

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

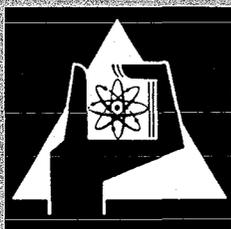
Juni 1971

KFK 1416

Institut für Radiochemie

Über die in Komplexbildnermischungen auftretenden Verbindungen  
dreiwertiger Transurane

F. Moattar



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Juni 1971

K F K 1416

ÜBER DIE IN KOMPLEXBILDNERMISCHUNGEN AUFTRETENDEN VERBINDUNGEN  
DREIWERDIGER TRANSURANE

Faramarz Moattar

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for a systematic approach to data collection and the importance of using reliable sources of information.

3. The third part of the document focuses on the analysis of the collected data. It discusses the various techniques used to identify trends, patterns, and anomalies in the data, and how these insights can be used to inform decision-making.

4. The fourth part of the document discusses the importance of communication and reporting. It emphasizes that the results of the data analysis must be clearly and concisely communicated to the relevant stakeholders, and that regular reports should be provided to keep them informed of the organization's performance.

5. The fifth part of the document discusses the importance of continuous improvement. It emphasizes that the organization should regularly review its processes and procedures to identify areas for improvement and implement changes to enhance its performance.

6. The sixth part of the document discusses the importance of ethical considerations. It emphasizes that the organization should always act in a fair and honest manner, and that it should be transparent about its activities and the data it collects.

7. The seventh part of the document discusses the importance of security. It emphasizes that the organization should take appropriate measures to protect its data and information from unauthorized access, loss, or theft.

8. The eighth part of the document discusses the importance of compliance. It emphasizes that the organization should ensure that its activities and data handling practices comply with all applicable laws and regulations.

9. The ninth part of the document discusses the importance of collaboration. It emphasizes that the organization should work closely with its partners, suppliers, and customers to ensure that all parties are satisfied with the results of the data analysis and the organization's performance.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung .....	1
1.1 Aufgabenstellung .....	1
1.2 Komplexbildner .....	1
2. Untersuchungsmethoden .....	3
2.1 Kationenaustausch .....	3
2.2 Spektralphotometrie .....	5
2.3 Einfluß von Kontaktzeit, pH und Ionenstärke auf das Kationenaustauschgleichgewicht .....	6
2.4 Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei hoher Ionenstärke .....	8
3. Ergebnisse .....	8
3.1 Zusammensetzung und Stabilitätskonstanten der Uniligandenkomplexe des dreiwertigen Am, Cm und Ce mit Hydroxykarbonsäuren .....	9
3.2 Zusammensetzung und zusätzliche Koordinations- fähigkeit der Uniligandenkomplexe des dreier- tigen Am, Cm und Ce mit Aminopolykarbonsäuren .	14
3.3 Gemischte Komplexe .....	17
4. Diskussion .....	23
5. Experimenteller Teil .....	24
5.1 Chemikalien .....	24
5.2 Ionenaustauschversuche .....	24
5.3 Spektralphotometrische Titration .....	24
5.4 pH-Messung .....	24
5.5 Meßwerttabellen .....	25
6. Literatur .....	39

Zusammenfassung

Die in Mischungen von Aminopolykarbonsäuren ( $H_N L$ ) und Hydroxykarbonsäuren (HA) auftretenden Komplexe des dreiwertigen Americiums und Curiums wurden untersucht. Außer den "einfachen" Komplexen  $ML_i$  und  $MA_j$  liegen gemischte Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $MLA \cdot aq$  mit  $M = Am\ Cm$ ;  $L =$  Aminopolykarbonsäure (z.B.  $H_4 ADTE$ ) und  $A =$  Hydroxykarbonsäure (z.B. Glykolsäure, Zitronensäure) vor, deren Stabilitätskonstanten etwa  $1/10$  so groß wie die der einfachen Komplexe  $MA$  sind.

Damit ist bewiesen, daß bei der Trennung der dreiwertigen Actiniden- und Lanthanidenionen mittels Komplexbildnermischungen (z.B. beim TALSPEAK-Prozeß) gemischte Komplexe beteiligt sind, ein Berechnen der Trennfaktoren oder der Zweiphasenverteilung auf der Basis der "einfachen" Komplexe allein also unzulässig ist.

Abstract

The complexes of trivalent americium and curium occurring in mixtures of aminopolycarboxylic acids ( $H_N L$ ) and hydroxycarboxylic acids (HA) have been investigated. Beside the "normal" complexes  $ML_i$  and  $MA_j$ , there are mixed complexes of the general composition  $MLA \cdot aq$  with  $M = Am, Cm$ ;  $L =$  aminopolycarboxylic acid (p.e.  $H_4 ADTE$ ) and  $A =$  hydroxycarboxylic acid (p.e. glycolic acid, citric acid), the stability constants of which are about 1/10 of those of the simple complexes  $ML$ .

So it is proved that, in separation of trivalent actinide- and lanthanide ions by mixtures of complexing agents (p.e. in the Talspeak process), mixed complexes are taking part, and that an estimation of the separation factors or of the two-phase distribution coefficients on the basis of the "simple" complexes only are not acceptable.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every sale, purchase, and expense must be properly documented to ensure the integrity of the financial statements. This includes keeping receipts, invoices, and bank statements in a secure and organized manner.

The second part of the document outlines the various methods used to calculate the cost of goods sold (COGS). It explains how the beginning inventory, purchases during the period, and ending inventory are used to determine the total cost of goods available for sale. From this, the ending inventory is subtracted to arrive at the COGS for the period.

The third part of the document discusses the impact of COGS on the gross profit margin. It shows how a higher COGS results in a lower gross profit, which can be caused by various factors such as price increases, higher quality materials, or increased production costs. Understanding these factors is crucial for effective cost management and pricing strategies.

The final part of the document provides a summary of the key points discussed. It reiterates the importance of accurate record-keeping and the correct calculation of COGS to ensure reliable financial reporting. It also suggests some best practices for managing inventory and controlling costs to improve overall profitability.

## 1. Einleitung

### 1.1 Aufgabenstellung

Zur Trennung der dreiwertigen Actiniden haben sich in neuerer Zeit Mischungen von Komplexbildnern als besonders gut geeignet erwiesen; typische Beispiele sind die Verwendung von Diäthylen-triaminpentaessigsäure und Milchsäure im TALSPEAK-Prozeß sowie von Äthylendiamintetraessigsäure und Glycin zur Kationenaustausch-trennung von Americium und Curium. Es liegt nahe zu vermuten, daß in derartigen Mischungen gemischte Komplexe gebildet werden, je-doch war bisher darüber nichts genaues bekannt. Daneben können die einfachen Komplexe vorliegen und zwar gegebenenfalls bei hoher Komplexbildnerkonzentration auch hoch koordinierte Species.

Über gemischte Komplexe von Seltenen Erden mit Aminopolykarbon-säuren und Hydroxykarbonsäuren sind verschiedene Arbeiten ver-öffentlicht worden (63TOL, 61SOM, 61INM), dagegen gibt es keine Angaben über die analogen Verbindungen dreiwertiger Actiniden. Bei den vierwertigen Actiniden konnten Cary und Martell (67CAMA) zeigen, daß gemischte Komplexe mit Äthylendiamintetraessigsäure als Primärligand und zweizähligen Komplexbildnern als Sekundär-ligand entstehen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, festzustellen, ob und welche gemischten Komplexe die dreiwertigen Transurane mit typischen Ver-tretern der Aminopolykarbonsäuren und Hydroxysäuren (Tabelle 1) bilden. Aufgrund der Komplexstabilitätskonstanten ist zu erwarten, daß die Transurane bevorzugt an die Aminopolykarbonsäuren gebunden sein werden; diese sind daher die Erstliganden (" $H_N L$ "), an deren Komplexe die als Zweitliganden (" $HA$ ") fungierenden Hydroxykarbon-säuren sich eventuell anlagern.

### 1.2 Komplexbildner

Die Komplexbildner und ihre für die Berechnung eingesetzten pK-Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In einigen Fällen waren keine pK-Werte für die angewandte Ionenstärke auffindbar, jedoch für zwei andere. Der gesuchte Wert wurde dann durch lineare Inter-polation oder Extrapolation in einem Diagramm ( $pK = f(\sqrt{\mu})$ ) ermit-telt. Als Beispiel dieses Verfahrens zeigt Abbildung 1 das Inter-polationsdiagramm für Zitronensäure; die Meßwerte stammen aus einer Arbeit von Cary und Martell (67CAMA).

TABELLE 1 pK-Werte der Komplexbildner

Name		$\mu=1$	$\mu=0,5$	$\mu=0,1$	Lit.
Glykolsäure	HGLY	3,63	3,64*	3,65	68EBS,48FRO
Milchsäure	HMILCH	3,85*	3,86		54DAM
$\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure	HAHIBS	3,96*	3,97		61DELE
Propantriessigsäure	H <sub>3</sub> PTS	3,50 4,63 5,95			64STCO
Zitronensäure	H <sub>3</sub> ZITH	2,63 4,11 5,34	2,70* 4,19* 5,47*	2,79 4,30 5,65	64RAMA
Iminodiessigsäure	H <sub>2</sub> IDE	2,55 9,38			64RAMA
Hydrazin-N,N-diessigsäure	H <sub>2</sub> HDE			2,54 9,23	54VIK
Nitrilotriessigsäure	H <sub>3</sub> NTE	1,99 2,27 8,96	1,95* 2,37* 9,23*	1,90 2,50 9,73	70AND
N-Hydroxyäthyl-äthylen-diamintriessigsäure	H <sub>3</sub> NHADTE	2,39 5,37 9,93	2,64 5,23 9,72		59KRO 61MOF
2-Hydroxycyclohexyl-äthylendiamintriessigsäure	H <sub>3</sub> HCDTE			2,478 5,690 10,380	60SAS
Äthylendiamintetraessigsäure	H <sub>4</sub> ADTE	-0,12 1,40 2,20 2,30 6,28 8,85	2,11 2,46 6,23 9,44	1,99 2,67 6,16 10,23	67AND
1,2-Diaminopropan-tetraessigsäure	H <sub>4</sub> DPTE			2,60 3,03 6,20 10,84	63GHW
Äthylendiamintetra-propionsäure	H <sub>4</sub> ADTP	3,00 3,43 6,77 9,60			53CCM

\*: erhalten durch Interpolation oder Extrapolation

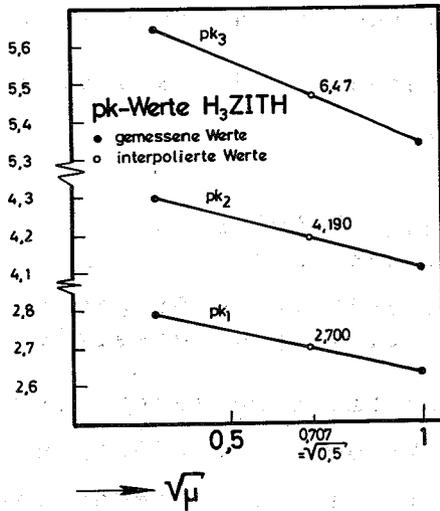


ABBILDUNG 1

Graphische Ermittlung der pK-Werte von Zitronensäure bei Ionenstärke 0,5.

## 2. Untersuchungsmethoden

In dieser Arbeit wurden zur Untersuchung der Komplexgleichgewichte die Spektralphotometrie und der Ionenaustausch angewandt. Die erste Methode erlaubt Messungen bei Komplexbildnerkonzentrationen bis 1 Mol/L und liefert bei Americium(III) besonders leicht zu interpretierende Ergebnisse, sie ist jedoch bei Curium mangels geeigneter Absorptionslinien nicht möglich. Die Ionenaustauschmethode ist bei Americium und Curium anwendbar, jedoch darf die Komplexbildnerkonzentration höchstens 5% der Gesamtkonzentration sein, d.h. bei 0,5m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  etwa 0,02m.

### 2.1 Kationenaustausch

Die Kationenaustauschmethode beruht darauf, daß durch die Bildung von Komplexen eine Veränderung des Verteilungsgleichgewichtes des Metalles zwischen dem Ionenaustauscher und der wäßrigen Phase eintritt.

Aus den bei An- und Abwesenheit von Komplexbildnern erhaltenen Verteilungskoeffizienten läßt sich die Stabilitätskonstante der Komplexe mit den im folgenden angegebenen Formeln berechnen. Die Anionenkonzentration  $|L|$  ist durch die Wasserstoffionenkonzentration und die Einwaagekonzentration des Komplexbildners  $|HL|_0$  gegeben.

Es gilt:

$$|L|^{n-} = |H_n L|_0 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n}{|H|^{n+} + |H|^{n-1} \cdot K_1 + |H|^{n-2} \cdot K_1 \cdot K_2 + \dots + |H|^{n-n} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n}$$

Darin bedeuten die  $K_i$  die Dissoziationskonstanten (Tabelle 1).  
 Zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten "Q" des Radioindikators wurde folgende Formel verwendet:

$$Q = \frac{A_v - A_n}{A_n} \cdot \frac{V_w}{m_H}$$

$A_v$  = Anfangsaktivität der wäßrigen Phase  
 $A_n$  = Aktivität der wäßrigen Phase nach Gleichgewichtseinstellung

worin die "A" die gemessene Zählrate des Radioindikators (Am-241, Cm-244, Ce-144) in Imp./min·ml,  $V_w$  das Volumen der wäßrigen Phase in ml und  $m_H$  das Gewicht des Austauschharzes in g bedeuten.

In den untersuchten Systemen kommen folgende Verbindungstypen vor: Uniligandenkomplexe (Hydrogenkomplexe, Normalkomplexe) und gemischte Komplexe. Die mathematischen Beziehungen zwischen den Gleichgewichtskonstanten, dem Verteilungskoeffizienten und der Anionenkonzentration lauten:

a) Gleichgewichtskonstanten

$$\beta_{MHL} = \frac{|MHL|}{|M| |HL|} \quad (\text{Hydrogenkomplex})$$

$$\beta_{ML_i} = \frac{|ML_i|}{|M| |L|^i} \quad (\text{Normaler Komplex des Erstliganden})$$

$$\beta_{MA_j} = \frac{|MA_j|}{|M| |A|^j} \quad (\text{Normaler Komplex des Zweitliganden})$$

$$\beta_{ML_n A_m} = \frac{|ML_n A_m|}{|M| |L|^n |A|^m} \quad (\text{Gemischter Komplex})$$

L: Erstligand  
A: Zweitligand

$$\beta_G = \frac{|ML_n A_m|}{|ML_n| \cdot |A|^m} = \beta_{ML_n A_m} / \beta_{ML_n}$$

b) Verteilungskoeffizienten

$$Q_0 = \frac{A_H \cdot V_w}{A_w \cdot m_H} = \frac{|M|_H}{|M|_w} \quad (\text{Abwesenheit von Komplexbildner})$$

$$Q = \frac{|M|_H}{|M|_w + |MHL|_w + |M_i L|_w + \dots} \quad (\text{Anwesenheit von Komplexbildner})$$

c) Ionenaustauschgleichung

Durch Division von  $Q_0$  durch  $Q$  und Einsetzen der Gleichgewichtsbeziehungen ergibt sich:

$$\frac{Q_0}{Q} = 1 + \beta_{MHL} \cdot |HL| + \beta_{ML} \cdot |L| + \beta_{MA} \cdot |A| + \beta_{MLA} \cdot |L| \cdot |A| \dots$$

$$Q = \frac{Q_0}{1 + \beta_{MHL} \cdot |HL| + \beta_{ML} \cdot |L| + \beta_{MA} \cdot |A| + \beta_{MLA} \cdot |L| \cdot |A| \dots}$$

Für den Fall, daß ausschließlich ein Hydrogenkomplex vorliegt, gilt:

$$\frac{Q_0}{Q} = 1 + \beta_{MHL} \cdot |HL| = 1 + \beta_{MHL} \cdot |L| \frac{|H|}{K_1}$$

Zur Auswertung der Meßergebnisse wurde ein Rechenprogramm "JONAS4" verwendet, welches nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme die Stabilitätskonstanten berechnet (70EB).

Die Zusammensetzung der entstandenen Uniligandenkomplexe wurde aus der graphischen Darstellung der Größe  $\lg\left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right)$  als Funktion von  $\lg|L|$  bzw.  $\lg|A|$  bestimmt. Der  $\text{tg } \alpha$  dieser Komplexbildungskurve ist gleich dem Mittelwert des Verhältnisses Ligand:Zentralion in dem vorliegenden Komplexgemisch. Für die Kurve  $\lg\left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right) = f(\lg|L|)$  ist ein  $\text{tg } \alpha < 1$  mit dem Vorliegen eines Hydrogenkomplexes (MHL) zu interpretieren. Der Nachweis gemischter Komplexe wird im Ergebnisteil besprochen.

## 2.2 -- Spektralphotometrie

Einige Transurane wie Np(IV), Np(V), Pu(VI) sowie Americium(III) zeigen im Bereich des sichtbaren Lichtes eine scharfe Absorptionsbande, die sich bei der Komplexbildung nach höheren Wellenlängen verschiebt. Da jeder Komplex eine eigene Bande hat, kann man an der Bandenzahl die Zahl der Komplexe erkennen.

Wenn nur die Metallionen-haltigen Species " $M_i$ " zur Lichtabsorption beitragen und das Lambert-Beersche-Gesetz gilt, berechnet sich die Extinktion (1 cm Schichtdicke) zu:

$$E = \sum \epsilon_{(M_i)} \cdot C_{(M_i)}$$

Für eine Lösung, die neben dem unkomplexen Metallion eine Reihe sukzessiver Komplexe " $ML_i$ " enthält, geben Gleichung 1 und 2 den Zusammenhang von Extinktion und Anionenkonzentration an.

$$(1) \quad E(\lambda) = E_{M,\lambda} + E_{ML,\lambda} + E_{ML_2,\lambda} + E_{MA,\lambda} + E_{MA_2,\lambda} + E_{MLA,\lambda} \dots$$

$$(2) \quad E(\lambda) = |M_o| \frac{\epsilon_{M,\lambda} + \sum (\epsilon_{ML_i} \cdot \beta_{L,i} \cdot |L|^i) \lambda + \sum (\epsilon_{MA_j} \cdot \beta_{A,j} \cdot |A|^j) \lambda + \sum (\epsilon_{ML_n A_m} \cdot \beta_{ML_n A_m} \cdot |L|^n \cdot |A|^m) \lambda}{1 + \sum (\beta_{L,i} \cdot |L|^i) + \sum (\beta_{A,j} \cdot |A|^j) + \sum (\beta_{ML_n A_m} \cdot |L|^n \cdot |A|^m) + \sum (\epsilon_{ML_n A_m} \cdot \beta_{ML_n A_m} \cdot |L|^n \cdot |A|^m) \lambda}$$

Hier bedeuten:

- $E(\lambda)$  = Extinktion bei Wellenlänge  $\lambda$
- $|M_o|$  = Gesamte Metallionenkonzentration
- $\epsilon_\lambda$  = molarer Extinktionsmodul bei Wellenlänge  $\lambda$
- $\beta_i$  = Stabilitätskonstante des Komplexes  $ML_i$
- $|L|$  = Konzentration der Anionen des Erstliganden
- $|A|$  = Konzentration der Anionen des Zweitliganden
- Index M = unkomplexes Metallion

Um Stabilitätskonstanten zu bestimmen, wurden Lösungen von  $Am(III)$  und Ligand durch Zugabe von konz. NaOH auf den gewünschten pH-Wert gebracht und im Bereich von 5400 - 5000 Å jeweils ein Spektrum aufgenommen.

Aus den pH-Werten, den Einwaagekonzentrationen und bei den Absorptionsmaxima abgelesenen Extinktionen wurden nach Formel (2) die Stabilitätskonstanten berechnet, dafür stand ein Fortran-Programm PHOTO4 (70EB1) zur Verfügung.

### 2.3 Einfluß von Kontaktzeit, pH und Ionenstärke auf das Kationenaustauschgleichgewicht

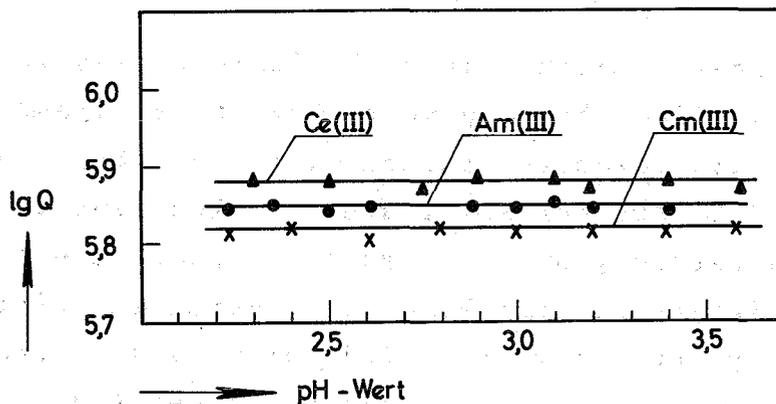
Der Verteilungskoeffizient  $Q_o$  ist bei jeder Austauscherharzcharge anders, deshalb wurde in dieser Arbeit stets mit denselben Präparaten von DOWEX50-X12, Korngröße 50-100 mesh in der  $NH_4$ -Form gearbeitet.

Nach kinetischen Untersuchungen mit  $\text{Ce}^{3+}$  (70BAY) stellt sich das Verteilungsgleichgewicht bei  $25^{\circ}\text{C}$  und Abwesenheit von Komplexbildner innerhalb 6 Stunden ein, während bei Anwesenheit von Komplexbildner schon nach 20 Minuten etwa 98% des Endwertes erreicht werden. Die Ionenaustauschversuche für diese Arbeit wurden zur Sicherheit bei 48 h Kontaktzeit durchgeführt. Tabelle 2 enthält die so erhaltenen  $Q_0$ -Werte der drei untersuchten Kationen bei verschiedener Ionenstärke.

**TABELLE 2** Verteilungskoeffizienten von  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{3+}$  bei verschiedener Ionenstärke (Harz: DOWEX50-X12, 50-100 mesh;  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ; Temp.:  $25,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ )

Nuklid	Ionenstärke		
	0,1	0,5	1,0
Am-241	$8,10 \cdot 10^5$	$1,082 \cdot 10^4$	$2,262 \cdot 10^3$
Cm-244	$6,420 \cdot 10^5$	$8,862 \cdot 10^3$	-
Ce-144	$8,829 \cdot 10^5$	$1,180 \cdot 10^4$	$2,340 \cdot 10^3$

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom pH-Wert der wäßrigen Phase zeigt die Abbildung 2. Man sieht, daß die  $Q_0$ -Werte im Bereich von pH 2 bis 4 konstant sind. In stärker saurer Lösung wird  $Q_0$  kleiner, da Kationen durch Wasserstoffionen vom Harz verdrängt werden.



**ABBILDUNG 2** Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten  $Q_0$  vom pH-Wert der wäßrigen Phase

## 2.4 Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei hoher Ionenstärke

Die üblichen Eichpuffer haben Ionenstärke 0,1; mit ihnen geeichte Glaselektroden können für Meßlösungen der gleichen Ionenstärke unmittelbar verwendet werden. Bei 0,5 m  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  und 1,0 m  $\text{NaClO}_4$  - diese Elektrolyten wurden in dieser Arbeit angewandt - sind Elektrodensteigung und Elektrodennullpunkt verändert. Durch Vergleichsmessungen an Lösungen bekannter Wasserstoffionen- und Salzkonzentration wurden folgende Umrechnungsformeln erhalten:

$$\begin{aligned} \text{Ionenstärke } 0,1 & : \text{pH} = (A-E)/S = -\lg |a_{\text{H}^+}| \\ \text{Ionenstärke } 1 & : \text{pCH} = (A \cdot f_a - E)/(S \cdot f_s) = -\lg |H^+| \quad (70\text{STO}) \\ \text{Ionenstärke } 0,5 & : \text{pCH} = (A-E)/S + 0,10 = -\lg |H^+| \end{aligned}$$

- A : Elektrodennullpunkt (EMK für pH = 0) bei Ionenstärke 0,1  
S : Steigung (mV/pH) für Ionenstärke 0,1  
E : gemessene EMK in mV  
 $f_a$  : 1,015 Umrechnungsfaktor für A  
 $f_s$  : 0,963 Umrechnungsfaktor für S

## 3. Ergebnisse

Zum Nachweis gemischter Komplexe mit zwei Liganden sind im Prinzip drei Versuche erforderlich: bei Gegenwart des Primärliganden allein, bei Gegenwart des Sekundärliganden allein und bei gleichzeitiger Gegenwart beider. Aus den Resultaten der Versuche 1 und 2 kann man die Zusammensetzung der Uniligandenkomplexe ermitteln und ferner ein "Sollergebnis" für Versuch 3 berechnen; eine Abweichung der Rechnung vom Experiment wird der Gegenwart gemischter Komplexe zugeschrieben. Als Maßzahl dient in dieser Arbeit entweder der "Kationenaustauschverteilungskoeffizient" oder die Lichtabsorption bei einer bestimmten Wellenlänge (Extinktion). Beide sind von der experimentellen Anordnung abhängig und können nicht aus Literaturdaten der Stabilitätskonstanten berechnet werden, so daß es erforderlich war, in jedem Fall Vorversuche mit den einzel-

nen Liganden unter den gleichen Bedingungen wie bei den Messungen mit Ligandengemischen auszuführen. Besonders bei den Ionenaustauschmessungen ist sehr genaues Arbeiten notwendig. Durch diesen Umstand erfordern die Vorversuche den überwiegenden Anteil am gesamten Arbeitsaufwand.

Entsprechend den oben angegebenen Verhältnissen werden die Ergebnisse in drei Teile gegliedert: a) Untersuchung der als Zweitliganden vorgesehenen Komplexbildner, b) Untersuchung der als Erstliganden vorgesehenen Komplexbildner, insbesondere darauf, ob von der Koordinationszahl her gesehen gemischte Komplexe entstehen können und c) Untersuchung von Komplexbildnermischungen. Von den Transuranen wurden Americium und Curium verwandt, die angeführten Versuche mit Cer dienten zur Methodenkontrolle (die Cer-Komplexe sind zumeist in der Literatur beschrieben).

### 3.1 Zusammensetzung und Stabilitätskonstanten der Uniligandenkomplexe des dreiwertigen Am, Cm und Ce mit Hydroxykarbonsäuren Glykolsäure, Milchsäure und $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure

Mit diesen Komplexbildnern entstehen nach Literaturangaben (70EB) Komplexe, die ein, zwei und drei Ligandenanionen enthalten, wenn die Ligandenkonzentration groß genug ist. Bei den Ionenaustauschmessungen darf die Ligandenkonzentration höchstens 0,02 m sein, um die Salzkonzentration konstant halten zu können; dabei ließen sich nur 1:1- und 1:2-Komplexe nachweisen. Die gefundenen Stabilitätskonstanten (Tabelle 3) stimmen befriedigend mit Literaturangaben überein.

Wie die spektralphotometrischen Versuche zeigten, entstehen auch in 0,1 molaren Komplexbildnerlösungen nur der 1:1- und der 1:2-Komplex, erst bei der Glykolsäurekonzentration 1 Mol/L bildet sich auch der 1:3-Komplex. Die Spektrumsänderung des Am(III) in diesem Fall zeigt Abbildung 3. Der 5032 Å-Peak des hydratisierten Am(III)-Kations verschiebt sich dabei um insgesamt +27 Å.

Beim Auftragen der Extinktion als Funktion des pCH erhält man Kurven, deren Verlauf der Konzentrationsänderungen der bei der jeweiligen Wellenlänge am stärksten absorbierenden Species ungefähr parallel läuft. Die Species  $\text{Am}^{3+} \cdot \text{aq}$ ,  $\text{AmGLY}^{2+}$ ,  $\text{AmGLY}_2^+$  und  $\text{AmGLY}_3^0$  haben das Absorptionsmaximum bei etwa 5032 Å, 5041 Å,

5050 Å bzw. 5059 Å. Abbildung 4 läßt das Zunehmen und Abnehmen ihrer Konzentration mit dem pCH erkennen. Die ausgezogenen Kurven wurden mit den in Tabelle 3 aufgeführten Konstanten berechnet.

Aus den Differenzen der Meß- und Rechenwerte erhält man einen mittleren Extinktionsablesefehler von  $\pm 0,005$  für diesen Versuch, das heißt, daß gemischte Komplexe nachgewiesen werden können, wenn die durch ihre Bildung verursachte Änderung der Extinktion größer als 0,01 ist.

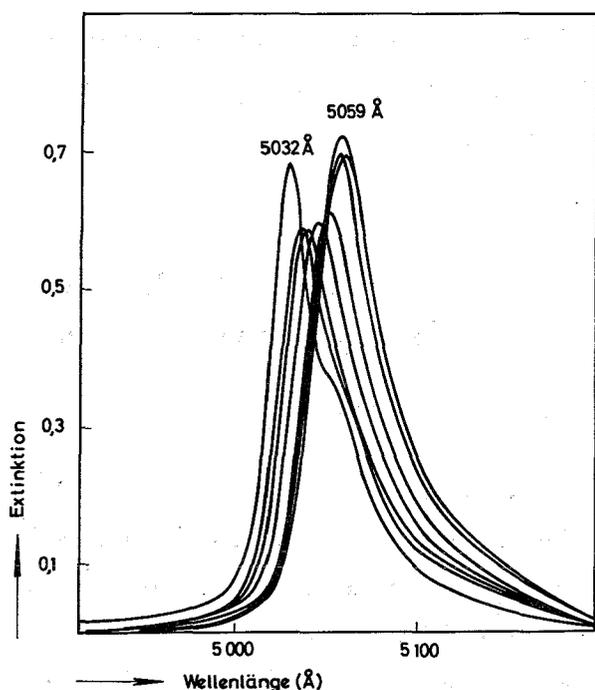


ABBILDUNG 3

Absorptionsspektren im System  
Am(III)/Glykolsäure/H<sub>2</sub>O

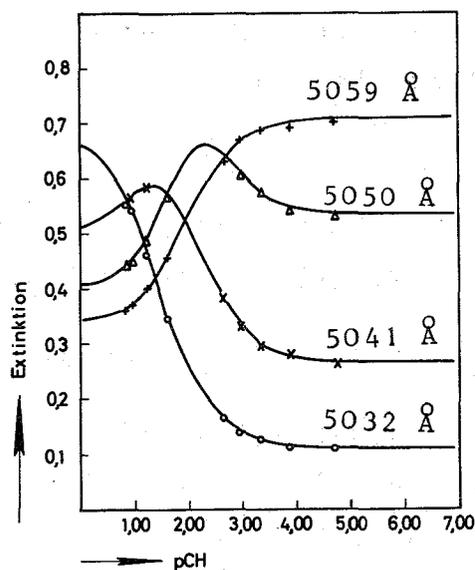
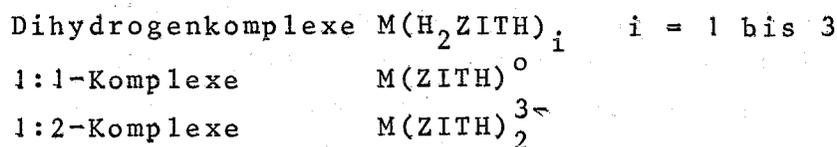


ABBILDUNG 4

Extinktionskurven einer Lösung  
von Am(III) und Glykolsäure  
Am: 0,00193m; HGLY: 1,0m

### Zitronensäure und Propantriessigsäure

In der Literatur werden die folgenden Komplexe der Zitronensäure (H<sub>3</sub>ZITH) mit dreiwertigen Actinidenionen angegeben (70EB):



Spektralphotometrie Am(III) $\mu = 1,0$									
			lg $\beta$	1	2	3	4	5	6
Glykolsäure			$\lambda$ (Å)	5032	5041	5050	5059	5066	5073
Sp: 1m	Tab. A1	M	$\epsilon$	350	257	206	175	152	117
		ML	$2,442 \pm 0,02$	$\epsilon$	183	359	254	199	176
		ML <sub>2</sub>	$4,291 \pm 0,20$	$\epsilon$	97	230	398	313	262
		ML <sub>3</sub>	$5,197 \pm 0,10$	$\epsilon$	51	125	259	371	337
Milchsäure			$\lambda$ (Å)	5032	5041	5048			
Sp: 0,1m	Tab. A5	M	$\epsilon$	350	300	234			
		ML	$2,343 \pm 0,09$	$\epsilon$	132	315	360		
		ML <sub>2</sub>	$3,387 \pm 0,07$	$\epsilon$	20	0	173		
$\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure			$\lambda$ (Å)	5032	5043	5055			
Sp: 0,1m	Tab. A8	M	$\epsilon$	350	246	157			
		ML	$2,678 \pm 0,02$	$\epsilon$	147	364	324		
		ML <sub>2</sub>	$4,382 \pm 0,06$	$\epsilon$	46	133	311		
Ionenaustausch $\mu = 0,5$			lg $\beta$ Am(III)	lg $\beta$ Cm(III)		lg $\beta$ Ce(III)			
Glykolsäure		ML	$2,57 \pm 0,02$	$2,67 \pm 0,02$		$2,38 \pm 0,02$			
IA: 0,02m	Tab. A2-A4	ML <sub>2</sub>	$4,01 \pm 0,01$	$4,70 \pm 0,06$					
Milchsäure		ML	$2,37 \pm 0,03$	$2,47 \pm 0,08$					
IA: 0,02m	Tab. A6-A7	ML <sub>2</sub>	$3,41 \pm 0,30$						
$\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure		ML	$2,88 \pm 0,01$	$2,71 \pm 0,02$					
IA: 0,02m	Tab. A9-A10	ML <sub>2</sub>	$4,03 \pm 0,02$	$4,67 \pm 0,07$					

TABELLE 3 Stabilitätskonstanten und Lichtabsorptionskonstanten von Komplexen einbasiger Karbonsäuren (Messwerttabelle A1 - A11)

Auffällig sind die großen Unterschiede zwischen den Stabilitätskonstantenangaben verschiedener Autoren, z.B.: (62MIKG)  $\lg \beta_{2,Am} = 14,0$ ; (66MA)  $\lg \beta_{2,Am} = 9,69$ .

Im Absorptionsspektrum des Am(III) erscheinen bei 0,1 m  $H_3ZITH$  mit steigendem pCH nacheinander drei Komplexpeaks (bei 5046 Å,  $\approx 5059$  Å und 5093 Å, Abbildung 5), das bedeutet, daß mindestens 3 Komplexe auftreten. Die Extinktionskurven (Abbildung 6) lassen erkennen, daß die Bildungsbereiche der Verbindungen wie folgt, sind:

Absorptionsmaximum bei Å :	5046	5059	5093
pCH-Bereich :	2-3	3-4	7-9

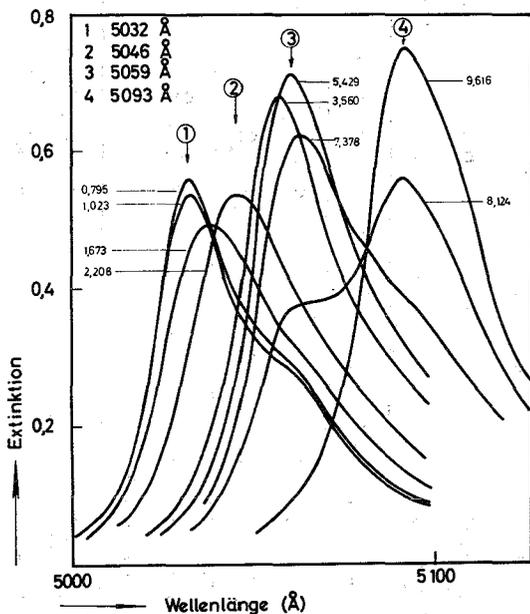


ABBILDUNG 5

Absorptionsspektren im System  
 Am(III)/ $H_3ZITH/H_2O$   
 Am(III) : 0,00156 m  
 $H_3ZITH$  : 0,0500 m  
 $NaClO_4$  : 1 m

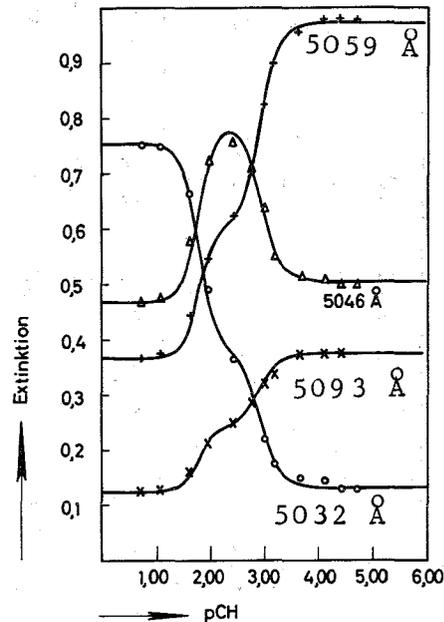


ABBILDUNG 6

Extinktionskurven einer Lösung  
 von Am(III) und  $H_3ZITH$   
 (Tabelle A12)

Diese drei Peaks treten auch auf, wenn Am(III) und  $H_3ZITH$  in gleicher Konzentration ( $\approx 0,002$  m) anwesend sind (Tabelle A13), das bedeutet, daß jede der drei Verbindungen nur einen Zitronensäurerest enthält.

Im Bereich pCH = 1 bis pCH  $\approx 4$  entstehen, wie die Auswertung mit PHOTO4 ergab, sukzessive der Hydrogenkomplex  $Am(HZITH) \cdot aq^+$  ( $\lambda_{max} = 5046$  Å) und der 1:1-Komplex  $Am(ZITH) \cdot aq^0$  ( $\lambda_{max} = 5059$  Å).

Die von  $pCH = 5$  bis  $pCH = 9$  ablaufende Reaktion besteht in der Abdissoziation eines Wasserstoffions; entweder liegt echte Hydrolyse vor (Verbindung  $Am(ZITH) \cdot OH^-$ ), oder Dissoziation der alkoholischen Hydroxylgruppe des Zitronensäuremoleküls (Verbindung  $Am(ZIT)^-$ ). Diese beiden Alternativen lassen sich aus Gleichgewichtsmessungen allein nicht unterscheiden. Um einen Hinweis auf die Konstitution des fraglichen Komplexes der  $H_3ZITH$  (koordinative Beteiligung der Hydroxylgruppe?) zu erhalten, wurden die Reaktionen der Propantriessigsäure (eine "Zitronensäure" ohne alkoholisches Hydroxyl) mit  $Am(III)$  untersucht. Diese bildet einen 1:1-Hydrogen- und einen 1:1-Normalkomplex (Tabelle 6) mit jeweils kleinerer Stabilitätskonstante als die analogen Zitronensäurekomplexe, ein Komplexhydroxyd, das durch Anlagerung von  $OH^-$ -Ionen entstehen müßte, war nicht nachweisbar.

Es ist daher nicht anzunehmen, daß der basische Zitronensäurekomplex durch Anlagerung von  $OH^-$ -Ionen entsteht, sondern man muß folgern, daß sie durch Abdissoziieren des Wasserstoffs der alkoholischen  $OH$ -Gruppe der  $H_3ZITH$  entsteht. Diese Verbindung enthält demnach vier Hauptvalenzbindungen zwischen der Zitronensäure und dem Zentralion.

Jedem der drei beobachteten Absorptionspeaks ist auf die Weise eine Verbindung zugeordnet, die einen Zitronensäurerest je  $Am(III)$ -Ion enthält.

Der in der Literatur erwähnte 1:2-Komplex ist damit noch nicht nachgewiesen. Zitronensäure kann ein Kation von der Größe des  $Am(III)$  nicht ganz, sondern nur halbseitig umfassen; die als kugelförmig anzunehmende Koordinationsoberfläche ist daher nicht vollständig belegt, und man muß erwarten, daß ein zweiter Zitronensäurerest mindestens partiell koordiniert werden kann. Wenn der 1:2-Komplex bei dem der Abbildung 5 zugrunde liegenden Versuch auftritt, so liegt sein Absorptionsmaximum sehr nahe bei dem des 1:1-Komplexes. Das Kriterium dafür, ob man einen zusätzlichen 1:2-Komplex als anwesend ansehen darf, ist die Forderung, daß das "richtige" Reaktionsschema eine maximale Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung liefern muß, das heißt einen Minimalwert der Fehlerquadratsumme  $U = \sum (E_{ber} - E_{exp})^2$ . Tabelle 4 zeigt, daß bei insgesamt drei Versuchen jeweils die Annahme der Entstehung auch des 1:2-Komplexes die kleinste Fehlerquadratsumme ergibt, also dieser damit indirekt nachgewiesen ist.

TABELLE 4 Fehlerquadratsumme für verschiedene Reaktionsschemata der Am(III)-Zitronensäurereaktion (Messung bei 5032, 5046, 5059 und 5093 Å)

Reaktionsschema	Fehlerquadratsumme		
	1	2	3
H <sub>3</sub> ZITH-Konz. Zahl der Meßwerte	0,05 m 7/17	0,05 m 11/21	0,02 m 12
M-M(HL)-M(L)	0,00177	0,00412	0,00262
M-M(HL)-M(L)-M(L) <sub>2</sub>	0,00062	0,00256	0,00138
M-M(HL)-M(L)-M(L)OH	0,00924		0,0184
M-M(HL)-M(L)-M(L) <sub>2</sub> -M(L)OH	0,00837		0,0150

Die Stabilitätskonstanten der Am(III)- und Cm(III)-Komplexe sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Bei den Konzentrationen, die für die Ionenaustauschmessungen erlaubt sind ( $\leq 0,02m$ ), bilden sich nur Hydrogenkomplexe, 1:1-Komplexe und Komplexhydroxid. Die erhaltenen Stabilitätskonstanten weichen von den Literaturwerten stark ab.

### 3.2 Zusammensetzung und zusätzliche Koordinationsfähigkeit der Uniligandenkomplexe des dreiwertigen Am, Cm und Ce mit Aminopolykarbonsäuren

Nach (69EBY) können die dreiwertigen Actinidenionen mindestens Koordinationszahl 9 annehmen. Gemischte Komplexe sind daher bevorzugt bei den Liganden zu erwarten, deren Komplexe fünf bis acht verfügbare Donatoratome (VDA) enthalten. Das sind z.B. Iminodiessigsäure (1:2-Komplex VDA = 6), Nitrilotriessigsäure (1:2-Komplex VDA = 8), N-Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure (1:1-Komplex VDA = 5) und Äthylendiamintetraessigsäure (1:1-Komplex VDA = 6).

Die spektralphotometrische Untersuchung des Systems Am(III)/H<sub>4</sub>ADTE (Abbildung 7) läßt direkt zwei Komplexe an ihren Absorptionspeaks bei 5066 Å und 5081 Å erkennen; der erste entsteht bei pCH = 2-3, der zweite oberhalb pCH = 4. Bei dem Ligand-zu-Metall-Verhältnis H<sub>4</sub>ADTE : Am von  $\approx 1,5:1$  erscheint nur der 5066 Å-Peak (Abbildung 8), die bei 5081 Å absorbierende Verbindung enthält daher mehr als 1,5 Moleküle Ligand je Zentralion. Auch die Auswertung mit PHOTO4 ergibt, daß es ein 1:2-Komplex ist und daß weiterhin bei niederem pCH ein Hydrogenkomplex (AmHADTE<sup>o</sup>) gebildet wird.

TABELLE 6  
 Stabilitäts- und Lichtabsorptionskonstanten der Actiniden(III)-Komplexe mit Zitronensäure und Propantrikarbonsäure

		M	MHL	ML	ML <sub>2</sub>	ML(OH)*
Am(III)/H <sub>3</sub> ZITH	lg β		4,528±0,04	6,96±0,06	10,320±0,2	5,609±0,02
Sp, (μ = 1)	ε (5032 Å)	350	194	53	54	12
	ε (5046 Å)	233	384	233	201	20
	ε (5059 Å)	176	239	461	443	45
	ε (5093 Å)	62	106	175	184	483
Am(III)/H <sub>3</sub> ZITH	lg β		7,00 ±0,03	9,16±0,03		
IA, (μ = 0,1)						
Cm(III)/H <sub>3</sub> ZITH	lg β		8,00 ±0,02	10,37±0,03		
IA, (μ = 0,1)						
Ce(III)/H <sub>3</sub> ZITH	lg β		6,51 ±0,05	8,75±0,06		
IA, (μ = 0,1)						
Am(III)/H <sub>3</sub> ZITH	lg β		6,29± 0,05	8,73±0,016		
IA, (μ = 0,5)						
Cm(III)/H <sub>3</sub> ZITH	lg β		6,25 ±0,05	8,61±0,20		
IA, (μ = 0,5)						
Am(III)/H <sub>3</sub> ZITH	lg β		4,24 ±0,02	6,72±0,05		
IA, (μ = 1,0)						
Am(III)/H <sub>3</sub> PTE	lg β		4,687±0,02	5,610±0,07		
Sp, (μ = 1)	ε (5032 Å)	350	245	37		
	ε (5046 Å)	223	298	224		
	ε (5062 Å)	168	223	254		

(Sp: Spektrophotometrie; IA: Ionenaustausch  
 Daten in Tabelle A12 - 18)

\*β<sub>ML(OH)</sub> : |ML(OH)| |H<sup>+</sup>| / |ML|

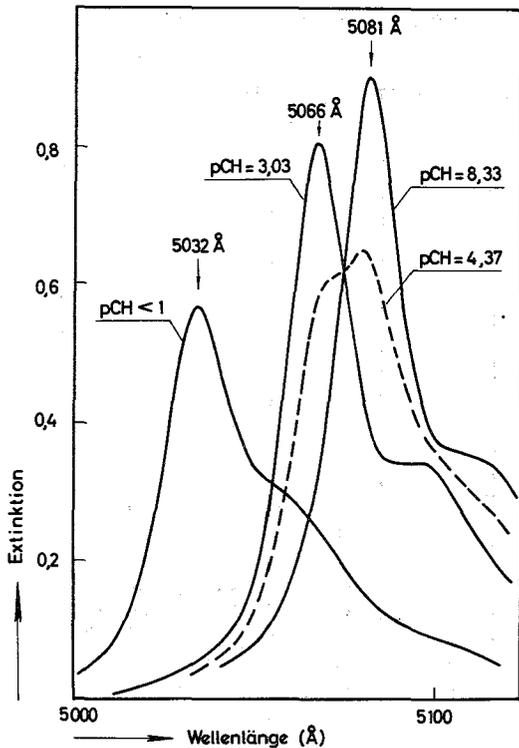


ABBILDUNG 7

Absorptionsspektren einer Am(III)/Äthylendiamintetraessigsäurelösung  
 Am(III) : 0,00145 m  
 H<sub>4</sub>ADTE : 0,1274 m

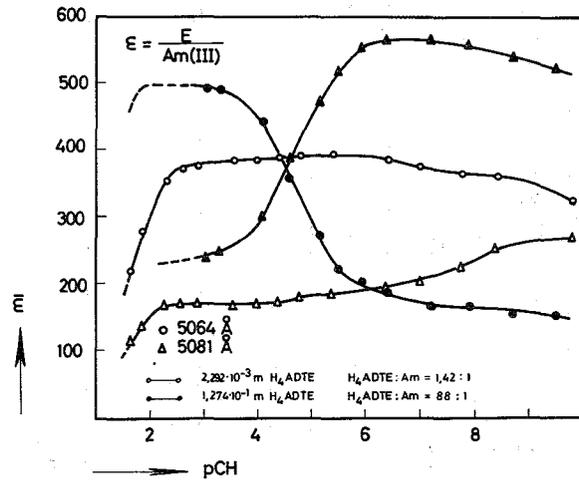


ABBILDUNG 8

Extinktionskurven im System Am/H<sub>4</sub>ADTE bei verschiedenem Verhältnis Ligand:Kation

Von Baybarz (69BASI) wurde ein 2:3-Komplex (Am)<sub>2</sub>(ADTE)<sub>3</sub><sup>6-</sup> nachgewiesen, dessen Absorptionsbande sehr nahe bei der des 1:1-Komplexes (+5 Å) liegt. Die Berechnung seiner Stabilitätskonstanten gelang nicht, anscheinend ist der Anteil des Americiums, das bei den hier angeführten Versuchen in dieser Form vorliegt zu klein. Auch in der erwähnten Arbeit wird nichts über die Stabilitätskonstante des 2:3-Komplexes angegeben.

Mit Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure (70EB) und N-Hydroxy-äthyl-äthylendiamintriessigsäure entstehen, wie die spektralphotometrischen Versuche (Tabelle A19 - A23) ergaben, ebenfalls 1:1- und 1:2-Komplexe. Bei Äthylendiamintetrapropionsäure (H<sub>4</sub>ADTP) war dagegen in 0,1 m Lösung bis pCH = 7 nur der Hydrogen- und der 1:1-Komplex nachzuweisen; die gegenüber H<sub>4</sub>ADTE längere C-Kette der vier Karbonsäurereste behindert offenbar die Koordinationsfähigkeit stark. Der Komplexbildner 2-Hydroxycyclohexyläthylendiamintriessigsäure gleicht, wie die Stabilitätskonstanten zeigen, weit-

gehend der  $H_3NHADTE$ : die Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Ionenaustauschversuche mit Komplexbildnerkonzentrationen  $<0,01$  m ließen nur bei Hydrazin-N,N-diessigsäure einen 1:2-Komplex erkennen, sonst maximal die 1:1-Normalkomplexe (Tabelle 8).

Aus der Tatsache, daß ein 1:2-Komplex entsteht, ist zu folgern, daß im 1:1-Komplex noch besetzbare Koordinationsstellen am Zentralion vorhanden sind, also gemischte Komplexe entstehen können. Das ist bei den folgenden Aminopolykarbonsäuren (sowie ihren Analoga) der Fall.

$H_2IDE$	(VDA = 3)
$H_3NTE$	(VDA = 4)
$H_3NHADTE$	(VDA = 5)
$H_4ADTE$	(VDA = 6)

Unter den Arbeitsbedingungen der Trennverfahren für Transplutone (pH 2 bis 4) bilden  $H_2IDE$  und  $H_3NTE$  1:1- und 1:2-Komplexe,  $H_3NHADTE$  und  $H_4ADTE$  nur 1:1-Komplexe. Daß die 1:2-Komplexe einen schwach komplexbildenden Liganden wie ein Hydroxykarbonsäureanion zusätzlich anlagern, ist wenig wahrscheinlich, gemischte Komplexe sind somit vor allem bei  $H_3NHADTE$  und  $H_4ADTE$  zu erwarten; auch wird hier der experimentelle Nachweis relativ leicht sein, da ein Bereich von etwa zwei pH-Einheiten existiert, in welchem der 1:1-Komplex des Erstliganden nicht mit diesem selbst weiterreagiert.

### 3.3 Gemischte Komplexe

Abbildung 9 zeigt die Ionenaustauschmeßkurven von Am(III) für Lösungen von  $H_4ADTE$  bzw. Glykolsäure sowie von einem Gemisch beider. Aus den Meßdaten "Komplexbildner einzeln" berechnet man die gestrichelte Linie als erwartete Lage der Ionenaustauschkurve für das Komplexbildnergemisch unter der Annahme, daß kein gemischter Komplex auftritt. Die experimentelle Kurve liegt tiefer, das Am ist stärker vom Harz desorbiert, d.h. es liegt ein gemischter Komplex vor.

		lg $\beta$	Wellenlänge ( $\text{\AA}$ )/molarer Ext.-modul			
			1	2	3	4
Iminodiessigsäure (Tabelle A19)	$\lambda$		5032	5054	5072	
	M		350	198	134	
	ML	6,147 $\pm$ 0,01	17	405	481	
	ML <sub>2</sub>	10,96 $\pm$ 0,2	31	43	284	
N-Hydroxyäthyl-äthylendiamin- triessigsäure (Tabelle A20)	$\lambda$		5032	5066	5080	
	M		350	152	92	
	ML	14,84 $\pm$ 0,01	33	514	298	
	ML <sub>2</sub>	22,18 $\pm$ 0,05	35	255	493	
Äthylendiamintetraessigsäure (Tabelle A21, A22)	$\lambda$		5032	5066	5073	5081
	M		350	150	11	86
	MHL	8,942 $\pm$ 0,02	29	470	351	235
	ML	15,334 $\pm$ 0,01	33	556	397	249
	ML <sub>2</sub>	22,103 $\pm$ 0,09		228	338	608
Äthylendiamintetrapropionsäure (Tabelle A23)	$\lambda$		5032	5054	5086	
	M		350	191	73	
	MHL	12,308 $\pm$ 0,02	343	187	73	
	ML	18,839 $\pm$ 0,02	108	269	134	

TABELLE 7 Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln von Americium(III)-Komplexen einiger Aminopolykarbonsäuren

TABELLE 8 Stabilitätskonstanten von Komplexen des Ce, Am und Cm mit Aminopolykarbonsäuren, bestimmt durch Kationenaustausch (Temp.: 25°C)

	Ionenstärke	$\lg \beta_H$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$
<b>Hydrazin-N,N-diessigsäure</b>				
Am	0,1		10,74 $\pm$ 0,05	20,20 $\pm$ 0,05
Cm	0,1		10,75 $\pm$ 0,08	20,25 $\pm$ 0,09
<b>Nitrilotriessigsäure</b>				
Ce	0,1		9,14 $\pm$ 0,04	
Am	0,1		11,72 $\pm$ 0,02	
Am	0,5		10,84 $\pm$ 0,06	
Cm	0,5		11,07 $\pm$ 0,08	
<b>2-Hydroxycyclohexyläthylendi-amintriessigsäure</b>				
Am	0,1	7,44 $\pm$ 0,1	16,09 $\pm$ 0,01	
Cm	0,1	7,08 $\pm$ 0,3	16,16 $\pm$ 0,02	
<b>Äthylendiamintetraessigsäure</b>				
Am	0,1		18,15 $\pm$ 0,04	
Cm	0,1		18,82 $\pm$ 0,13	
Am	0,5	9,68 $\pm$ 0,03	16,36 $\pm$ 0,05	
Cm	0,5	9,75 $\pm$ 0,02	16,71 $\pm$ 0,03	
Ce	1,0		14,01 $\pm$ 0,08	
Am	1,0		15,72 $\pm$ 0,05	
<b>1,2-Diaminopropan-tetraessigsäure</b>				
Ce	0,1	8,80 $\pm$ 0,02	17,06 $\pm$ 0,02	
Am	0,1	9,79 $\pm$ 0,03	17,69 $\pm$ 0,02	
Cm	0,1	9,87 $\pm$ 0,04	17,81 $\pm$ 0,06	

(Keine Meßwerttabellen)

Das Resultat der spektralphotometrischen Untersuchung des Systems Am(III)/H<sub>4</sub>ADTE/HAHIBS zeigt Abbildung 10. Bei einer Lösung, die nur Am und H<sub>4</sub>ADTE enthält, ist von pCH = 2,5 bis pCH = 4,5 nur die unveränderte Absorptionsbande des Komplexes AmADTE·aq<sup>-</sup> bei 5066 Å zu sehen. Sind H<sub>4</sub>ADTE und HAHIBS gleichzeitig anwesend, so verschiebt sich die 5066 Å-Bande im gleichen Bereich mit zunehmendem pCH nach größeren Wellenlängen, die Endlage ist 5073 Å. Da die Uniligandenkomplexe der HAHIBS in diesem Wellenlängenbereich keinen ins Gewicht fallenden Einfluß auf das Spektrum haben muß man die Verschiebung dem Entstehen eines gemischten Komplexes zuschreiben.

Damit ist mittels zweier experimenteller Techniken bewiesen, daß Am(III) mit H<sub>4</sub>ADTE als Erstligand und einer Hydroxykarbonsäure als Zweitligand gemischte Komplexe bildet. Gleichartige Experimente (Tabelle A24 - A31) ergaben, daß Cm(III) sich wie Am(III) verhält und daß auch mit H<sub>3</sub>NTE, H<sub>3</sub>NHADTE als Erstliganden und HAHIBS und H<sub>3</sub>ZITH als Zweitliganden gemischte Komplexe entstehen. Sie haben, (Meßdatenauswertung nach dem Fehlerminimumkriterium analog wie bei H<sub>3</sub>ZITH!) die allgemeine Formel MLA·aq, d.h. es ist ein Molekül des Zweitliganden angelagert.

Die Berechnung der Stabilitätskonstanten geht von den Versuchen mit den einzelnen und den gemischten Liganden aus, deren Meßwerte sich meist nur um Prozente unterscheiden. Es liegt somit der ungünstige Fall vor, daß eine Größe aus der kleinen Differenz zweier etwa gleich großer Zahlen zu berechnen ist. Um die von der Geräteeinstellung und der Arbeitsweise herrührenden Meßfehler so klein wie möglich zu halten, wurden zusammengehörende Versuche zeitlich unmittelbar aufeinanderfolgend ausgeführt. Trotzdem ist der Fehlerbereich (σ) der Stabilitätskonstanten der gemischten Komplexe (siehe Tabelle 10) größer als der der Uniligandenkomplexe (siehe Tabelle 8).

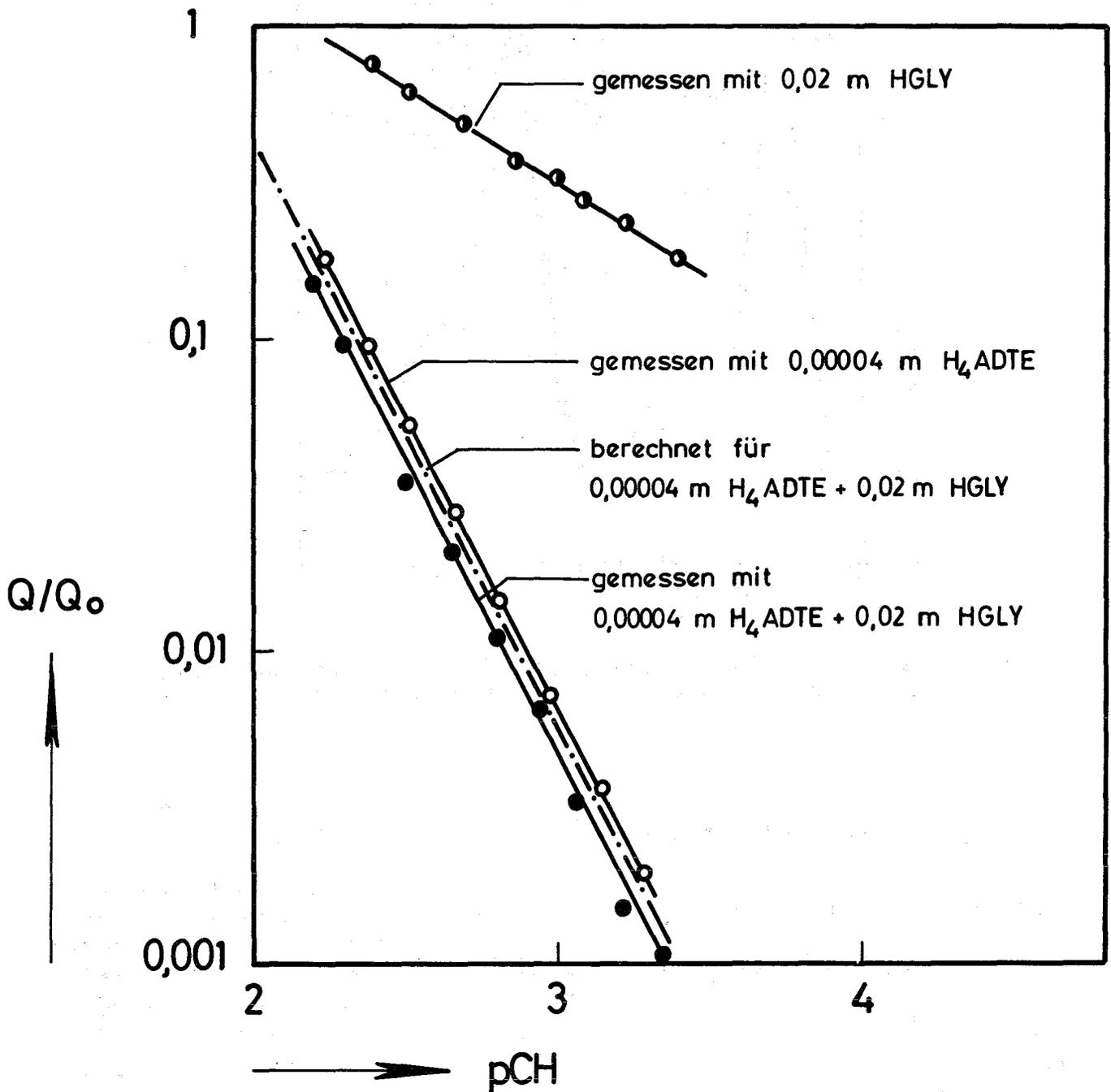


ABBILDUNG 9 Graphischer Nachweis des gemischten Am/H<sub>4</sub>ADTE/HGLY-Komplexes anhand von Ionenaustauschdaten

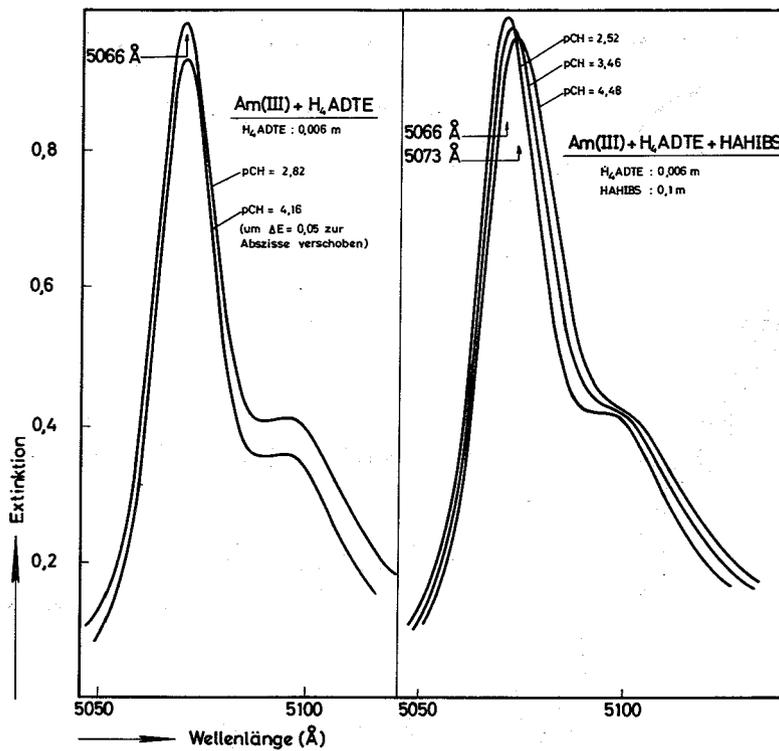


ABBILDUNG 10 Absorptionsspektren zum Nachweis des gemischten Komplexes des Am(III) mit  $H_4ADTE$  und  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure

TABELLE 10 Stabilitätskonstanten gemischter Komplexe

Verbindung	Ionenaustausch $\mu=0,5$ $\lg \beta_G$	Spektralphotometrie $\mu=1$				Meßwerttabelle	
		$\lg \beta_G$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$		$\epsilon$
AmADTE (GLY) $^{2-}$	2,05 $\pm$ 0,2	1,23 $\pm$ 0,15	5066	425	5073	601	A24
CmADTE (GLY) $^{2-}$	2,1 $\pm$ 0,2						A23
AmADTE (MILCH) $^{2-}$	2,2 $\pm$ 0,2	1,26 $\pm$ 0,1	5066	396	5073	520	A25
CmADTE (MILCH) $^{2-}$	2,2 $\pm$ 0,3						A31
AmADTE (AHIBS) $^{2-}$	2,10 $\pm$ 0,2	1,52 $\pm$ 0,1	5066	490	5073	542	A26/30
AmADTE (ZITH) $^{4-}$		4,65 $\pm$ 0,2	5066	258	5081	844	A27
AmNHADTE (ZITH) $^{3-}$		$\approx 5$	5066	$\approx 280$	5080	$\approx 650$	A28
AmNTE (GLY) $^-$	0,9 $\pm$ 0,2						A29

4. Diskussion

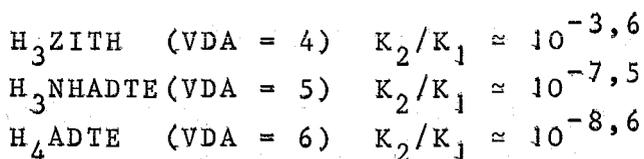
Die Versuche ergaben, daß dreiwertiges Americium und Curium bei Komplexbildnerkonzentrationen bis zu 1 Mol/L und pH-Werten bis pH 4 gemischte Komplexe der Zusammensetzung  $MLA \cdot aq$  mit L: Aminopolykarbonatanion und A: Hydroxykarbonatanion bilden. Species dieses Typs spielen daher bei der Trennung der Transplutone mit Komplexbildnergemischen, z.B. im TALSPEAK-Prozeß eine Rolle; sie müssen bei der Berechnung der Trennfaktoren, der erforderlichen Bodenzahl und der Verteilungskoeffizienten berücksichtigt werden. Auch wenn andere Zweitliganden als die hier untersuchten im Gemisch anwesend sind, ist die Bildung gemischter Komplexe zu erwarten, da alle hier untersuchten Aminopolykarbonsäuren bis  $pH \approx 4$  Komplexe bilden, die noch verfügbare Koordinationsstellen haben. Koordinativ gesättigte Uniligandenkomplexe entstehen unter den in dieser Arbeit angewandten Konzentrationen ( $\leq 1 \text{ Mol/L}$  Ligand) erst bei pH-Werten ab etwa 5.

Die Gleichgewichtskonstante  $\beta_G$  der Reaktion



liegt, wenn "A" ein Hydroxykarbonsäureanion ist in der gleichen Größenordnung wie die Stabilitätskonstante  $K_3$  der Uniligandenkomplexe; z.B.:  $\lg \beta_G(\text{GLY}) = 1,23$ ,  $\lg K_{3,\text{GLY}} = 0,9$  (Americium). Die Art der Bindung des Anions A an das Zentralion ist daher vermutlich in beiden Verbindungstypen die gleiche.

Bemerkenswert ist der große Unterschied zwischen  $K_1$  und  $K_2 = \beta_2/\beta_1$  der Komplexe der Liganden mit vier und mehr verfügbaren Donatoratomen:



Für  $H_2IDE$  ( $VDA = 3$ ) liegt  $K_2/K_1$  bei etwa  $10^{-1,3}$  und damit in der für gleichartige Koordination beider Liganden erwartbaren Größe. Daraus folgt, daß bei den drei angeführten Komplexbildnern das zweite Anion im 1:2-Komplex nur partiell koordiniert ist. Da nun hier  $K_2$  etwa ebenso groß wie  $K_1$  für  $AmIDE$  ist, liegt die Vermutung nahe, daß das zweite Molekül der  $H_3NHADTE$  bzw.  $H_4ADTE$  mit einer Iminodiessigsäuregruppe - also mit einer Hälfte gebunden ist; auf jeden Fall ist es jedoch mit mindestens zwei Donatoratomen gebunden, sonst müßte  $K_2$  etwa so groß wie  $\beta_G$  der Hydroxykarbonsäuren sein. Die 1:1-Komplexe von  $H_3NHADTE$  und  $H_4ADTE$  besitzen also mindestens zwei verfügbare Koordinationsstellen am Zentralion.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Chemikalien

Für die Ionenaustauschversuche wurden Ce-144, Am-241 und Cm-244 als Radioindikatoren verwandt. Die Vorbereitung bestand aus Eindampfen, Glühen des Rückstandes und Wiederauflösen in  $\text{HClO}_4$ . Die Komplexbildner wurden aus Wasser umkristallisiert und durch Bestimmen des Äquivalentgewichtes kontrolliert. Zur Spektralphotometrie mit Americium diente  $\text{AmO}_2$  des ORNL, das über eine Oxalatfällung gereinigt worden war.

### 5.2 Ionenaustauschversuche

DOWEX50-X12 der Korngröße 50-100 mesh wurde in der  $\text{NH}_4$ -Form verwandt. Zwanzig bis hundert Milligramm des lufttrockenen gesiebten Harzes wurden in 25 ml Kunststofffläschchen eingewogen, 20 ml der Ausgangslösung (Aktivität, Komplexbildner und  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) zugesetzt und das verschlossene Fläschchen 48 h im thermostatisierten Wasserbad geschüttelt. Von der Ausgangslösung und aus jedem Fläschchen nach Gleichgewichtseinstellung wurden 100  $\mu\text{l}$ -Proben entnommen und auf Edelstahlschälchen eingedampft bzw. bei Ce-144 in Meßfläschchen abgefüllt. Der Rest der Lösung nach Gleichgewichtseinstellung diente zur pH-Messung.

$\alpha$ -Messung: Methandurchflußzähler, Proben geglüht zur Vertreibung des Inertsalzes ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )

$\gamma$ -Messung: NaJ-Szintillationsdetektor

### 5.3 Spektralphotometrische Titration

Cary-Recording-Spectrophotometer, 1 cm-Quarzküvetten. Die Meßlösung (Am, Komplexbildner, Inertsalz  $\text{NaClO}_4$ ) wurde in einem thermostatisierten Rührgefäß mit gesättigter NaOH auf den gewünschten pCH eingestellt, eine Probe in die Küvette eingefüllt, gemessen und wieder ins Rührgefäß zurückgegeben. Der molare Extinktionsmodul des Am(III) bei  $25^\circ\text{C}$  wurde zu  $350 \pm 10$  bestimmt.

### 5.4 pH-Messung

Schott-Elektroden, geeicht mit NBS-Standardpuffern, KNICK pH-Meter, Korrektur für Ionenstärke 0,5 und 1 siehe Teil 2.

5.5 Meßwerttabellen

TABELLE A1 Spektralphotometrische Titration Am(III)/HGLY

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO <sub>4</sub> )		Am(III): 0,001930 m			
Vergleichslsg.: 0,1m HClO <sub>4</sub> + 0,9m NaClO <sub>4</sub>		HGLY : 1,000 m			
Temperatur: 25,0±0,2°C		Küvette: 1 cm			
No.	pCH	E <sub>1</sub> 5032 Å	E <sub>2</sub> 5041 Å	E <sub>3</sub> 5050 Å	E <sub>4</sub> 5059 Å
1	0,862	0,553	0,556	0,442	0,361
2	0,958	0,543	0,562	0,447	0,370
3	1,238	0,461	0,582	0,488	0,400
4	1,634	0,345	0,562	0,568	0,452
5	2,674	0,166	0,382	0,633	0,630
6	2,977	0,140	0,331	0,605	0,671
7	3,031	0,112	0,281	0,540	0,693
8	3,374	0,127	0,295	0,573	0,685
9	4,754	0,110	0,260	0,530	0,702

TABELLE A2 System Am(III)/HGLY  
DOWEX50-X12

TABELLE A3 System Cm(III)/HGLY/  
DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: 0,02m HGLY  
μ=0,5 (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

Wäßrige Phase: 0,02m HGLY  
μ=0,5 (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

Ansatz: 20 ml wäßrige Phase  
50 mg Harz

Ansatz: 20 ml wäßrige Phase  
50 mg Harz

$$Q_0 = 1,086 \cdot 10^4$$

$$Q_0 = 8,862 \cdot 10^3$$

Temperatur: 25,0±0,2°C

Temperatur: 25,0±0,2°C

No.	pCH	lg Q	No.	pCH	lg Q
1	2,250	4,010	1	2,380	3,884
2	2,400	3,090	2	2,530	3,709
3	2,523	3,826	3	2,680	3,602
4	2,695	3,724	4	2,820	3,504
5	2,695	3,724	5	2,970	3,427
6	2,990	3,545	6	3,140	3,330
7	3,090	3,475	7	3,275	3,205
8	3,230	3,402	8	3,440	3,071
9	3,420	3,296			
10	3,610	3,155			

TABELLE A4 System Ce(III)/HGLY/  
DOWEX50-X12

TABELLE A5 Spektralphotometrische  
Titration Am(III)/  
HMILCH

Wäßrige Phase: 0,02m HGLY  
 $\mu=1,0$  ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )  
Ansatz: 20 ml wäßrige Phase  
20 mg Harz  
 $Q_0 = 2,340 \cdot 10^3$   
Temperatur:  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Ionenstärke: 1,0 ( $\text{Na, HClO}_4$ )  
Am(III) : 0,001580 m  
HMILCH : 0,100 m  
Vergleichslösung: 0,1m  $\text{HClO}_4$  +  
0,9m  $\text{NaClO}_4$   
Temp.:  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$  Küvette: 1 cm

No.	pCH	lg Q	No.	pCH	$E_1$	$E_2$	$E_3$
					5032 Å	5041 Å	5048 Å
1	2,345	3,298	1	1,565	0,517	0,480	0,392
2	2,445	3,278	2	2,024	0,466	0,483	0,416
3	2,505	3,268	3	2,589	0,362	0,475	0,466
4	2,615	3,214	4	2,826	0,322	0,458	0,492
5	2,715	3,175	5	3,173	0,250	0,412	0,488
6	2,825	3,142	6	3,502	0,200	0,422	0,488
7	2,965	3,095	7	3,819	0,180	0,320	0,460
8	3,075	3,051	8	4,117	0,161	0,295	0,449
9	3,215	2,976	9	4,598	0,138	0,266	0,425
10	3,365	2,905	10	4,893	0,262	0,420	0,511
11	3,745	2,873					

TABELLE A6 System Am(III)/HMILCH/  
DOWEX50-X12

TABELLE A7 System Cm(III)/HMILCH/  
DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: 0,02m HMILCH  
 $\mu=0,5$  ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )  
Ansatz: 20 ml wäßrige Phase  
50 mg Harz  
 $Q_0 = 1,086 \cdot 10^4$   
Temperatur:  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Wäßrige Phase: 0,02m HMILCH  
 $\mu=0,5$  ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ )  
Ansatz: 20 ml wäßrige Phase  
50 mg Harz  
 $Q_0 = 8,862 \cdot 10^3$   
Temperatur:  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

No.	pCH	lg Q	No.	pCH	lg Q
1	2,290	4,022	1	2,220	3,888
2	2,440	3,991	2	2,340	3,858
3	2,610	3,949	3	2,480	3,829
4	2,750	3,903	4	2,690	3,780
5	2,900	3,867	5	2,880	3,729
6	3,050	3,800	6	3,000	3,686
7	3,250	3,734	7	3,140	3,627
8	3,490	3,639	8	3,450	3,522
9	3,660	3,571	9	3,620	3,426

TABELLE A8 Spektralphotometrische Titration Am(III)/HAHIBS

Ionenstärke: 1,000 (Na, HClO<sub>4</sub>) Am(III): 0,002388 m  
 Vergleichslösung: 0,1m HClO<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub> HAHIBS : 0,1  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub> 5032 Å	E <sub>2</sub> 5043 Å	E <sub>3</sub> 5055 Å	E <sub>4</sub> 5068 Å
1	1,837	0,710	0,660	0,498	0,388
2	2,097	0,640	0,692	0,540	0,418
3	2,475	0,512	0,712	0,598	0,458
4	3,047	0,340	0,668	0,772	0,535
5	3,376	0,250	0,590	0,740	0,595
6	3,765	0,208	0,515	0,752	0,648
7	4,215	0,185	0,470	0,760	0,698
8	4,835	0,155	0,425	0,748	0,731
9	5,356	0,152	0,410	0,740	0,734
10	5,948	0,148	0,404	0,735	0,740

TABELLE A9 System Am(III)/  
HAHIBS/DOWEX50-X12

TABELLE A10 System Cm(III)/  
HAHIBS/DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: 0,02m HAHIBS  
 $\mu=0,5$  (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

Wäßrige Phase: 0,02m HAHIBS  
 $\mu=0,5$  (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)

Ansatz: 20 ml wäßrige Phase  
 50 mg Harz

Ansatz: 20 ml wäßrige Phase  
 50 mg Harz

$$Q_0 = 1,086 \cdot 10^4$$

$$Q_0 = 8,862 \cdot 10^3$$

Temperatur: 25,0±0,2°C

Temperatur: 25,0±0,2°C

No.	pCH	lg Q	No.	pCH	lg Q
1	2,200	3,950	1	2,230	3,884
2	2,330	3,914	2	2,400	3,849
3	2,460	3,870	3	2,750	3,751
4	2,630	3,809	4	2,870	3,688
5	2,750	3,763	5	3,030	3,577
6	2,900	3,687	6	3,200	3,488
7	3,050	3,603	7	3,310	3,398
8	3,200	3,521	8	3,470	3,287
9	3,400	3,405	9	3,626	3,186
10	3,550	3,292			

TABELLE A11 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>3</sub>ZITH

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO<sub>4</sub>) Am(III) : 0,001565 m  
 Vergleichslösung: 0,1m HClO<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub> H<sub>3</sub>ZITH : 0,050 m  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>
		5032 Å	5046 Å	5059 Å	5093 Å
1	1,023	0,536	0,375	0,282	0,110
2	1,673	0,450	0,455	0,320	0,125
3	2,208	0,296	0,535	0,420	0,170
4	2,875	0,200	0,482	0,540	0,227
5	3,559	0,110	0,385	0,675	0,262
6	4,218	0,090	0,325	0,690	0,273
7	4,867	0,086	0,320	0,695	0,288
8	5,429	0,082	0,315	0,690	0,295
9	6,193	0,078	0,305	0,685	0,318
10	7,061	0,070	0,270	0,602	0,350
11	7,377	0,066	0,225	0,502	0,414
12	7,720	0,045	0,168	0,315	0,555
13	8,123	0,030	0,099	0,220	0,620
14	8,975	0,020	0,040	0,092	0,735
15	9,615	0,020	0,038	0,090	0,745
16	10,265	0,020	0,035	0,088	0,760
17	11,134	0,020	0,032	0,085	0,764

TABELLE A12 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>3</sub>ZITH

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO <sub>4</sub> )		Am(III): 0,002080 m			
Vergleichslösung: 0,1m HClO <sub>4</sub> +0,9m NaClO <sub>4</sub>		H <sub>3</sub> ZITH : 0,0025 m			
Temperatur: 25,0±0,2°C		Küvetten: 1 cm			
No.	pCH	E <sub>1</sub> 5032 Å	E <sub>2</sub> 5046 Å	E <sub>3</sub> 5059 Å	E <sub>4</sub> 5093 Å
1	1,585	0,716	0,482	0,370	0,128
2	2,184	0,665	0,532	0,390	0,141
3	3,048	0,438	0,695	0,495	0,200
4	3,805	0,282	0,705	0,610	0,251
5	4,395	0,215	0,640	0,708	0,300
6	5,314	0,180	0,565	0,752	0,320
7	6,1126	0,128	0,415	0,668	0,388
8	6,737	0,078	0,243	0,450	0,578
9	7,061	0,048	0,142	0,295	0,669
10	7,373	0,048	0,095	0,200	0,749

TABELLE A13 System Am(III) / H<sub>3</sub>ZITH/DOWEX50-X12

TABELLE A14 System Cm(III) H<sub>3</sub>ZITH/DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: 0,002m H<sub>3</sub>ZITH  
 $\mu=0,1$  (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)  
 Ansatz: 20 ml wäßrige Phase  
 20 mg Harz  
 $Q_0 = 8,100 \cdot 10^5$   
 Temperatur: 25,0±0,2°C

Wäßrige Phase: 0,002m H<sub>3</sub>ZITH  
 $\mu=0,1$  (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)  
 Ansatz: 20 ml wäßrige Phase  
 20 mg Harz  
 $Q_0 = 6,420 \cdot 10^5$   
 Temperatur: 25,0±0,2°C

No.	pCH	lg Q	No.	pCH	lg Q
1	2,150	5,851	1	2,250	5,622
2	2,325	5,677	2	2,360	5,506
3	2,470	5,503	3	2,500	5,314
4	2,625	5,295	4	2,680	5,060
5	2,780	5,162	5	2,830	4,902
6	2,930	4,940	6	2,940	4,742
7	3,130	4,665	7	3,070	4,543
8	3,330	4,384	8	3,250	4,364

TABELLE A15 System Am(III)/  
H<sub>3</sub>ZITH/DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: 0,01m H<sub>3</sub>ZITH  
μ=1,0 (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)  
Ansatz: 25 ml wäßrige Phase  
50 mg Harz  
Q<sub>0</sub> = 2,262 · 10<sup>3</sup>  
Temperatur: 25,0±0,2°C

TABELLE A16 System Ce(III)/  
H<sub>3</sub>ZITH/DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: 0,002m H<sub>3</sub>ZITH  
μ=0,1 (NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)  
Ansatz: 25 ml wäßrige Phase  
20 mg Harz  
Q<sub>0</sub> = 8,829 · 10<sup>5</sup>  
Temperatur: 25,0±0,2°C

No.	pCH	lg Q	No.	pCH	lg Q
1	2,320	2,969	1	2,390	5,981
2	2,450	2,855	2	2,545	5,900
3	2,600	2,647	3	2,670	5,801
4	2,780	2,473	4	2,885	5,654
5	2,940	2,162	5	3,000	5,394
6	3,060	1,929	6	3,120	5,220
7	3,190	1,745	7	3,350	4,898
8	3,320	1,372	8	3,500	4,590
			9	3,670	4,400

TABELLE A17 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>3</sub>PTE

Ionenstärke: 1,0 (Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub>)  
Am(III): 0,001980 m  
Vergleichslösung: 0,1m HClO<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub>  
H<sub>3</sub>PTE : 0,050 m  
Temperatur: 25,0±0,2°C  
Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub> 5032 Å	E <sub>2</sub> 5046 Å	E <sub>3</sub> 5062 Å
1	0,891	0,690	0,443	0,337
2	1,161	0,683	0,451	0,338
3	1,616	0,642	0,466	0,339
4	1,903	0,598	0,485	0,377
5	2,106	0,576	0,495	0,391
6	3,059	0,478	0,583	0,424
7	3,363	0,462	0,585	0,439
8	3,548	0,438	0,595	0,443
9	3,962	0,374	0,589	0,457
10	4,409	0,308	0,569	0,496

TABELLE A18 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>2</sub>IDE

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO<sub>4</sub>) Am(III): 0,001455 m  
 Vergleichslösung: 0,1m HClO<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>IDE : 0,010 m  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub> 5032 Å	E <sub>2</sub> 5054 Å	E <sub>3</sub> 5072 Å
1	2,312	0,635	0,312	0,212
2	2,518	0,544	0,312	0,215
3	2,784	0,538	0,309	0,212
4	3,100	0,503	0,318	0,220
5	3,472	0,492	0,322	0,222
6	3,965	0,482	0,334	0,230
7	4,840	0,342	0,444	0,340
8	5,122	0,264	0,468	0,342
9	5,579	0,158	0,412	0,696
10	6,028	0,110	0,302	0,565

TABELLE A19 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>3</sub>NHADTE

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO<sub>4</sub>) Am(III): 0,001880 m  
 Vergleichslösung: 0,1m HClO<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub> H<sub>3</sub>NHADTE: 0,005 m  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub> 5032 Å	E <sub>2</sub> 5066 Å	E <sub>3</sub> 5080 Å
1	0,893	0,658	0,286	0,171
2	1,129	0,656	0,301	0,174
3	1,297	0,645	0,315	0,189
4	1,424	0,610	0,355	0,213
5	1,601	0,508	0,466	0,277
6	1,643	0,480	0,488	0,291
7	1,811	0,316	0,672	0,395
8	2,131	0,124	0,881	0,509
9	2,333	0,088	0,932	0,535
10	2,510	0,071	0,947	0,548
11	2,704	0,065	0,957	0,558
12	3,226	0,063	0,980	0,563
13	3,571	0,065	0,972	0,567
14	4,489	0,065	0,957	0,580
15	5,888	0,065	0,616	0,829
16	7,000	0,065	0,492	0,915

TABELLE A20 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>4</sub>ADTE

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO<sub>4</sub>) Am(III): 0,001613 m  
 Vergleichslösung: 0,1m HClO<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub> H<sub>4</sub>ADTE : 0,002292 m  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub> 5032 Å	E <sub>2</sub> 5066 Å	E <sub>3</sub> 5073 Å
1	1,662	0,326	0,506	0,368
2	1,856	0,182	0,638	0,470
3	2,307	0,072	0,815	0,595
4	2,589	0,055	0,856	0,620
5	2,934	0,050	0,862	0,628
6	3,530	0,052	0,885	0,632
7	4,015	0,055	0,888	0,638
8	4,424	0,053	0,892	0,638
9	4,839	0,053	0,902	0,640
10	5,419	0,053	0,902	0,645

TABELLE A21 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>4</sub>ADTE

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO<sub>4</sub>) Am(III): 0,001450 m  
 Vergleichslösung: 0,1m HClO<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub> H<sub>4</sub>ADTE : 0,12740 m  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub> 5032 Å	E <sub>2</sub> 5073 Å	E <sub>3</sub> 5081 Å
1	3,030	0,805	0,570	0,364
2	3,345	0,805	0,605	0,406
3	4,085	0,720	0,605	0,488
4	4,634	0,582	0,618	0,630
5	5,165	0,442	0,630	0,768
6	5,507	0,360	0,635	0,842
7	5,941	0,332	0,634	0,899
8	6,454	0,305	0,640	0,916
9	7,245	0,275	0,600	0,915

TABELLE A22 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>4</sub>ADTP

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO <sub>4</sub> )					Am(III): 0,001966 m				
Vergleichslösung: 0,1m HClO <sub>4</sub> +0,9m NaClO <sub>4</sub>					H <sub>4</sub> ADTP : 0,1 m				
Temperatur: 25,0±0,2°C					Küvetten: 1 cm				
No.	pCH	E <sub>1</sub> 5032 Å	E <sub>2</sub> 5054 Å	E <sub>3</sub> 5086 Å					
1	0,896	0,696	0,380	0,145					
2	0,981	0,683	0,380	0,147					
3	1,176	0,675	0,380	0,150					
4	1,733	0,663	0,380	0,153					
5	2,283	0,620	0,390	0,160					
6	3,060	0,448	0,450	0,205					
7	3,441	0,349	0,490	0,234					
8	3,897	0,278	0,510	0,247					
9	4,472	0,232	0,530	0,259					
10	5,552	0,216	0,536	0,270					
11	6,120	0,214	0,535	0,270					

Tabelle A23 System Am(III)/H<sub>4</sub>ADTE/HGLY/DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: Ligand, mit NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> auf μ=0,5 eingestellt

Ansatz: 20,0 ml wäßrige Phase + 50 mg Harz

Q<sub>0</sub> = 10 820

No.	0,02 m HGLY		0,00004 m H <sub>4</sub> ADTE		0,02m HGLY+0,00004m H <sub>4</sub> ADTE	
	pCH	lg Q	pCH	lg Q	pCH	lg Q
1	2,25	4,010	2,23	3,244	2,20	3,211
2	2,40	3,909	2,37	2,967	2,30	3,010
3	2,52	3,826	2,50	2,725	2,495	2,628
4	2,69	3,724	2,66	2,473	2,64	2,116
5	2,87	3,602	2,81	2,183	2,795	2,174
6	2,99	3,545	2,97	1,867	2,95	1,846
7	3,09	3,475	3,15	1,584	3,07	1,536
8	3,23	3,402	3,26	1,253	3,22	1,188
9	3,42	3,296	3,380	1,096	3,35	1,047
10	3,61	3,155				

TABELLE A24 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>4</sub>ADTE+HGLY

Ionenstärke: 1,0 (Na,HC10<sub>4</sub>) Am(III): 0,002410 m  
 Vergleichslösung: 0,1m HC10<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub> H<sub>4</sub>ADTE : 0,006 m  
 HGLY : 0,100 m  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub> 5066 Å	E <sub>2</sub> 5073 Å
1	2,264	1,280	1,000
2	2,552	1,274	1,025
3	2,939	1,239	1,085
4	3,308	1,200	1,155
5	3,788	1,155	1,155
6	4,191	1,145	1,265
7	4,956	1,135	1,275

TABELLE A25 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>4</sub>ADTE+HMILCH

Ionenstärke: 1,0 (Na,HC10<sub>4</sub>) Am(III): 0,001837  
 Vergleichslösung: 0,1m HC10<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub> H<sub>4</sub>ADTE : 0,006 m  
 HMILCH : 0,100 m  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub> 5066 Å	E <sub>2</sub> 5073 Å
1	2,358	0,970	0,743
2	2,610	0,965	0,750
3	2,971	0,942	0,770
4	3,206	0,920	0,785
5	3,446	0,900	0,810
6	4,045	0,856	0,860
7	4,406	0,840	0,875
8	4,817	0,830	0,865

TABELLE A26 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>4</sub>ADTA+HAHIBS

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO<sub>4</sub>) Am(III): 0,001874 m  
 Vergleichslösung: 0,1m HClO<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub> H<sub>4</sub>ADTA : 0,00600 m  
 HAHIBS : 0,100 m  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub> 5066 Å	E <sub>2</sub> 5073 Å
1	2,485	1,000	0,780
2	2,653	1,000	0,790
3	2,889	0,992	0,810
4	3,193	0,982	0,832
5	3,664	0,970	0,895
6	3,942	0,955	0,915
7	4,372	0,950	0,935
8	4,472	0,940	0,945
9	5,281	0,935	0,955

TABELLE A27 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>4</sub>ADTE+H<sub>3</sub>ZITH

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO<sub>4</sub>) Am(III): 0,0020020 m  
 Vergleichslösung: 0,1m HClO<sub>4</sub>+0,9m NaClO<sub>4</sub> H<sub>4</sub>ADTE : 0,006 m  
 H<sub>3</sub>ZITH : 0,050 m  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub> 5066 Å	E <sub>2</sub> 5081 Å
1	2,137	1,095	0,635
2	2,481	1,038	0,765
3	3,002	0,794	1,110
4	3,514	0,585	1,467
5	3,741	0,565	1,558
6	3,993	0,545	1,674
7	4,329	0,530	1,730
8	4,631	0,550	1,795

TABELLE A28 Spektralphotometrische Titration Am(III)/H<sub>3</sub>NHADTE+H<sub>3</sub>ZITH

Ionenstärke: 1,0 (Na, HClO<sub>4</sub>) Am(III): 0,001880 m  
 Vergleichslösung: 0,1m HClO<sub>4</sub>+0,9 m NaClO<sub>4</sub> H<sub>3</sub>NHADTE: 0,02 m  
 H<sub>3</sub>ZITH : 0,02 m  
 Temperatur: 25,0±0,2°C Küvetten: 1 cm

No.	pCH	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
		5066 Å	5080 Å
1	2,039	0,940	0,573
2	2,375	0,907	0,620
3	2,721	0,848	0,716
4	3,117	0,677	0,871
5	3,715	0,488	1,018
6	4,060	0,488	1,048
7	4,590	0,416	1,092
8	5,012	0,404	1,052
9	5,466	0,407	1,067
10	6,039	0,406	1,100
11	6,544	0,403	1,102

TABELLE A29 System Am(III)/H<sub>3</sub>NTE/HGLY/DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: Ligand mit NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> auf μ=0,5 eingestellt  
 Ansatz: 20,0 ml wäßrige Phase + 50 mg Harz  
 Q<sub>0</sub> = 10 820

No.	0,02 m HGLY		0,002m H <sub>3</sub> NTE		0,02m HGLY+0,002m H <sub>3</sub> NTE	
	pCH	lg Q	pCH	lg Q	pCH	lg Q
1	2,25	4,010	2,20	3,108	2,19	2,951
2	2,40	3,909	2,36	2,956	2,36	2,798
3	2,52	3,826	2,52	2,817	2,54	2,630
4	2,69	3,724	2,69	2,620	2,70	2,436
5	2,87	3,602	2,88	2,451	2,86	2,281
6	2,99	3,545	3,10	2,247	3,10	2,015
7	3,09	3,475	3,29	2,031	3,31	1,800
8	3,23	3,402	3,53	1,802	3,50	1,596
9	3,42	3,296	3,78	1,546	3,70	1,382
10	3,61	3,155				

TABELLE A30 System Am(III)/H<sub>4</sub>ADTE/HAHIBS/DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: Ligand mit NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> auf  $\mu=0,5$  eingestellt

Ansatz: 20,0 ml wäßrige Phase + 50 mg Harz

Q<sub>0</sub> = 10 820

No.	0,02m HAHIBS		0,00004m H <sub>4</sub> ADTE		0,02m HAHIBS+0,00004m H <sub>4</sub> ADTE	
	pCH	lg Q	pCH	lg Q	pCH	lg Q
1	2,21	3,950	2,23	3,244	2,21	2,972
2	2,33	3,914	2,37	2,967	2,35	2,701
3	2,46	3,870	2,50	2,725	2,51	2,464
4	2,63	3,809	2,66	2,473	2,64	2,132
5	2,75	3,763	2,81	2,183	2,83	1,702
6	2,90	3,683	2,97	1,867	2,90	1,616
7	3,05	3,603	3,15	1,584	3,06	1,443
8	3,20	3,521	3,26	1,253	3,12	1,239
9	3,40	3,405	3,380	1,096	3,23	1,034
10	3,55	3,292				

TABELLE A31 System Am(III)/H<sub>4</sub>ADTE/HMILCH/DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: Ligand mit NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> auf  $\mu=0,5$  eingestellt

Ansatz: 20,0 ml wäßrige Phase + 50 mg Harz

Q<sub>0</sub> = 10 820

No.	0,02m HMILCH		0,00004m H <sub>4</sub> ADTE		0,02m HMILCH+0,00004m H <sub>4</sub> ADTE	
	pCH	lg Q	pCH	lg Q	pCH	lg Q
1	2,13	4,016	2,23	3,244	2,50	2,812
2	2,29	4,022	2,37	2,967	2,37	2,563
3	2,44	3,911	2,50	2,725	2,52	2,303
4	2,61	3,948	2,66	2,473	2,72	1,884
5	2,75	3,903	2,81	2,183	2,80	1,759
6	2,90	3,867	2,97	1,867	2,95	1,477
7	3,05	3,800	3,15	1,584	3,05	1,384
8	3,25	3,734	3,26	1,253	3,26	1,250
9	3,49	3,639	3,380	1,096		
10	3,66	3,051				

TABELLE A32 System Cm(III)/H<sub>4</sub>ADTE/HMILCH/DOWEX50-X12

Wäßrige Phase: Ligand mit NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> auf  $\mu=0,5$  eingestellt

Ansatz: 20,0 ml wäßrige Phase + 50 mg Harz

Q<sub>0</sub> = 8 862

No.	0,02m HMILCH		0,00004m H <sub>4</sub> ADTE		0,02m HMILCH+0,00004m H <sub>4</sub> ADTE	
	pCH	lg Q	pCH	lg Q	pCH	lg Q
1	2,22	3,888	2,20	3,140	2,20	2,956
2	2,34	3,858	2,29	2,931	2,34	2,670
3	2,48	3,829	2,45	2,593	2,47	2,389
4	2,69	3,780	2,58	2,368	2,64	2,065
5	2,88	3,728	2,70	2,128	2,80	1,784
6	3,00	3,686	2,88	1,717	2,96	1,357
7	3,14	3,627	3,09	1,285		
8	3,45	3,522				
9	3,62	3,426				

6. Literatur

- 63TOL L.C. Thompson, L.A. Looras J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 89 (1963)
- 61SOM W.D. Schaab, D.L. McMasters J. Am. Chem. Soc. 83, 4699 (1961)
- 61INM B.J. Intorre, A.E. Martell J. Am. Chem. Soc. 83, 3618 (1961)
- 67CAMA J.H. Carey, A.E. Martell J. Am. Chem. Soc. 89, 2859 (1967)
- 70EB1 S.H. Eberle KFK-1286 (1970)
- 65HOLL J.L. Hoard, B. Lee, J. Am. Chem. Soc. 87, 1612 (1965)  
M.D. Lind
- 70EB S.H. Eberle KFK-1136 (1970)
- 64RAMA K.S. Rajan, A.E. Martell Inorg. Chem. 4, 462 (1964)
- 70STO H. Stöber priv. Mitteilung (1970)
- 68EBS S.H. Eberle, J.H. Schaefer Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 283 (1968)
- 48FRO S. Fronanis Dissertation Lund (1948)
- 61DELE V.B. Dedov, I.A. Lebedev Radiokhimiya 3, 701 (1961)
- 54DAM C.W. Davies, C.B. Monk Trans. Faraday Soc. (1954), 550
- 64STCO "Stability Constants" (1964), S. 471
- 62MOKG A.I. Moskvin, G.V. Khalturin Radiokhimiya 4, 162 (1962)  
A.D. Gelman
- 66MA G. Marcu Stud. Univ. Babes-Bolyai Ser. Chem. 11, 15 (1966)
- 70BAY I. Bayat Dissertation Karlsruhe (1970)
- 67AND G. Anderegg Helv. Chim. Acta 50, 2333 (1967)
- 60SAS J. Schubert, G. Anderegg Helv. Chim. Acta 43, 410 (1960)  
G. Schwarzenbach
- 54VIK R.C. Vikery J. Am. Chem. Soc. 76, 385 (1954)
- 63GHW J.H. Grimes, A.J. Huggard, J. Inorg. Chem. 25, 1225 (1963)  
S.P. Wilford
- 53CCM R.C. Constney, S. Chaberek J. Am. Chem. Soc. 75, 4814 (1953)
- 64RAM K.S. Rajan, A.E. Martell J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 789 (1964)
- 59KRO H. Kroll AEC-Contract 30-1-2096  
Annual Rep. 1959
- 61MOF T. Moeller, R. Ferrus J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 261 (1961)
- 69EBY S.H. Eberle, I. Bayat Inorg. Nucl. Lett. 5, 229 (1969)
- 69BASI R.D. Baybarz, A. DelleSite J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2201 (1969)
- 61HCM L.W. Holm, G.R. Choppin, J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 251 (1961)  
D. Mog

