoxinen scheint nach den hier

berichteten Ergebnissen keine Vorteile gegenüber anderen Verfahren zu bieten. Der berechnete Trennfaktor beträgt für 8-Hydroxychinolin/ CHCl_3 etwa 1,8.

Herrn Professor Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT danken wir für seine ständige Förderung dieser Arbeit sowie Herrn J. PRAUSE für die Mitarbeit bei den Messungen.

17. D. DYRSSEN, M. DYRSSEN and E. JOHANNSSON, *Acta Chem. Scand.* **10**, 341 (1956).

18. D. DYRSSEN, *Svensk. Kem. Tidskr.* **66**, 234 (1954).

Über die Verbindungen des vierwertigen 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, Gesellschaft für Kernforschung Karlsruhe

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1965)

Zusammenfassung Chelatkomplexe der Zusammensetzung $M\ddot{e}(Ligand)_4$ des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner in 2-, 5- und 7-Stellung substituierten Derivate entstehen durch Fällungsreaktion aus wäßriger Lösung. Verbindungen mit mehr als vier Ligandenresten pro Metallatom, die bei Thorium und Uran(IV) bekannt sind, ließen sich nicht nachweisen. Extraktionsverhalten, Löslichkeit und Absorptionsspektren stimmen weitgehend mit den niedrigen Homologen der Actinidenreihe überein. Aus den Verteilungsmessungen des Neptuniums im System HOX- bzw. HDClO-Chloroform-Wasser konnten die Stabilitätskonstanten der extrahierten Np-Verbindungen berechnet werden: $Np(OX)_4: \lg \beta_4 = 45,28$ und $Np(DCO)_4: \lg \beta_4 = 46,05$. Die Verteilungskurve des Plutoniums weist eine anomale Form auf, die der Bildung und Extraktion basischer Verbindungen zuzuschreiben ist.

Summary Chelate complexes $Me(ligand)_4$ of Np(IV) and Pu(IV) with 8-hydroxy-quinoline and some of its 2-, 5-, and 7-substituted derivatives are formed by precipitation from aqueous solutions. Compounds with more than four ligands per metal atom, known for Th and U(IV), were not found. In extractability, solubility, and absorption spectra, the compounds correspond to those of the lower actinides. From the distribution of Np in the HOX- or HDClO-chloroform-water system the stability constants of the extracted Np compounds were calculated: $Np(OX)_4: \lg \beta_4 = 45.28$; $Np(DCO)_4: \lg \beta_4 = 46.05$. The distribution curve of Pu shows an anomalous form, which is ascribed to the formation and extraction of basic species.

Résumé On a formé par précipitation à partir de solutions aqueuses des composés chélatés à quatre liaisons métalliques, du Np(IV) et Pu(IV) avec la 8-hydroxy-quinoléine et quelques-uns de ses dérivés 2-, 5-, et 7-substitués. On n'a pas trouvé de complexes à plus de quatre liaisons par atome métallique, comme cela se présente pour Th et U(IV). Le comportement de ces composés vis-à-vis de l'extraction par solvant, la solubilité et leurs spectres d'absorption correspondent à ceux des actinides plus légers. A partir du coefficient de partage du Np dans le système HOX- ou HDClO-chloroforme-eau on calcule les constantes de stabilité des composés extraits: $Np(OX)_4: \lg \beta_4 = 45,28$; $Np(DCO)_4: \lg \beta_4 = 46,05$. La courbe de distribution du Pu est d'une forme anormale, qui est attribuée à la formation et à l'extraction de composés basiques.

1. Einleitung

Die Chelate der vierwertigen Actinidenelemente Thorium und Uran mit dem typisch unspezifischen Metallreagenz 8-Hydroxychinolin sind von mehreren Autoren bereits eingehend untersucht worden [1, 2, 3]. Bei den Transuranelementen ist dagegen bisher nur das $\text{Pu}(\text{OX})_4$ ($\text{HOX} = \text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) bekannt [4], dessen erstmalige Darstellung noch in die Anfangszeit der Plutoniumforschung zurückgeht. Besonders interessant erscheint hierbei, daß Plutonium nur vier Oxinreste zu binden vermag, während Thorium und Uran(IV) bevorzugt Verbindungen der Formel $\text{H}[\text{Me}(\text{OX})_5]$ bilden, welche zum Teil stabiler sind als die Chelate normaler Zusammensetzung. Im Gegensatz zu dieser Abnahme der maximalen Koordinationszahl in der Reihe Th(IV)-Pu(IV), die bei den Oxinchelaten sichergestellt ist, steht die kontinuierliche Zunahme der Stabilitätskonstanten bei den Chelaten mit anderen Liganden wie Acetylaceton [5] und Äthylendiamintetraessigsäure [6]. Um weitere Daten zur Komplexbildungstendenz der Actiniden zu erhalten, wurden in dieser Arbeit die Verbindungen des Neptunium(IV) und Plutonium(IV) mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner in 2-, 5- und 7-Stellung substituierten Derivate dargestellt und untersucht.

Experimenteller Teil

a) Ausgangssubstanzen

Die Transurane stammten von der US-AEC und besaßen eine Reinheit von mindestens 99,8%. Vierwertiges Neptunium ließ sich durch Reduktion von Lösungen höherer Wertigkeitsstufen mit SO_2 in der Hitze herstellen, vierwertiges Plutonium durch Abrauchen beliebiger Wertigkeitsstufen mit H_2SO_4 und HNO_3 . Für die Extraktionsversuche, bei denen die Gegenwart von Sulfationen unerwünscht ist, geschah die Wertigkeitseinstellung elektrolytisch nach COHEN [7, 8]. Das als radioaktiver Indikator für Neptunium benötigte ^{238}Np entstand durch Bestrahlen von $^{237}\text{NpO}_2$ im FR2 des Kernforschungszentrums Karlsruhe und anschließender Abtrennung der Spaltprodukte durch ein Ionenaustauschverfahren [9].

Die Chelatbildner waren z. T. p. a.-Chemikalien, andere wurden durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser-Dioxan gereinigt. Im Text finden die nachstehenden Kurzbezeichnungen Verwendung: 8-Hydroxychinolin ($\text{HOX} = \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$), 2-Methyl-8-hydroxychinolin ($\text{HMOX} = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$), 5-Chlor-8-hydroxychinolin ($\text{HMCO} = \text{C}_9\text{H}_6\text{ONCl}$), 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin ($\text{HDCO} = \text{C}_9\text{H}_5\text{ONCl}_2$), 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin ($\text{HDBO} = \text{C}_9\text{H}_5\text{ONBr}_2$) und 5-Chlor-7-jod-8-hydroxychinolin ($\text{HCJO} = \text{C}_9\text{H}_5\text{ONClI}$).

b) Meßgeräte

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren diente ein „Cary Recording Spectrophotometer Modell 14“. Die Genauigkeit der p_{H} -Messungen mit einer Glas-Kalomel-elektrodenkette betrug $\pm 0,02 p_{\text{H}}$.

c) Analysenmethoden

Die Kontrolle der Wertigkeit in den Ausgangs- und Endstoffen erfolgte durch Aufnahme der charakteristischen Absorptionsspektren in perchlorsaurer Lösung. Als quantitative Analysenmethode für den Metallgehalt diente das Verglühen der Chelate zum Dioxid. Die Liganden wurden spektralphotometrisch in saurer Lösung bestimmt. Bezogen auf die jeweils gefundene Menge beträgt die Genauigkeit der Metallbestimmung $\pm 1\%$ und die der Ligandenanalyse $\pm 3\%$.

d) Präparative Versuche

Darstellung von $\text{Np}(\text{OX})_4$ und $\text{Pu}(\text{OX})_4$: Zu einer Lösung von 0,25 mMol HOX in 50 ml 0,1 M Natriumacetatlösung werden unter starkem Rühren 0,05 mMol Np(IV) bzw. Pu(IV), gelöst in 10 ml 1 M Schwefelsäure, zugetropft. Durch laufenden Zusatz von 2 N Ammoniak hält man den p_{H} -Wert in den Grenzen 4,5 bis 4,9. Die Mischung wird auf 50 bis 60 °C erwärmt und langsam wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Absaugen und Auswaschen mit ca. 50 ml 50 °C warmem Wasser trocknet man im Vakuum über P_2O_5 . Die Ausbeute beträgt 90 bis 100% der Theorie. Versuche zur Darstellung der Methyloxinate nach dieser Arbeitsvorschrift erbrachten nur basische Produkte.

Darstellung der halogenierten Oxinate: In Abänderung der oben beschriebenen Arbeitsweise wird nur ein geringer Überschuß (2–5%) des Reagenzes angewandt, ferner enthält das Reaktionsgemisch zu Beginn 40 bis 60% Dioxan, das ein Ausfallen der in Wasser schwer löslichen Chelatbildner verhindert. Nach Zugabe der Transuranlösung wird mit Wasser bis auf einen Gehalt von 30% Dioxan verdünnt. Das Präparat muß nach dem Absaugen mit 50 ml 30%igem Dioxan von 60 °C gewaschen werden, um den Überschuß des Reagenzes zu entfernen. Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen bei 110 °C 60 bis 80% der Theorie.

Darstellung von $\text{Np}(\text{MOX})_4$: 20 mg eines bei p_{H} 6,5 bis 7,0 nach der beim $\text{Np}(\text{OX})_4$ beschriebenen Methode erhaltenen basischen Neptunium(IV)-methyloxinates werden 2 h im siedenden Wasserbad unter Rühren mit 1 g HMOX und 2 ml H_2O behandelt. Aus dem erkalteten Schmelzkuchen läßt sich in einer Sublimationsapparatur bei 100 °C und einem Druck von 5 Torr in 40 h alles überschüssige HMOX entfernen, wonach das

1. A. E. COMYNS, Chem. Rev. (1960), 115.
2. D. DYRSSEN, Svensk. Kem. Tid. **65**, 43 (1953).
3. W. W. WENDLANDT and G. R. HORTON, J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 272 (1961).
4. R. L. PATTON, "The Transuranium Elements" Natl. Nucl. Energy Series IV/14 B S. 893 McGraw Hill, N. Y. (1949).
5. J. RYDBERG, Arkiv for Kemi **9**, 81 (1955).
6. A. E. KLYGIN, I. D. SMIRNOVA und N. A. NIKOLYKAYA, Russ. J. Inorg. Chem. **4**, 1279 (1959).
7. D. COHEN, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 207 (1961).
8. J. C. HINDMAN, D. COHEN, and J. C. SULLIVAN, Proc. 1st Conf. Peaceful Use Atomic Energy A/Conf. 8/P/736.
9. I. L. RYAN, HW-59193 (10. 2. 1959).

$Np(MOX)_4$ in Form verfilzter gelber Nadeln zurückbleibt.

e) Extraktionsversuche

Die wäßrige Phase, die den radioaktiven Indikator und einen nicht komplexbildenden Stoff zur Einstellung der Ionenstärke (zumeist 0,100 M $[NH_4, H] ClO_4$) enthält, wird mit konzentriertem Ammoniak auf den gewünschten p_H -Wert eingestellt und auf 25,0 °C thermostatisiert. 10,0 ml davon werden in einem 50 ml Kunststofffläschchen mit 10,0 ml einer Lösung des Chelatbildners in alkoholfreiem, mit Wasser gesättigtem Chloroform dreimal nacheinander je 10 Minuten geschüttelt und 10 Minuten in ein Wasserbad von 25,0 °C gestellt. Kontrollversuche ergaben, daß diese Behandlung die Temperatur des Phasengemisches auf $25,0 \pm 0,5$ °C konstant hält. Nach Phasentrennung durch Zentrifugieren wird der p_H -Wert der wäßrigen Phase und die Aktivität des radioaktiven Indikators in gleichen Volumina beider Phasen bestimmt. Der Verteilungskoeffizient des Metalles ist der Quotient aus der Aktivität der organischen und der wäßrigen Phase.

Metalls unter starkem Rühren zu einem Reaktionsgemisch, das eine komplexbildende Puffersubstanz und das Reagenz enthält. Durch simultanen Zusatz von verdünntem Ammoniak hält man in dem Gemisch einen p_H -Wert aufrecht, der gerade zur völligen Ausfällung des Chelates ausreicht. Die geringe stationäre Konzentration an Metall und der ständige Überschuß an Reagenz verhindern die Bildung von basischen Polymeren. Mit 2-Methyl-8-hydroxychinolin führt auch dieses Verfahren nicht zum Ziel, da infolge des zur Fällung notwendigen hohen p_H -wertes ($\approx 6,5$) sich Nebenreaktionen nicht mehr vermeiden lassen. Die Darstellung des neutralen $Np(MOX)_4$ aus dem basischen Produkt gelang durch die von UMLAND et al. [11] erstmals beschriebene Unterwasserschmelze. Mehrere Versuche, nach dieser Methode zu höher koordinierten Neptuniumverbindungen zu gelangen, ergaben Stoffe der Zusammensetzung $Np(OX)_4 \cdot 0,6 HOX$ bis $Np(OX)_4 \cdot 0,8 HOX$. Die so gewonnenen Chelate sind amorph aussehende gelb- bis schwarzbraun gefärbte Stoffe. Einzig das durch Unterwasserschmelze erhaltene $Np(MOX)_4$ bildete kristalline Nadeln.

Tabelle 1. Dargestellte Chelatverbindungen

Metall	Ligand	8-Hydroxychinolin	2-Methyl-8-hydroxychinolin	5-Chlor-8-hydroxychinolin	5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin	5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin	5-Chlor-7-Jod-8-hydroxychinolin
Np	Formel	$Np(OX)_4$	$Np(MOX)_4$	$Np(MCO)_4$	$Np(DCO)_4$	$Np(DBO)_4$	$Np(CJO)_4$
	Farbe	gelb	gelb	goldgelb	goldgelb	braungelb	braungelb
	% Np gefunden	29,0	27,7	24,9	21,0	16,2	15,9
	% Np berechnet	29,12	27,25	24,91	21,76	16,40	16,29
	% Ligand gefunden	70,4	71,0	74,0	76,5	84,4	78,9
	% Ligand berechnet	70,88	72,75	75,09	78,24	83,60	83,71
Pu	Formel	$Pu(OX)_4$	basische Verbindung*	$Pu(MCO)_4$	$Pu(DCO)_4$	$Pu(DBO)_4$	$Pu(CJO)_4$
	Farbe	rotbraun	braungelb	rotbraun	rotbraun	dunkelbraun	schwarzbraun
	% Pu gefunden	29,2	33,6	25,2	22,4	16,6	16,0
	% Pu berechnet	29,30	27,41	25,06	21,91	16,51	16,40
	% Ligand gefunden	71,2	—	78,0	79,7	83,0	82,0
	% Ligand berechnet	70,70	72,75	74,94	78,09	83,49	83,60

* es wurden nur basische Produkte erhalten.

2. Ergebnisse

Die durch Fällung aus wäßriger Lösung erhaltenen Chelate der allgemeinen Formel $Me(Ligand)_4$ sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

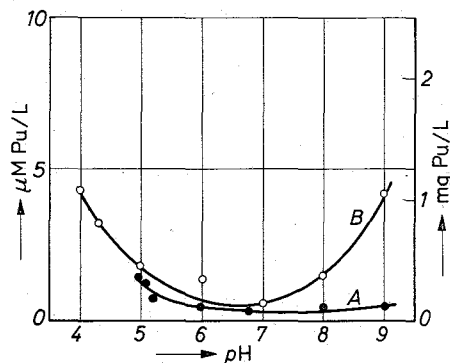
Die Darstellung erfordert Vorkehrungen zur Verhinderung der Hydrolyse, die besonders bei Plutonium(IV) leicht zur Bildung basischer Verbindungen führt. Versetzt man eine Lösung von vierwertigem Plutonium und 8-Hydroxychinolin tropfenweise mit Ammoniak, so erhält man ab p_H 2,5 einen grünen Niederschlag, der nur etwa 1,5 bis 3 Mol des organischen Liganden pro Mol Plutonium erhält, die Ausfällung des Metalles ist aber dennoch quantitativ. Die Arbeitshypothese, daß diese Fällungsreaktion durch Hydrolyse und anschließende Polymerisation bedingt sei [10], leitete zu dem nachstehenden erfolgreichen Arbeitsprinzip: Man tropft die verdünnte Lösung des

Die radiometrisch bestimmte Löslichkeit mehrerer Plutoniumchelate geht aus Tab. 2 hervor, ihre Abhängigkeit vom p_H -Wert ist in Abb. 1 dargestellt. Danach lösen sich größenordnungsmäßig 10^{-6} Mol im Liter mit einem Minimum der Löslichkeit bei p_H 7. Bei diesen Versuchen mußte vor der Herstellung der Substanzen aus dem Plutonium das durch den β -Zerfall des ^{241}Pu gebildete ^{241}Am abgetrennt werden. Dies gelang durch Fällung des Plutoniums als Peroxyd, die Abwesenheit des Am konnte anschließend papierchromatographisch bestätigt werden [12]. Alle dargestellten Verbindungen sind in polaren organischen

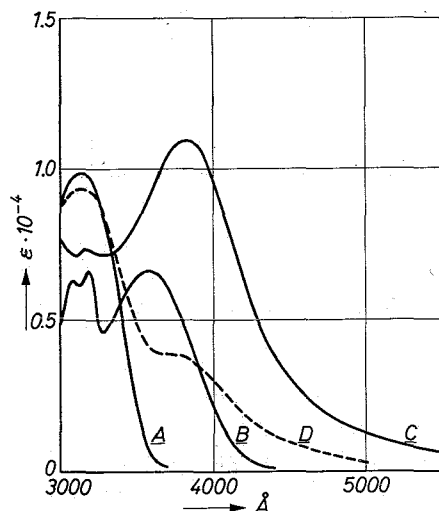
10. J. J. KATZ and G. T. SEABORG, "The Chemistry of the Actinide Elements" S. 297, Methuen u. Co., London (1957).
 11. F. UMLAND, W. HOFMAN und K. U. MECKENSTOCK, Z. analyt. Chem. **173**, 211 (1960).
 12. C. KELLER, J. Chromatogr. **7**, 535 (1962).

Tabelle 2. Löslichkeit von Plutoniumoxinaten bei $p_H = 6$

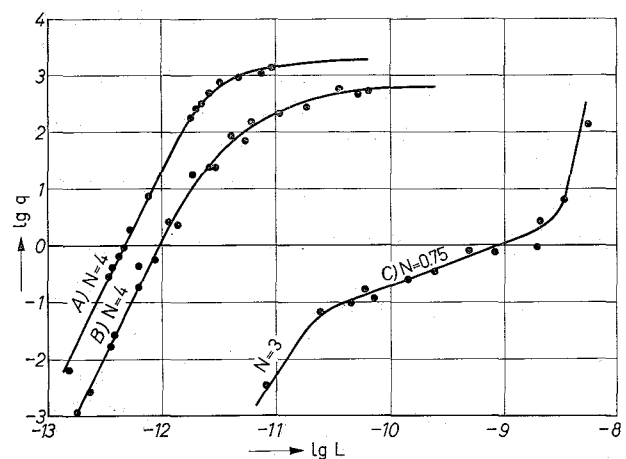
	HOX	HMCO	HDCO	HDBO	HCJO
$\mu\text{Mol Pu/L}$ in $0,1 \text{ M NH}_4\text{ClO}_4$	2,0	0,69	0,59	0,21	0,82
$\mu\text{Mol Pu/L}$ in $0,01 \text{ M Na-Azetat}$ + $0,09 \text{ M NH}_4 \text{QO}_4$	1,5	3,9	5,3	1,6	0,92

Abb. 1. Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OX})_4$. A: in $0,1 \text{ M NH}_4\text{ClO}_4$; B: in $0,09 \text{ M NH}_4\text{ClO}_4 + 0,01 \text{ M Na-Azetat}$

Lösungsmitteln löslich. Das Absorptionsspektrum des in Chloroform gelösten $\text{Pu}(\text{OX})_4$ ist in Abb. 2 enthalten; es gleicht den Spektren anderer Metall(IV)-oxinate [3, 13]. Die Chelatbildung bewirkt das Auftreten eines neuen Absorptionsmaximums gegenüber dem Spektrum des Reagenzes, die Veränderung ist von der gleichen Art, wie sie auch durch Anlagerung eines Protons an den Chinolinstickstoff hervorgerufen wird. Man kann dies als Beweis für das Vorliegen eines Chelatringes ansehen. Die Lichtabsorptionskurven der Chelate verschiedener Oxinderivate sind sich weitgehend ähnlich, für Neptunium und Plutonium decken sie sich bei gleichem Liganden fast völlig. Tab. 3 enthält die Absorptionsmaxima und die zugehörigen molaren Extinktionsmoduln.

Abb. 2. Absorptionsspektren einiger Chelatkomplexe. A = HOX in CHCl_3 , B = HOX in 2 N HClO_4 , C = $\text{Pu}(\text{OX})_4$ in CHCl_3 , D = wie C, nach 24 h. (Bei den Kurven A und B ist der vierfache Wert des molaren Extinktionsmoduln eingezeichnet)

Beim Aufbewahren der in Chloroform gelösten Transuranoxinate verändert sich das Absorptionsspektrum, wobei das bei hohen Wellenlängen gelegene Maximum allmählich verschwindet und dafür das dem freien Oxin zugehörige auftritt. Besonders ausgeprägt ist die Erscheinung bei den normalen Oxinaten, die Kurve C in Abb. 2 demonstriert die binnen 24 Stunden nach Herstellung der Lösung aufgetretene Veränderung. In geringerem Ausmaß ist die Zersetzung bei den Monochloroxinaten des Neptuniums und Plutoniums zu beobachten, bei den Dihalogenoxinaten ist sie innerhalb der ersten 12 Stunden nicht nachzuweisen. Diejenigen Chelate, deren Lösung sich beim Stehen verändern, befolgen auch nicht das Lambert-Beersche Gesetz. Die Extinktionsmoduln der Chelate in Tab. 3

Abb. 3. Extraktion von $\text{Np}(\text{IV})$ und $\text{Pu}(\text{IV})$ mit 8-Hydroxychinolinderivaten. A: $\text{Np}(\text{IV}) + \text{HDCO}/\text{CHCl}_3$; B: $\text{Np}(\text{IV}) + \text{HOX}/\text{CHCl}_3$; C: $\text{Pu}(\text{IV}) + \text{HOX}/\text{CHCl}_3$ ($25,0 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$)

wurden, sofern nötig, durch Extrapolation einer „Abfallskurve“ auf den Zeitpunkt $t = 0$ der Auflösung erhalten.

Den Extraktionsversuchen, deren Resultate in Abb. 3 dargestellt sind, lag die Absicht zugrunde, die Stabilitätskonstanten der betreffenden Chelate zu bestimmen. Das war für Neptunium wenigstens zum Teil möglich, die Auswertung der Meßdaten geschah nach der „limiting value“-Methode [14]. Die Konstanten der sukzessiven Komplexbildung sind in Tab. 4 zusammengestellt, die Bezeichnung folgt der in dem Tabellenwerk „Stability Constants“ [15] angewandten Nomenklatur. Die Extraktionskurve des vierwertigen Plutoniums

13. T. MOELLER and M. V. RAMANIAH, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3946 (1953).

14. J. RYDBERG, Acta Chem. Scand. 4, 150 (1950).

15. J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH, and L. G. SILLEN, "Stability Constants" the Chemical Society, London (1957).

Tabelle 3. Absorptionsmaxima der Neptunium(IV)- und Plutonium(IV)-Oxinate in Chloroform

		HOX	HMOX	HMCO	HDCO	HDBO	HCJO
Np	λ_{\max} [Å]	3850	3700	3970	4025	4030	4060
	E_{\max}	11500	10900	13800	14000	13900	12900
Pu	λ_{\max} [Å]	3820	—	3960	4000	4000	4050
	E_{\max}	11300	—	12300	13730	14280	17120

Tabelle 4. Stabilitätskonstanten der Neptuniumoxinate

Ligand	$\lg \beta_4 \cdot \lambda_4$	$\lg \lambda_4$	$\lg \beta_4$	$\lg k_4$	$\lg k_3$
HOX	$48,06 \pm 0,06$	$2,77 \pm 0,05$	$45,28 \pm 0,11$	$10,72 \pm 0,02$	$11,4 \pm 0,2$
HDCO	$49,29 \pm 0,01$	$3,25 \pm 0,02$	$46,05 \pm 0,02$	$11,30 \pm 0,04$	$12,2$

weicht in Lage und Form von der bei anderen drei- und vierwertigen Actiniden üblichen völlig ab. Eine Kontrolle der Wertigkeit des Plutoniums in beiden Phasen stellte sicher, daß der Effekt nicht auf einer Disproportionierung des Pu(IV) beruht; im Gegenteil, Plutonium anderer Wertigkeit würde unter den Versuchsbedingungen in Pu(IV) übergehen. Basische Plutonium(IV)-oxinate, die sich bei den Versuchen zur Darstellung des Pu(OX)₄ verschiedentlich bildeten, sind bis zu dem Minimalverhältnis OX:Pu = 2:1 in Chloroform löslich. Dies läßt die Beteiligung basischer Species bei der Extraktion des Plutoniums vermuten. Eine mit angenommenen Konstanten berechnete Kurve für die gleichzeitige Extraktion der Verbindungen Pu(OX)₄ und Pu(OH)(OX)₃ besaß tatsächlich den experimentell gefundenen Verlauf, allerdings ohne den letzten, wieder ansteigenden Teil. Trotz der qualitativen Ähnlichkeit ließ sich aber keine quantitative Übereinstimmung erzielen.

3. Diskussion

Die vierwertigen Ionen der Elemente Neptunium und Plutonium bilden mit 8-Hydroxychinolin und seinen Halogenderivaten Verbindungen des Typs MeL₄ (L = OX, MCO usw.). Wie mit andern einwertig-zweizähligen Chelatbildnern – z. B. Acetylaceton [16] oder Kupferron [17] – betätigen sie also auch in diesem Fall die Koordinationszahl acht. Da bei Thorium und vierwertigem Uran unter gleichen Versuchsbedingungen Chelate der Formel H[MeL₅] entstehen, die vom letztgenannten Element besonders stabil sind, weist die Fähigkeit zur Ausbildung der Koordinationszahl 10 beim Uran ein ausgeprägtes Maximum auf. Die aus Extraktionsversuchen bestimmten Stabilitätskonstanten der normalen Chelate MeL₄ steigen dagegen vom Thorium zum Plutonium kontinuierlich an. Dies ist eindeutig aus Abbildung 4 zu erkennen, in welcher die in dieser Arbeit erhaltenen und einige der Literatur entnommene Konstanten als Funktion des „Ionen-

potentials“ $\varphi = Z/r$ aufgetragen sind. Bemerkenswerterweise ist die Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten vom Ionenpotential dieselbe für Chelate vom Typ des 8-Hydroxychinolins wie für die des Acetylacetons, wie aus der Parallelität der eingezeichneten Verbindungsgeraden erkennbar ist.

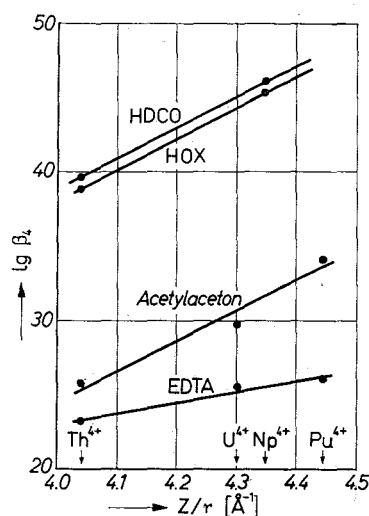


Abb. 4. Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten vierwertiger Actinidenchelate vom Ionenpotential Z/r . (Werte für Th, U und Pu nach [14])

Die Oxinverbindungen der beiden Elemente gleichen sich weitgehend, die größeren Schwierigkeiten bei der Darstellung der Plutoniumchelate wird auf die ausgeprägte Hydrolysenneigung dieses Metalles zurückgeführt. Auch die ungewöhnliche Form der Plutoniumextraktionskurve ist dadurch zu erklären.

16. J. S. DIXON and C. SMITH, "The Transuranium Elements" Natl. Nucl. Energy Series IV/14 B S. 855 McGraw Hill, N.Y. (1949).

17. I. V. MOISEEV, N. N. BORODINA und V. T. CVETKOVA, Zhur. Neorg. Khim. **6**, 543 (1961).