

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

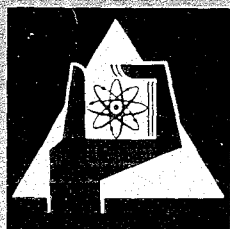
Juli 1969

KFK 837

Institut für Radiochemie

Die Chelatbildung des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums
mit α -Aminokarbonsäuren

U. Wede



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1969

K F K - 837

Institut für Radiochemie

DIE CHELATBILDUNG DES FÜNFWERTIGEN NEPTUNIUMS UND PLUTONIUMS
MIT α -AMINOKARBONSÄUREN

von

Ulrich Wede

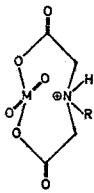
Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

ZUSAMMENFASSUNG

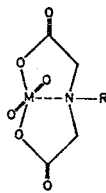
Die Chelatbildung von fünfwertigem Neptunium und Plutonium mit α -Aminokarbonsäuren wurde mit Hilfe der photometrischen Titration und des Kationenaustauschs untersucht.

Glycin bildet ein 1:1- und 1:2-Chelat. Mit zwei- und dreibasigen α -Aminosäuren entstehen Hydrogenkomplexe und 1:1-Chelate und mit drei- und vierbasigen Äthylendiaminessigsäuren Hydrogen- und 1:1-Chelate. Bei pH 10 hydrolysieren die Chelate der mehrbasigen Liganden zu Chelathydroxiden.

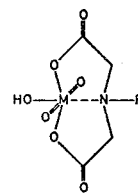
Aufgrund der Zusammensetzungen und der Stabilitätskonstanten ließen sich drei Verbindungstypen ableiten: Achtgliedrige, monocyclische Hydrogenkomplexe, bicyclische, zwei Fünfringe enthaltende Hydrogen- bzw. normale Chelate und Chelathydroxide.



Hydrogenkomplex



Hydrogenchelate,
normales Chelat



Chelathydroxid

Das Metallion MO_2^+ ist in allen bearbeiteten Verbindungen maximal vierbindig. Liganden mit vier und mehr Koordinationen haben höchstens drei Bindungen zum Zentralatom. Diese Beschränkung beruht auf dem geometrischen Aufbau des YI -Ions.

Folgende Stabilitätskonstanten wurden bestimmt:

Ligand	Element	$\log \beta_{MHL}$	$\log \beta_{ML}$	$\log \beta_{MLOH}$
Glutarsäure	Np	0.87 ± 0.11	1.43 ± 0.03	
Aminoessigsäure	Np		3.31 ± 0.01	$5.44 \pm 0.07^{\dagger)}$
	Pu		3.05 ± 0.04	
Iminodiessigsäure	Np	1.35 ± 0.52	6.27 ± 0.11	
	Pu		6.18 ± 0.05	
Methyliminodiessigsäure	Np	1.28 ± 0.48	7.37 ± 0.05	
N- β -Hydroxyäthyliminodiessigsäure	Np	1.48 ± 0.37	6.08 ± 0.06	-11.42 ± 0.06
Nitrilotriessigsäure	Np	1.77 ± 0.37	6.80 ± 0.10	-11.46 ± 0.81
	Pu		6.91 ± 0.04	
Nitrilomonopropiondiessigsäure	Np	2.35 ± 0.12	7.00 ± 0.09	-11.57 ± 0.09
Äthylendiamintetraessigsäure	Np	4.80 ± 0.01	7.33 ± 0.06	-11.51 ± 0.08
	Pu	5.30 ± 0.08		
N- β -Hydroxyäthyläthylendiamin-N,N',N'-triessigsäure	Np	4.06 ± 0.01	6.87 ± 0.11	-11.37 ± 0.10
	Pu	4.46 ± 0.04		

$\dagger) \log \beta_{ML_2}$

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. AUFGABENSTELLUNG	1
2. GRUNDLAGEN	2
2.1. Definition des Begriffs Chelat und Komplex	2
2.2. Bisher bekannte Aminopolyessigsäurechelate von Yl-Ionen fünfwertiger Metallionen	
2.3. Eigenschaften von Np(V) und Pu(V)	3
2.4. Eigenschaften der eingesetzten Aminokarbonsäuren	4
2.5. Untersuchungsmethoden und Berechnung der Stabilitätskonstanten	5
2.5.1. Spektralphotometrie	5
2.5.2. Kationenaustausch	8
2.6. Experimentelle Parameter	10
2.6.1. Einfluß der Schichtdicke und des pH auf den Extinktionsmodul von Np(V)	10
2.6.2. Einfluß von Ionenstärke, pH und Kontaktzeit auf das Kationenaustauschgleichgewicht von Np(V) und Pu(V)	11
3. ZUSAMMENSETZUNG DER CHELATE UND STABILITÄTSKONSTANTEN	14
3.1. Chelate der Aminoessigsäure	14
3.1.1. Neptunium	14
3.1.2. Plutonium	15
3.2. Chelate der Iminodiessigsäure, Methyliminodiessigsäure und N- β -Hydroxyäthyl-iminodiessigsäure	16
3.2.1. Neptunium	19
3.2.2. Neptunium und Glutarsäure	19
3.2.3. Plutonium	20
3.3. Chelate der Nitrilotriessigsäure und Nitri-lomonopropiondiessigsäure	21
3.3.1. Neptunium	21
3.3.2. Plutonium	22

3.4.	Chelate der Äthylendiamintetraessigsäure und N-β-Hydroxyäthyl-äthylendiamin-N,N',N'-triessigsäure	22
3.4.1.	Neptunium	22
3.4.2.	Plutonium	26
4.	KONSTITUTION	28
4.1.	Chelate der Aminoessigsäure	28
4.2.	Hydrogenkomplexe der Monoaminopolykarbonsäuren	28
4.3.	Normale Chelate der Aminopolykarbonsäuren und Hydrogenchelate von H ₄ ADTE und H ₃ NHADTE	29
4.3.1.	Normale Chelate	29
4.3.2.	Hydrogenchelate	30
4.4.	Chelathydroxide	31
4.5.	Auswirkung des geometrischen Aufbaus von NpO ₂ und PuO ₂ auf die Chelatbildung und Koordination der Dioxokationen	31
5.	EXPERIMENTELLER TEIL	33
5.1.	Sicherheitsvorkehrungen	33
5.2.	Herstellung von fünfwertigem Neptunium und Plutonium	33
5.2.1.	Fünfwertiges Neptunium	33
5.2.2.	Neptunium-238	33
5.2.3.	Fünfwertiges Plutonium	34
5.3.	Chelatbildner	35
5.4.	Kationenaustauscher	35
5.5.	Puffer	36
5.6.	Photometrische Titration	36
5.7.	Kationenaustausch	36
5.8.	Versuche	37
6.	LITERATURVERZEICHNIS	50

1. AUFGABENSTELLUNG

Über die Chelate fünfwertiger Transurane mit α -Aminokarbonsäuren gibt es in der Literatur nur wenige, zum Teil widersprüchliche Angaben. Es ist zu erwarten, daß der dem CO_2 ähnliche geometrische Aufbau der Yl-Ionen die Art der mit mehrzähligen Liganden entstehenden Verbindungen beeinflußt. Diese mögliche Beeinflussung ist bisher nicht erwähnt worden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Reaktion von Np(V) und Pu(V) mit typischen Vertretern der α -Aminokarbonsäuren zu untersuchen, die Stabilitätskonstanten der entstehenden Koordinationsverbindungen zu bestimmen und Information über ihre Konstitution zu gewinnen. Als Chelatbildner wurden Säuren mit einer bis vier Karboxyl- und einer bzw. zwei Aminogruppen eingesetzt.

2. GRUNDLAGEN

2.1. Definition des Begriffs Chelat und Komplex

Als erstes Chelat wurde 1901 von A. Werner (1) das Kaliumdichloroacetylacetonplatinat beschrieben. Die speziellen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse erkannte 1909 Ley (2), der seine Schlußfolgerungen auf das Verhalten von Kupferglycinat und verwandter Substanzen stützte. Zur Erklärung der ungewöhnlich intensiven Farbe, der großen Beständigkeit und der geringen elektrischen Leitfähigkeit der Verbindung postulierte er eine Bindung der Karboxyl- und der Aminogruppe an das Metallkation. Für den gebildeten Heterocyclus prägten Morgan und Drew (3) den Begriff "Chelat".

In dieser Arbeit soll unter einem "Chelat" die Koordinationsverbindung eines mehrzähligen Liganden verstanden werden, der außer Hauptvalenzen mindestens eine Nebenvalenz betätigt. Koordinationsverbindungen mit ausschließlich Zentralatom-Karboxylgruppenbindungen werden dagegen als "Komplexe" bezeichnet.

2.2. Bisher bekannte Aminopolyessigsäurechelate von Yl-Ionen fünfwertiger Metallionen

Über Chelate der Yl-Ionen MO_2^+ mit Aminopolyessigsäuren ist nur wenig bekannt. 1953 haben Pecsock und Juvet (4) eine Lösung von VO_2^+ und H_4ADTE polarographisch untersucht, ohne jedoch die Ergebnisse deuten zu können. Erst 1957 identifizierten Ringboom et al. (5) auf spektralphotometrischem Wege ein Vanadyl(V)-hydrogenchelate, $(VO_2HADTE)^{2-}$, sowie ein "normales" Vanadyl(V)-chelate, $(VO_2ADTE)^{3-}$, und berechneten ihre Stabilitätskonstanten. Seither sind einige Arbeiten über die Verbindungen von Pa(V), Np(V) und Pu(V) mit H_4ADTE erschienen, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1 Zusammenstellung der veröffentlichten Daten über Äthylendiamintetraacetate von Metall(V)-Dioxokationen

Kation	berechn. Stabilitätskonstanten	Literatur
VO_2^+	$\beta_{\text{ML}} = 1.1 \cdot 10^{18}$ $\beta_{\text{MHL}} = 2.5 \cdot 10^{11}$	(5)
PaO_2^+	$\beta_{\text{ML}} = 1.5 \cdot 10^7$ $\beta_{\text{ML}} = 9.0 \cdot 10^{11}$	(6)
NpO_2^+	-	(7)
NpO_2^+	$\beta_{\text{ML}} = 4.9 \cdot 10^9$ $\beta_{\text{M}_2\text{L}} = 2.3 \cdot 10^{15}$	(8)
NpO_2^+	$\beta_{\text{ML}} = 4.9 \cdot 10^9$	(6,9,10)
PuO_2^+	$\beta_{\text{ML}} = 5.9 \cdot 10^{10}$ $\beta_{\text{ML}} = 2.4 \cdot 10^{10}$	(6,11,12)
PuO_2^+	-	(13)
PuO_2^+	$\beta_{\text{ML}} = 8.0 \cdot 10^{12}$	(14)

2.3. Eigenschaften von Np(V) und Pu(V)

Neptunium(V), die stabilste Wertigkeitsstufe des Neptuniums, läßt sich aus Np(VI) durch Reduktion mit Hydroxylamin herstellen. In Lösung liegt es ausschließlich als einwertiges Yl-Ion, NpO_2^+ , vor, in dem sich die Sauerstoffatome diametral gegenüberstehen. Das gleiche gilt für PuO_2^+ , jedoch ist es weniger beständig, da es unterhalb pH 3 und oberhalb pH 7 schnell disproportioniert und nur in dem pH-Bereich dazwischen stabil bleibt. Pu(V) ist daher bei pH 3,5 aufzubewahren.

Von allen Wertigkeitsstufen der Transurane hat die fünfte die geringste Tendenz zur Komplex- bzw. Chelatbildung; sie ist allerdings nicht so klein, wie man es für ein einwertiges Kation erwarten sollte, sondern liegt in der Größenordnung zweiwertiger Kationen. Man hat diese Erscheinung mit einer Polarisierung der

M-O-Bindung zu erklären versucht, die eine größere positive Ladung am Zentralatom hervorrufen soll.

Lösungen von Np(V) sind grün und besitzen eine scharfe und intensive Absorptionsbande bei 9804 Å. Eine Lösung von Pu(V) ist schwach violett gefärbt und hat bei 5690 Å ein charakteristisches, wenig intensives Absorptionsmaximum.

2.4. Eigenschaften der eingesetzten Aminokarbonsäuren

Die α -Aminokarbonsäuren, deren Anionen zwei und mehr bindungsaktive Zentren besitzen, zeichnen sich durch besonders gute Chelatbildungseigenschaften aus. Neben den Hauptvalenzbindungen der Karboxylgruppen können sie mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms Nebervalenzen betätigen, so daß fünfgliedrige Chelatringe entstehen. Die Diäthylentriaminpentaessigsäure ist eine der stärksten bekannten Chelatbildner überhaupt. Während Ammoniak und die Polyamine nur mit Kationen der Elektronenkonfiguration d^1 bis d^{10} stabile Komplexe bilden, vermögen die Aminopolyessigsäuren auch d^0 -Kationen wie Al, Seltene Erden, Erdalkalimetalle und Aktiniden zu komplexieren (15), wobei in Wasser lösliche Verbindungen entstehen. Die pK-Werte der in dieser Arbeit eingesetzten Säuren sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 pK-Werte der eingesetzten Säuren

Säure	Kurzbez.	pK ₁	pK ₂	Lit.
Glutarsäure	H ₂ GLS	4.14	5.01	(16)
Aminoessigsäure	HAES	2.43	9.62	(17)
Iminodiessigsäure	H ₂ IDE	2.50	9.40	(18)
Methyliminodiessigsäure	H ₂ MIDE	2.33	9.63	(19)
N- β -Hydroxyäthyl-imino-diessigsäure	H ₂ NHIDE	2.20	8.72	(18)

Säure	Kurzbez.	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	Lit.
Nitrilotriessigsäure	H ₃ NTE	1.68	2.67	9.50		(20)
Nitrilomonopropiondi- essigsäure	H ₃ NPDE	2.21	3.96	9.60		(20)
Äthylendiamintetra- essigsäure	H ₄ ÄDTE	2.00	2.67	6.16	10.27	(21)
N-β-Hydroxyäthyl- äthylendiamin-N,N',N'- triessigsäure	H ₃ NHÄDTE	2.39	5.37	9.93		(22)

2.5. Untersuchungsmethoden und Berechnung der Stabilitätskonstanten

Zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten kennt man zahlreiche Methoden, von denen die Potentiometrie, die Spektralphotometrie, der Ionenaustausch, die Polarographie und die Messung von Redoxpotentialen die wichtigsten sind. Zwei von diesen Methoden, die Spektralphotometrie und der Ionenaustausch, sind für Transurane besonders gut geeignet und wurden in der vorliegenden Arbeit angewandt.

2.5.1. Spektralphotometrie

Die optische Methode ist anwendbar, wenn das freie Metallkation und der Metallkomplex verschiedene Absorptionsspektren aufweisen. Man nimmt die Absorptionsspektren einer Lösung des Metallions und des Chelatbildners bei verschieden starker Komplexbildung, die durch Einstellen des pH-Werts gesteuert wird, auf. Aus der Extinktion der Metallabsorptionsbande läßt sich mit Hilfe des Beer'schen Gesetzes $E = \epsilon c \cdot d$ die Metallkonzentration berechnen. Bei vollständiger Komplexbildung kann man aus den gemessenen Extinktionen die Extinktionsmoduln des Chelats ϵ_{Ch} berechnen. Be-

einflussen sich die Absorptionsbanden von Kation und Chelat nicht oder nur vernachlässigbar wenig, so läßt sich ϵ_{Ch} auch dann berechnen, wenn vollständige Chelatbildung nicht zu erreichen ist.

Liegen die Absorptionsbanden dagegen nahe beisammen, so daß sie sich gegenseitig überlappen und bildet sich ein Komplex nur unvollständig, sei es wegen zu geringer Chelatbildnerkonzentration oder dadurch, daß eine weitere Verbindung gleichzeitig gebildet wird, so kann man β auf diesem einfachen Wege nicht erhalten. Man arbeitet dann entweder mit einem graphischen Extrapolationsverfahren oder wendet das Gauss'sche Prinzip der kleinsten Fehlerquadratsumme an. Dieses erlaubt bei linearen Beziehungen die direkte Berechnung der unbekannt Parameter, hier der Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln. Bei nicht linearen Beziehungen - wie dem Zusammenhang zwischen Extinktion und Stabilitätskonstanten - sind mehrere Iterationsschritte des Gauss'schen Verfahrens notwendig. Da diese Rechnung sehr viel Zeit erfordert - z.B. dauert die Berechnung einer Konstante mit Papier und Bleistift etwa einen Monat - wurde die Ausrechnung auf einem IBM-Rechenautomaten durchgeführt. Zusammen mit den Stabilitätskonstanten erhält man ein Extinktions/pH-Diagramm, mit der theoretischen Extinktionskurve und den experimentell gefundenen Werten. Diese dürfen für ein richtig vorgegebenes Reaktionsschema nur statistisch voneinander abweichen. Unterscheiden sie sich systematisch, so ist ein anderes vorzugeben und es durch erneute Rechnung zu überprüfen. Auf diese Art gelingt es, aufgrund der Bedingung ausschließlich statistischer Fehlerverteilung den richtigen Reaktionsablauf herauszufinden.

In dieser Arbeit wurden die Stabilitätskonstanten der Np(V)-Verbindungen aus den Veränderungen der 9804 Å-Bande bestimmt und nach dem Gauss'schen Verfahren, das die genauesten Ergebnisse liefert, auf einem Automaten gerechnet. Pu(V) hat keine zur Untersuchung der Komplexbildung geeignete Absorptionsbande.

In den untersuchten Systemen kommen folgende Verbindungstypen vor: Hydrogenchelate, normales Chelat, 1:2-Chelat und Chelathydroxid. Für diese wird die Beziehung Extinktion $E = f(pH)$ abgeleitet.

Es gelten die Stabilitätskonstanten:

$$\beta_{\text{MHL}} = \frac{\text{MHL}}{\text{M} \cdot \text{HL}} \quad (\text{Hydrogenchelate})$$

$$\beta_{\text{ML}} = \frac{\text{ML}}{\text{M} \cdot \text{L}} \quad (\text{normales Chelat})$$

$$\beta_{\text{ML}} = \frac{\text{ML}}{\text{M} \cdot \text{L}} \quad (1:1\text{-Chelat})$$

$$\beta_{\text{MLOH}} = \frac{\text{MLOH} \cdot \text{H}}{\text{ML}} \quad (\text{Chelathydroxid})$$

Die Summe allen in Lösung befindlichen Metalls beträgt:

$$M_{\text{g.}} = \text{M} + \text{MHL} + \text{ML} + \text{ML}_2 + \text{MLOH}$$

Durch Einsetzen der Gleichgewichtsbeziehungen und Ausklammern von M erhält man:

$$\frac{M}{M_{\text{g.}}} = \frac{1}{1 + \beta_{\text{MHL}} \cdot \text{HL} + \beta_{\text{ML}} \cdot \text{L} + \beta_{\text{ML}_2} \cdot \text{L}^2 + \beta_{\text{MLOH}} \cdot \text{L} \cdot \beta_{\text{ML}} / \text{H}}$$

Die Extinktion einer beliebigen Wellenlänge setzt sich zusammen aus:

$$E = \text{M} \cdot \epsilon_{\text{M}} + \text{MHL} \cdot \epsilon_{\text{MHL}} + \text{ML} \cdot \epsilon_{\text{ML}} + \text{ML}_2 \cdot \epsilon_{\text{ML}_2} + \text{MLOH} \cdot \epsilon_{\text{MLOH}}$$

Durch Einsetzen der Gleichgewichtsbeziehungen erhält man:

$$E = \text{M} \cdot \epsilon_{\text{M}} + \text{M} \cdot \beta_{\text{MHL}} \cdot \text{HL} \cdot \epsilon_{\text{MHL}} + \text{M} \cdot \beta_{\text{ML}} \cdot \text{L} \cdot \epsilon_{\text{ML}} + \text{M} \cdot \beta_{\text{ML}_2} \cdot \text{L}^2 \cdot \epsilon_{\text{ML}_2} + \epsilon_{\text{MLOH}} \cdot \beta_{\text{ML}} \cdot \beta_{\text{MLOH}} \cdot \text{L} / \text{H}$$

$$\frac{E}{M} = \epsilon_{\text{M}} + \beta_{\text{MHL}} \cdot \text{HL} \cdot \epsilon_{\text{MHL}} + \beta_{\text{ML}} \cdot \text{L} \cdot \epsilon_{\text{ML}} + \beta_{\text{ML}_2} \cdot \text{L}^2 \cdot \epsilon_{\text{ML}_2} + \epsilon_{\text{MLOH}} \cdot \beta_{\text{ML}} \cdot \beta_{\text{MLOH}} \cdot \text{L} / \text{H}$$

Die Kombination der beiden Gleichungen ergibt:

$$\frac{E}{M_g} = \frac{\epsilon_M + \beta_{MHL} \cdot HL \cdot \epsilon_{MHL} + \beta_{ML} \cdot L \cdot \epsilon_{ML} + \beta_{ML_2} \cdot L^2 \cdot \epsilon_{ML_2} + \beta_{MLOH} \cdot L \cdot \epsilon_{MLOH} \cdot \beta_{ML}}{1 + \beta_{MHL} \cdot HL + \beta_{ML} \cdot L + \beta_{ML_2} \cdot L^2 + \beta_{MLOH} \cdot L \cdot \beta_{ML} / H}$$

In diese Formel wurden die durch Messung erhaltenen Größen, Extinktion E, Gesamtmetall M_g , Wasserstoffionenkonzentration H, Ligandkonzentration L und der Extinktionsmodul des Metalls ϵ_M (23, 24) eingesetzt und die Stabilitätskonstanten und die Extinktionsmoduln der verschiedenen Chelate ϵ_X berechnet. Treten nicht alle Chelatsorten auf, so gilt die Gleichung unter Weglassen der die betreffende Konstante enthaltenden Glieder. Die Anionenkonzentration L ist durch den pH-Wert bestimmt. Man berechnet sie nach der Formel

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

worin K_i die Dissoziationskonstanten (16-22) sind und $H_n L_o$ die Einwaagekonzentration des Liganden ist.

2.5.2. Kationenaustausch

Die Kationenaustauschmethode beruht darauf, daß sich ein Verteilungsgleichgewicht des Metalls zwischen dem Ionenaustauscher und der wäßrigen Phase einstellt. Bei Abwesenheit von Chelatbildner ist der Verteilungskoeffizient q_o des Metalls in einem begrenzten pH-Bereich konstant. Bei Gegenwart von Ligand entstehen nicht absorbierbare Chelate und der Verteilungsquotient q wird kleiner als das für das nichtkomplexe Kation gültige q_o . Bei bekannter Anionenkonzentration kann man aus dem Verteilungsquotienten bei Anwesenheit von Ligand die Stabilitätskonstante berechnen.

Man bestimmt q dadurch, daß man ein radioaktives Metall verwendet

oder einen Radioindikator zusetzt und die Metallkonzentration beider Phasen durch Radioaktivitätsmessung eines Aliquots der wäßrigen Phase vor und nach dem Kontakt mit dem Harz mißt. Die Formel zur Berechnung von q aus diesen Messungen lautet:

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

A = Aktivität des Metalls
 V_w = Volumen der wäßrigen Phase
 m_H = Gewicht des Harzes

Zur Auswertung der Meßergebnisse wurde ein Rechenprogramm verwendet, das nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen die Stabilitätskonstanten und die q_0 berechnete. In dieser Arbeit wurden die Konstanten der Pu(V)-Verbindungen und eines Np(V)-Chelats mit Hilfe der Ionenaustauschmethode bestimmt. Chelathydroxide konnten nach der Kationenaustauschmethode nicht untersucht werden.

In den untersuchten Systemen kommen die Verbindungstypen Hydrogenchelat und normales Chelat vor. Für diese wird die Beziehung Verteilungskoeffizient $q = f(\text{pH})$ abgeleitet. Es gelten die in Abschnitt 2.5.1. genannten Definitionen der Gleichgewichtskonstanten.

Der Verteilungskoeffizient bei Abwesenheit von Chelatbildner beträgt:

$$q_0 = \frac{M_H \cdot V_w}{M_w \cdot m_H}$$

Bei Anwesenheit von Chelatbildner beträgt q :

$$q = \frac{M_H \cdot V_w}{ML_{i,w} \cdot m_H} = \frac{M_H \cdot V_w}{M_w + MHL_w + ML_w} \cdot \frac{V_w}{m_H}$$

Durch Division von q durch q_0 erhält man:

$$\frac{q}{q_0} = \frac{\frac{M_H \cdot V_w}{M_w + MHL_w + ML_w} \cdot \frac{V_w}{m_H}}{\frac{M_H \cdot V_w}{M_w \cdot m_H}}$$

$$\frac{q}{q_0} = \frac{M_w}{M_w + MHL_w + ML_w}$$

Einsetzen der Gleichgewichtsbeziehungen ergibt:

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1}{1 + \beta_{MHL} \cdot HL \cdot \beta_{ML} \cdot L}$$

Für die einfache Dissoziation eines Chelatbildners gilt:

$$K_n = \frac{H \cdot L^{n-1}}{HL} \quad HL = \frac{H}{K_n} \cdot L$$

Einsetzen von HL ergibt die Endgleichung:

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1}{1 + \beta_{MHL} \cdot \frac{H}{K_n} \cdot L + \beta_{ML} \cdot L}$$

Die Anionenkonzentration ist durch den pH-Wert bestimmt. Man berechnet sie nach der in Abschnitt 2.5.1. beschriebenen Formel.

2.6. Experimentelle Parameter

2.6.1. Einfluß der Schichtdicke und des pH auf den Extinktionsmodul von Np(V)

Zur Bestimmung konzentrationsabhängiger Stabilitätskonstanten und wegen der geringen Löslichkeit der H₄ÄDTE wurde in 1 cm- und 5 cm-Küvetten photometriert, so daß der Extinktionsmodul für 5 cm Schichtdicke zu bestimmen war. Die Messungen ergaben $\epsilon = 375$ (Tab. 3).

Tabelle 3 9804 Å-Extinktionsmodul von Np(V) bei verschiedenen Schichtdicken (NpO₂ClO₄ in HClO₄, $\mu = 0,1$, T = 25°C, Vergleichslösung 0,1 m NaClO₄)

Schichtdicke	Extinktion (9804 Å)	Np(V) Mol/l	ϵ
1 cm	0.197	$5.03 \cdot 10^{-4}$	392.0
2 cm	0.391	$5.03 \cdot 10^{-4}$	389.1
5 cm	0.942	$5.03 \cdot 10^{-4}$	374.9

Alle Meßproben einer photometrischen Titration mit den nacheinander auftretenden Säurekonzentrationen pH 2 bis pH 12 wurden gegen die gleiche Vergleichslösung spektroskopiert, so daß eine mögliche Beeinflussung der Extinktion durch die differierenden pH-Werte von Meß- und Vergleichslösung berücksichtigt werden mußte. Die Spektren einer Lösung von Np(V) und H₄ÄDTE der Säurekonzentration pH 9,2, die gegen eine 0,1 n NaClO₄-Lösung der pH-Werte 2,0, 6,5 und 9,2 aufgenommen wurden, zeigten die gleiche Extinktion. Eine Beeinflussung der Extinktion durch den pH-Wert der Vergleichslösung findet nicht statt. Ionenstärken von $\mu = 0,05$ bis $\mu = 1$ sind ohne Bedeutung für das Absorptionsspektrum (25).

2.6.2. Einfluß von Ionenstärke, pH und Kontaktzeit auf das Kationenaustauschgleichgewicht von Np(V) und Pu(V)

Die Verteilungskoeffizienten von Np(V) und Pu(V) hängen von der Ionenstärke ab. Bei $\mu = 0,1$, das in allen Versuchen eingehalten wurde, bewirkt eine 3 %ige μ -Abweichung eine etwa gleichgroße q_0 -Änderung. Die Steigung der in Abbildung 1 dargestellten Kurven beträgt -0,8 und ist ein Indiz für die einfache positive Ladung des Neptunyl(V)- und Plutonyl(V)-Kations.

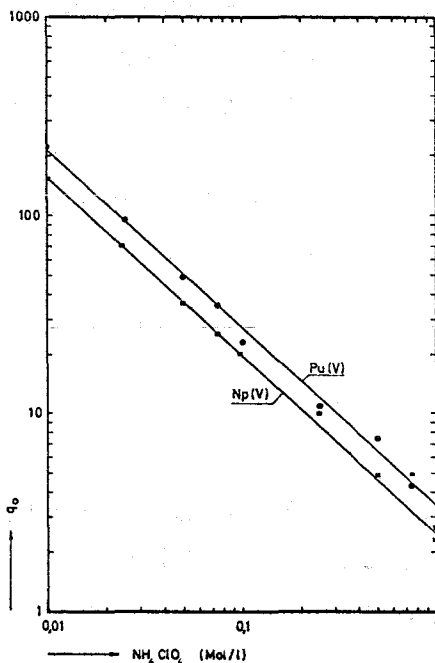


Abbildung 1

Verteilungskoeffizient von Np(V) und Pu(V) als Funktion der Ionenstärke Dowex 50, $T = 25^\circ\text{C}$, Kontaktzeit $t = 2$ h

Dagegen ist der Einfluß der H^+ -Konzentration auf die Verteilungskoeffizienten von Np(V) und Pu(V) verschieden: Q_0 von Np(V) beträgt zwischen pH 3 und pH 8,5 im Mittel 19,8 und nimmt dann, durch Hydrolyse bedingt, schnell ab (Abb. 2).

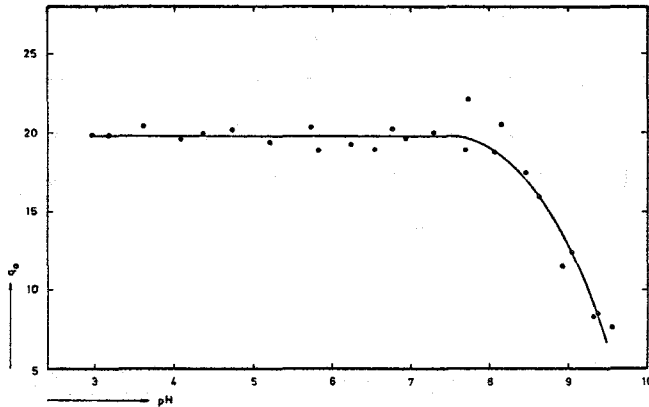


Abbildung 2

Verteilungskoeffizient von Np(V) als Funktion des pH-Werts
Dowex 50, 0,1 n NH_4ClO_4
 $T = 25^\circ C$, $t = 2$ h

Q_0 von Pu(V) hängt unterhalb pH 4,5 stark vom pH-Wert ab, ist zwischen pH 4,5 und pH 8,5 annähernd konstant und nimmt dann, ebenfalls durch Hydrolyse bedingt, schnell ab (Abb. 3).

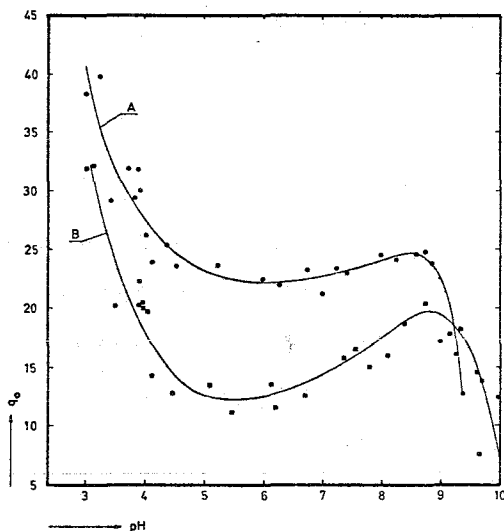


Abbildung 3

Verteilungskoeffizient von Pu(V) als Funktion des pH-Werts
Dowex 50, $T = 25^\circ C$,
 $t = 2$ h
A: 0,1 n NH_4ClO_4
B: 0,1 n $NaClO_4$

Die unterhalb pH 4,5 auftretende pH-Abhängigkeit des Pu(V), die schon Gel'man et al. (12) festgestellt und kommentarlos beschrieben haben, wird durch Disproportionierung verursacht.

Die entstehenden Ionen Pu^{4+} und PuO_2^{2+} werden stärker an das Harz absorbiert als PuO_2^+ , und der Verteilungskoeffizient nimmt zu.

Das Ionenaustauschharz beschleunigt die Disproportionierung, denn eine Pu(V)-Lösung der Säurekonzentration pH 3,5 ist drei bis vier Wochen stabil. Dagegen findet bei Anwesenheit von Chelatbildnern auch bei pH 3 keine Disproportionierung statt, da sich praktisch kein freies Metall zwischen den Phasen Harz und Chelatbildner in der Lösung befindet.

Zur Gleichgewichtseinstellung zwischen wässriger und Harzphase genügen zwei Stunden. Arbeitet man bei pH 3,5, so erhält man einen kontinuierlichen Anstieg des Verteilungskoeffizienten mit der Kontaktzeit (Abb. 4), der durch die fortschreitende Disproportionierung verursacht wird.

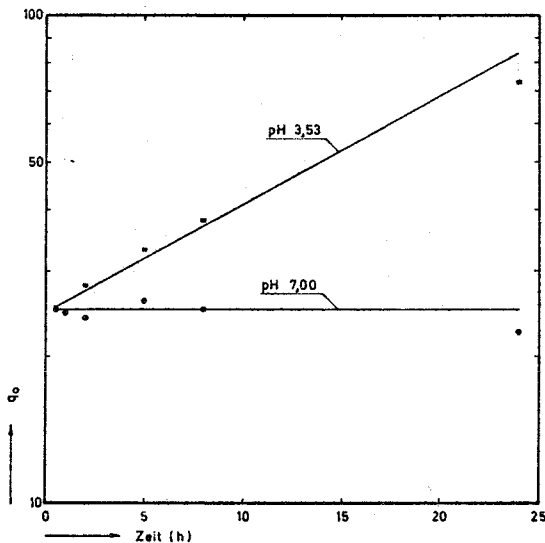


Abbildung 4

Verteilungskoeffizient
von Pu(V) als Funktion
der Kontaktzeit
Dowex 50, 0,1 n NH_4ClO_4
 $T = 25^\circ\text{C}$

3. ZUSAMMENSETZUNG DER CHELATE UND STABILITÄTSKONSTANTEN

3.1. Chelate der Aminoessigsäure

3.1.1. Neptunium

Die Aminoessigsäure bildet mit fünfwertigem Neptunium zwei Verbindungen, die bei 9873 Å bzw. 9917 Å Licht absorbieren. Die erste beginnt bei etwa pH 7 und die zweite bei pH 8 zu entstehen. Oberhalb pH 10 fällt ein grüner Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung nicht bestimmt wurde. Abbildung 5 zeigt einen Ausschnitt der Absorptionsspektren bei verschiedenen pH-Werten, die so gewählt sind, daß jeweils einer der absorbierenden Spezies in überwiegendem Anteil vorhanden ist.

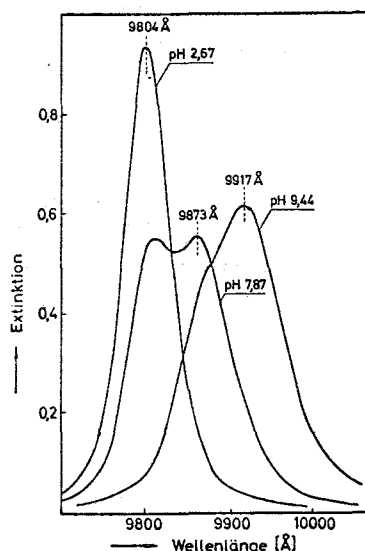


Abbildung 5

Absorptionsspektren
einer wäßrigen Lösung
von NpO_2^+ und HAES
 $|\text{Np(V)}| = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$
 $|\text{HAES}| = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$

Zeichnet man die Extinktionen der drei Wellenlängen 9804 Å, 9873 Å und 9917 Å aller aufgenommenen Spektren als Funktion des pH-Werts, so erhält man drei Kurven, die den Konzentrationen der drei Neptuniumspezies proportional sind (Abb. 6). Diese Meßergebnisse wurden als sukzessive 1:1- und 1:2-Chelatbildung interpretiert. Die Auswertung ergab die Stabilitätskonstanten:

$$\beta_{\text{ML}} = (2.06 \pm 0.15) \cdot 10^3$$

$$\beta_{\text{ML}} = (2.78 \pm 0.5) \cdot 10^5$$

Theoretische (durchgezogene Kurve) und gemessene Extinktionen (Punkte) stimmen überein.

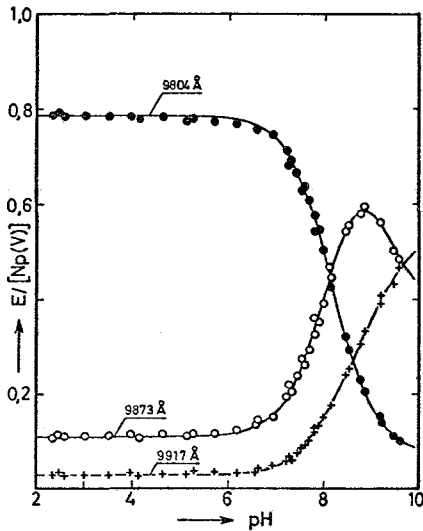


Abbildung 6

Extinktionskurven einer Lösung von Np(V) und HAES
 $|Np(V)| = 2,37 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
 $|HAES| = 2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
 $\mu = 0,1$, $T = 25^\circ C$

3.1.2. Plutonium

Die Chelatbildung von Pu(V) und HAES konnte nur zwischen pH 7 und pH 9 bearbeitet werden. Außerhalb dieses pH-Bereichs fand einerseits keine Komplexbildung statt, q wurde gleich q_0 , und andererseits war der aus der Aktivitätszählstatistik resultierende Fehler zu groß, als daß die Ergebnisse verwendet werden konnten. Daher gelang nur die Identifikation des 1:1-Chelats. Es wurde errechnet:

$$\beta_{ML} = (1.12 \pm 0.10) \cdot 10^3$$

$$q_0 = 23,7$$

Abbildung 7 zeigt die gemessenen Verteilungskoeffizienten (Punkte) und die Kurve der theoretischen, aus der Stabilitätskonstante errechneten q -Werte.

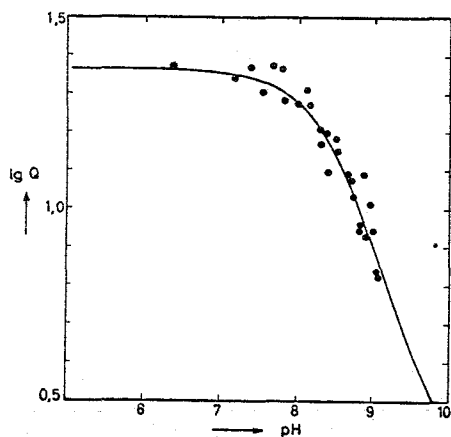


Abbildung 7

Ionenaustauschkurve einer
Lösung von Pu(V) und HAES
 $|\text{HAES}| = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$
 $\mu = 0,1, T = 25^{\circ}\text{C}$

3.2. Chelate der Iminodiessigsäure, Methyliminodiessigsäure und N- β -Hydroxyäthyl-iminodiessigsäure

3.2.1. Neptunium

Iminodiessigsäure, die einfachste Aminopolyessigsäure, bildet mit Np(V) zwischen pH 2 und pH 5 ein Chelat, dessen Absorptionsmaximum bei 9901 \AA liegt. Berechnet man aus den Extinktionswerten die Stabilitätskonstante des normalen Chelats, so erhält man zwar ein β in erwarteter Größenordnung, aber die experimentellen Werte (Punkte) weichen von den theoretischen (unterbrochene Kurve) im pH-Bereich 2-3 systematisch voneinander ab (Abb. 8).

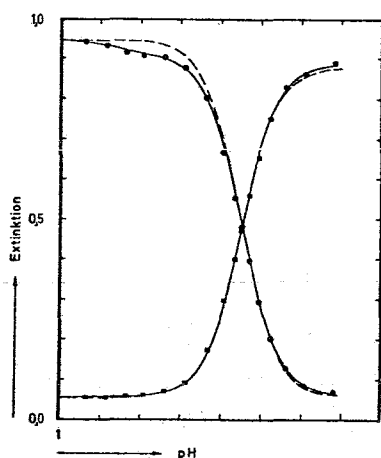
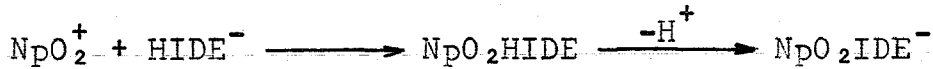


Abbildung 8

Extinktionskurven einer
Lösung von Np(V) und H_2IDE
 $|\text{Np(V)}| = 2,48 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$
 $|\text{H}_2\text{IDE}| = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$
 $\mu = 0,1, T = 25^{\circ}\text{C}$
unterbr. Kurve: NpO_2IDE^-
durchgez. Kurve: $\text{NpO}_2\text{HIDE} + \text{NpO}_2\text{IDE}^-$

Nach dieser Abweichung verschwindet NpO_2^+ früher aus der Lösung,

als es ihr durch die Bildung von NpO_2IDE^- entzogen wird. Es muß sich daher vor der Entstehung des normalen Chelats eine andere Neptuniumverbindung gebildet haben. Übereinstimmung zwischen Meßpunkten und theoretischer Kurve (durchgezogene Kurve) erhält man, wenn man die Entstehung eines Hydrogenkomplexes vor dem normalen Chelat annimmt:



Aus zwei Titrationen wurden die folgenden Konstanten erhalten:

A:	$\beta_{\text{MHL}} = (2.08 \pm 1.43) \cdot 10^1$	$\beta_{\text{ML}} = (2.28 \pm 0.15) \cdot 10^6$
B:	$\beta_{\text{MHL}} = (2.40 \pm 1.13) \cdot 10^1$	$\beta_{\text{ML}} = (1.44 \pm 0.13) \cdot 10^6$
Mittelwert:	$\beta_{\text{MHL}} = (2.24 \pm 1.57) \cdot 10^1$	$\beta_{\text{ML}} = (1.87 \pm 0.42) \cdot 10^6$

Methyliminodiessigsäure verhält sich wie die Iminodiessigsäure; die Stabilitätskonstanten ihrer Np(V) -Chelate betragen:

$$\beta_{\text{MHL}} = (1.92 \pm 1.29) \cdot 10^1$$

$$\beta_{\text{ML}} = (2.36 \pm 0.25) \cdot 10^7$$

Die spektralphotometrische Untersuchung einer Lösung von Nep-

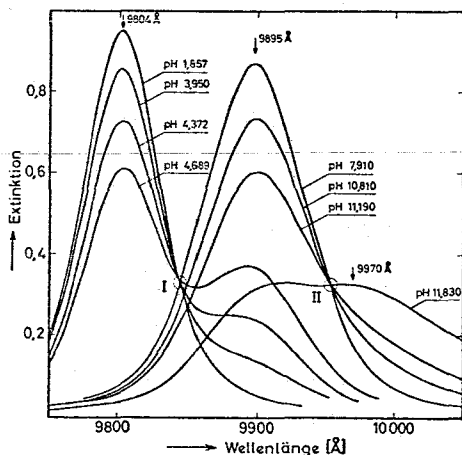
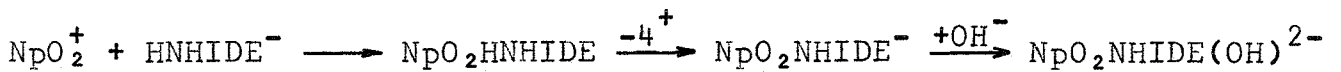


Abbildung 9

Absorptionsspektren einer wässrigen Lösung von Np(V) und H_2NHIDE
 $|\text{Np(V)}| = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$
 $|\text{H}_2\text{NHIDE}| = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$
 $\mu = 0,1, T = 25^\circ\text{C}$

tunium(V) und N-β-Hydroxyäthyliminodiessigsäure läßt zwei Chelatbanden erkennen (Abb. 9). Eine entsteht zwischen pH 5 und pH 7 bei 9895 Å und die zweite oberhalb pH 10 bei 9970 Å. Nach der vollständigen Entwicklung der 9895 Å-Bande verändert sich das Spektrum bis pH 10 nicht.

Die unter der Annahme einer sukzessiven 1:1- und 1:2-Chelatbildung durchgeführte Berechnung der Stabilitätskonstanten ergab als bestmöglichen Angleich der theoretischen Kurven an die Meßpunkte die unterbrochenen Linien in Abbildung 10. Sie weichen weit von den Meßwerten ab, ein Beweis dafür, daß das vorgegebene Schema falsch ist. Wertet man die Titration nur zwischen pH 1 und pH 8 aus, so erhält man Extinktionskurven, die wie bei Np(V)/H₂IDE mit der Bildung eines Hydrogenkomplexes und eines normalen Chelats zu interpretieren sind. Als Ursache der 9970 Å-Bande war nach ihrer Lage in der pH-Skala ein Chelat-hydroxid ähnlich Co(ÄDTE)OH²⁻ (26), UO₂(NHIDE)₂(OH)₂²⁻ (18) und Fe(TTHA)OH⁴⁻ (27) möglich. Die Titration wurde entsprechend der Reaktion



ausgewertet, und die Berechnung ergab vollständige Übereinstimmung zwischen den Meßpunkten und der theoretischen Kurve (durchgezogene Kurve in Abb. 10).

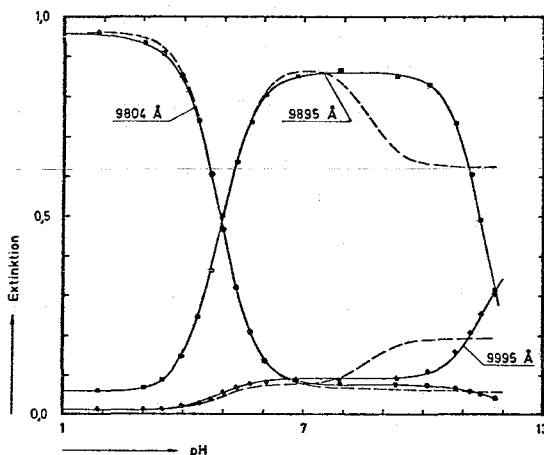


Abbildung 10

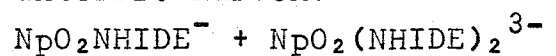
Extinktionskurven einer Lösung von Np(V) und H₂NHIDE

$$|\text{Np(V)}| = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

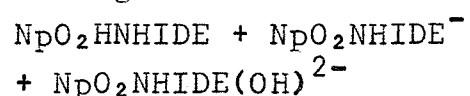
$$|\text{H}_2\text{NHIDE}| = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\mu = 0,1, T = 25^\circ\text{C}$$

unterbr. Kurven:



durchgez. Kurven:



Folgende Stabilitätskonstanten wurden errechnet:

$$\begin{aligned}\beta_{\text{MHL}} &= (3.01 \pm 1.71) \cdot 10^1 \\ \beta_{\text{ML}} &= (1.20 \pm 0.15) \cdot 10^6 \\ \beta_{\text{MLOH}} &= (3.80 \pm 0.49) \cdot 10^{-12}\end{aligned}$$

Bei den Versuchen mit H_2IDE und H_2MIDE treten ebenfalls oberhalb pH 10 Banden im 10 000 Å-Bereich auf, die sehr wahrscheinlich auch auf Chelathydroxide zurückzuführen sind. Die Berechnung der Stabilitätskonstanten gelang jedoch nicht.

3.2.2. Neptunium und Glutarsäure

Ersetzt man die Iminogruppe der H_2IDE durch eine Methylengruppe, so erhält man die Glutarsäure, deren normaler Komplex dieselbe Konstitution wie die Hydrogenkomplexe der Iminodiessigsäuren besitzen müßte. Gleiche Stabilitätskonstante des Glutarsäurekomplexes würde daher die Existenz der durch Berechnung gefundenen Iminodiessigsäure-Hydrogenkomplexe bestätigen.

Wie beim NpO_2IDE^- -Chelat (Abb. 8) decken sich die gemessenen Extinktionen einer Lösung von Np(V) und Glutarsäure nur dann mit der theoretischen Kurve, wenn man die primäre Bildung einer Hydrogenverbindung in die Ausrechnung einbezieht (durchgez. Kurven in Abb. 81).

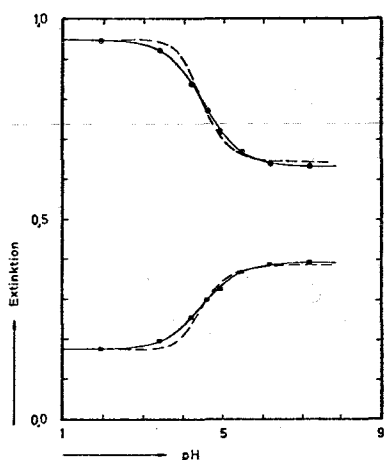


Abbildung 11

Extinktionskurven einer
Lösung von Np(V) und
Glutarsäure

$$|\text{Np(V)}| = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$|\text{H}_2\text{GLS}| = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

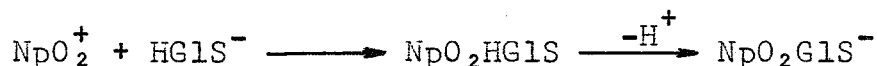
$$\mu = 0,1, T = 25^\circ\text{C}$$

unterbr. Kurven: NpO_2GLS

durchgez. Kurven: NpO_2HGLS

+ NpO_2GLS^-

Berücksichtigt man bei der Ausrechnung lediglich den normalen Komplex (unterbrochene Kurven in Abb. 11), so erhält man keine Deckung. Es läuft daher folgende Reaktion ab:



Aus zwei Titrationen wurden folgende Mittelwerte der Stabilitätskonstanten errechnet:

$$\beta_{\text{MHL}} = (7.38 \pm 1.68) \cdot 10^0$$

$$\beta_{\text{ML}} = (2.69 \pm 0.17) \cdot 10^1$$

Zu diesem β_{ML} passen die Konstanten der Hydrogenkomplexe der Iminodiessigsäuren (22,4; 19,2; 30,1); die Existenz dieser Verbindungsklasse ist bestätigt.

3.2.3. Plutonium

Aus den schon in Kapitel 3.3. genannten Gründen konnten die Verbindungen von Plutonium(V) und H_2IDE nur in einem engen pH-Bereich, pH 4,5 bis pH 6,2, in dem wie bei den entsprechenden Neptuniumverbindungen ein Hydrogenkomplex und ein normales Chelat entstehen sollte, untersucht werden. Als Stabilitätskonstante des Hydrogenkomplexes erhält man $\beta_{\text{MHL}} = 92\,271$. Da die Fehlergrenze größer als der Mittelwert ist, kann man das Resultat nicht als Nachweis des Hydrogenchelats werten. Für β_{ML} bzw. q_0 wurde erhalten:

$$\beta_{\text{ML}} = (1.53 \pm 0.17) \cdot 10^6$$

$$\beta_{q_0} = 25,2$$

Abbildung 12 zeigt die gemessenen Verteilungsquotienten (Punkte) und die theoretische Kurve des normalen Chelats.

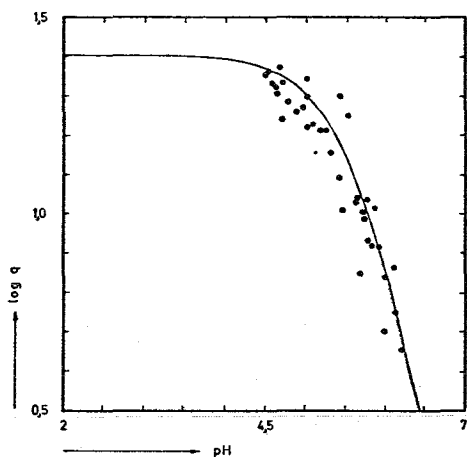


Abbildung 12

Ionenaustauschkurve einer
Lösung von Pu(V) und H₂IDE
|H₂IDE| = 5 · 10⁻³ Mol/l
μ = 0,1, T = 25°C

3.3. Chelate der Nitrilotriessigsäure und Nitrilomonopropion- diessigsäure

3.3.1. Neptunium

Nitrilotriessigsäure und Nitrilomonopropiondiessigsäure ergeben mit Np(V) dieselben Verbindungstypen wie H₂NHIDE. Die Chelat-Absorptionsbanden liegen bei 9901 Å und 9971 Å bzw. bei 9895 Å und 9980 Å. Oberhalb pH 13 fällt ein Niederschlag aus, vermutlich ein Hydroxyd. Die Berechnung ergab folgende Konstanten.

	β_{MHL}	β_{ML}	β_{MLOH}
H ₃ NTE (1cm-Küv.)	$(5.93 \pm 2.39) \cdot 10^1$	$(6.58 \pm 0.94) \cdot 10^6$	$(3.55 \pm 0.53) \cdot 10^{-12}$
H ₃ NTE (5cm-Küv.)	$(2.36 \pm 1.34) \cdot 10^2$	$(7.11 \pm 1.21) \cdot 10^6$	$(3.63 \pm 0.30) \cdot 10^{-12}$
H ₃ NPDE	$(2.25 \pm 0.55) \cdot 10^2$	$(9.92 \pm 1.75) \cdot 10^6$	$(2.70 \pm 0.51) \cdot 10^{-12}$

Der mit 5 cm-Küvetten und fünffach geringerer Np(V)- und H₃NTE-Konzentration ausgeführte Versuch ergab innerhalb der Fehlergrenze die gleichen β_{ML} und β_{MLOH} wie der mit der höheren Konzentration, so daß die Bildung polynuklearer Chelate ausgeschlossen werden kann. Arbeiten über Uran(VI)-Chelate der H₂NHIDE ließen ebenfalls keine polynukleare Chelate erkennen (20).

Ionenaustauschversuche mit dem für γ -Messung geeigneten Isotop Np-238 als Radioindikator ergaben:

$$\beta_{ML} = (7.48 \pm 1.39) \cdot 10^6$$

$$q_0 = 19,6$$

Die spektralphotometrisch und die durch Kationenaustausch bestimmten Stabilitätskonstanten stimmen gut überein. β_{MHL} konnte durch Ionenaustausch nicht erhalten werden. Die Rechnung ergibt $(2.02 \pm 6.58) \cdot 10^2$, einen unbrauchbaren Wert, und stellt kein Indiz für die Anwesenheit eines Hydrogenkomplexes dar.

3.3.2. Plutonium

Plutonium(V) und Nitrilotriessigsäure bilden ein normales Chelat. Es wurde errechnet:

$$\beta_{ML} = (8.14 \pm 6.68) \cdot 10^6$$

$$q_0 = 21,7$$

Unter Einbeziehung des Hydrogenkomplexes ergab die Berechnung $\beta_{MHL} = (4.94 \pm 14.95) \cdot 10^1$. Wie bei allen bisher beschriebenen Ionenaustauschversuchen ist auch hier der Hydrogenkomplex mit dieser Methode nicht nachzuweisen.

3.4. Chelate der Äthylendiamintetraessigsäure und N- β -Hydroxy-äthyl-äthylendiamin-N,N',N'-triessigsäure

3.4.1. Neptunium

Wegen der geringen Löslichkeit der H_4ADTE , die bei pH 1,8 nur $1,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l beträgt (29, 30, Abb. 13), konnte das System $Np(V)/H_4ADTE$ nicht in 1 cm-Küvetten photometriert werden. Denn um das Metall vollständig zu komplexieren, was möglichst erreicht werden soll, ist ein Ligandüberschuß erforderlich. Und da die Extinktion der $Np(V)$ -Absorptionsbande eines gut auswertbaren Spektrums nicht weniger als 0,7 betragen sollte, andererseits die obere Grenze der einzusetzenden H_4ADTE -Konzentration

10^{-3} Mol/l beträgt, wurde in 5 cm-Küvetten mit folgenden Konzentrationen gearbeitet: $|\text{Np(V)}| = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $|\text{H}_4\text{ÄDTE}| = 10^{-3}$ Mol/l. Unter diesen Bedingungen ($E = 0,89$) fiel oberhalb pH 3, wo die Chelatreaktionen ablaufen, keine $\text{H}_4\text{ÄDTE}$ aus, und auch bei Erniedrigung des pH-Werts auf 1,8 blieb die Lösung während der Meßzeit (~ 15 Min) klar.

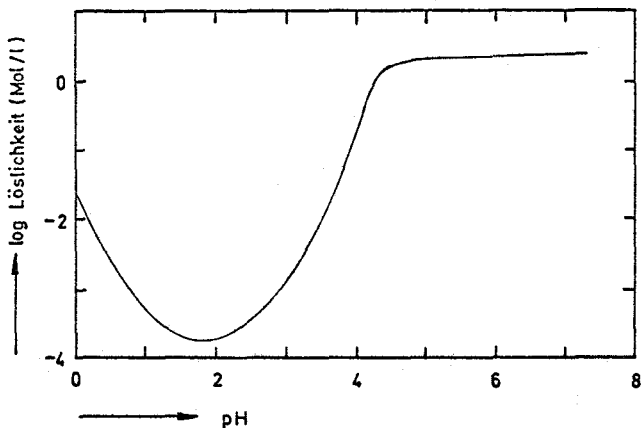


Abbildung 13

Löslichkeit von $\text{H}_4\text{ÄDTE}$ als Funktion des pH-Werts

In den Spektren einer Lösung von Np(V) und $\text{H}_4\text{ÄDTE}$ treten zwischen pH 3 und pH 12 nacheinander drei Chelatabsorptionsbanden bei 9884 \AA , 9874 \AA und 9976 \AA auf (Abb. 14), die mindestens drei Verbindungen anzeigen.

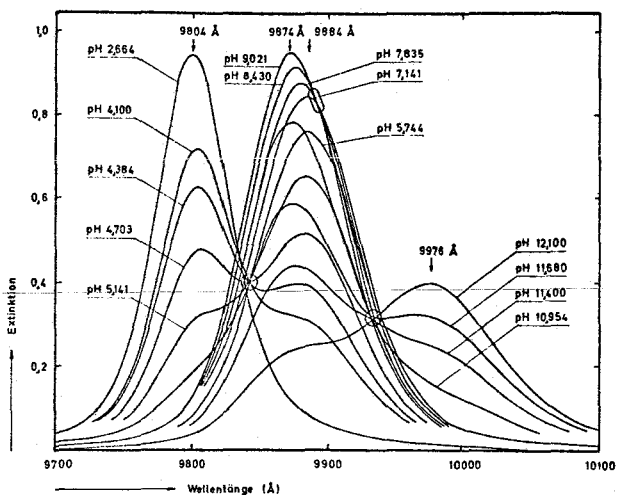


Abbildung 14

Absorptionsspektren einer wäßrigen Lösung von Np(V) und $\text{H}_4\text{ÄDTE}$
 $|\text{Np(V)}| = 5,08 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
 $|\text{H}_4\text{ÄDTE}| = 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

Die 9976 Å-Bande tritt im gleichen Wellenlängenabschnitt und pH-Bereich wie die in Kapitel 3.4. und 3.5. beschriebenen Chelathydroxid-Banden auf und wurde daher einem Chelathydroxid zugeordnet. Die beiden anderen Banden liegen sehr nahe ($\Delta = 10 \text{ \AA}$) beisammen und erscheinen im Gegensatz zu allen bisher hier beschriebenen Chelatsystemen in umgekehrter Reihenfolge ihrer Wellenlänge: zuerst bildet sich die 9884 Å- und dann die 9874 Å-Bande. Als diesen Absorptionsbanden zugehörige Verbindungen wurden in Betracht gezogen:

I) Dihydrogenkomplex	$\text{NpO}_2\text{H}_2\text{ÄDTE}^-$
II) Monohydrogenchelat	$\text{NpO}_2\text{HÄDTE}^{2-}$
III) normales Chelat	$\text{NpO}_2\text{ÄDTE}^{3-}$

Das 2:1-Chelat $(\text{NpO}_2)_2\text{ÄDTE}$ konnte wegen des angewandten Konzentrationsverhältnisses $\text{Np(V):H}_4\text{ÄDTE} = 1:2$ ausgeschlossen werden, denn eine Bindung zweier Metallatome an zwei gleichartige Koordinationsstellen eines Liganden ist bei Ligandüberschuß statistisch weniger wahrscheinlich als die Entstehung von zwei Monomeren. Zur Identifizierung der 9884 Å-Bande wurde die Extinktionsgleichung (S. 8) so umgeformt, daß sich für die richtige Chelatzusammensetzung ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Anionenkonzentration L^{n-} ergibt.

Es gilt für eine 1:1-Verbindung (S. 8):

$$\frac{E}{M} = \frac{\epsilon_M + \epsilon_i \beta_i X}{1 + \beta_i X}$$

Diese Gleichung wird umgeformt in:

$$\frac{E}{M} = \frac{1}{\beta_i} \cdot \frac{\epsilon_M - E/M}{X} + \epsilon_i$$

X ist die Konzentration des reagierenden Anions: $X = H_{k-n} L^{n-}$. Die Extinktion E wird den Spektren entnommen, die Metallkonzentration M vor der Titration eingestellt, der Extinktionsmodul des Metalls ϵ_M ist bekannt und X wird aus dem pH-Wert,

bei dem das jeweilige Spektrum aufgenommen wurde, errechnet (S. 8). E/M als Funktion von $(\epsilon_M - E/M)/X$ ergibt für das richtige Reaktionsschema eine Gerade.

In Abbildung 15 sind die Kurven der drei möglichen Verbindungen dargestellt; nach dem Geradenkriterium ist die 9884 Å-Bande dem Monohydrogenchelate zuzuordnen.

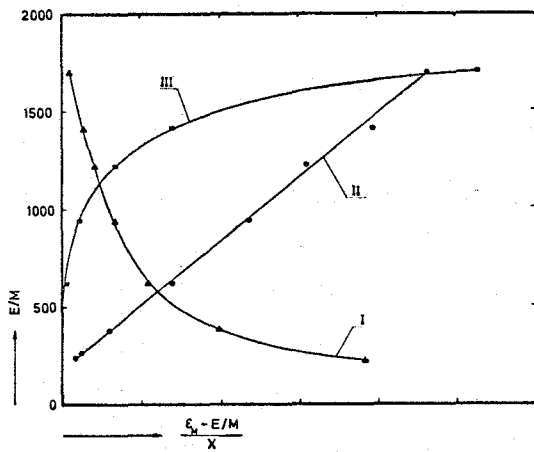
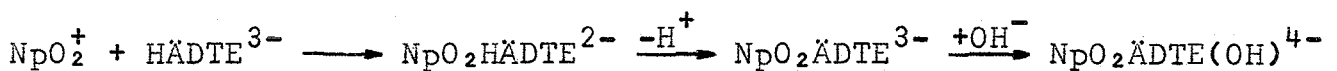


Abbildung 15

Graphische Analyse der Chelatzusammensetzung für die 9884 Å-Bande

Die bei höherem pH entstehende 9874 Å-Bande kann demnach nur zu einem Folgeprodukt des Hydrogenchelats, z.B. dem normalen Chelat, gehören. Für die so abgeleitete Reaktion



ergab die Berechnung folgende Konstanten

$$\beta_{\text{MHL}} = (6.35 \pm 0.10) \cdot 10^4$$

$$\beta_{\text{ML}} = (2.12 \pm 0.25) \cdot 10^7$$

$$\beta_{\text{MLOH}} = (3.09 \pm 0.78) \cdot 10^{-12}$$

und die in Abbildung 16 dargestellten Extinktionskurven. Unabhängig von der graphischen Analyse wird das Reaktionsschema durch die Übereinstimmung der in Abbildung 16 dargestellten gemessenen (Punkte) und berechneten Extinktionen (durchgezogene Kurve) bewiesen.

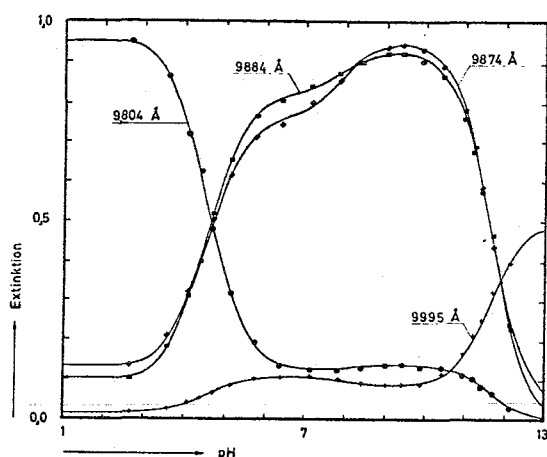


Abbildung 16

Extinktionskurven einer Lösung von Np(V) und H₄ADTE

$$|\text{Np(V)}| = 5,08 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

$$|\text{H}_4\text{ADTE}| = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

$$\mu = 0,1, T = 25^\circ\text{C}$$

Die Spektralphotometrische Untersuchung der Reaktion von Np(V) mit H₃NH₄ADTE ergibt die gleichen drei Banden bei 9884 Å, 9874 Å und 9976 Å, die bei den Np(V)-Äthylendiamintetraacetaten auftreten, und die Auswertung führt zu dem gleichen Reaktionsschema. Bei diesem Chelatbildner ließ sich wegen seiner guten Löslichkeit die Bildung von 1:2-Chelaten durch Experimente mit verschiedener Ligandkonzentration untersuchen. Bei Änderung des Metall:Ligand-Konzentrationsverhältnisses um fünf ergaben sich folgende Konstanten:

	β_{MHL}	β_{ML}	β_{MLOH}
H ₃ NH ₄ ADTE Np:L=1,25:7	$(1.09 \pm 0.01) \cdot 10^4$	$(8.30 \pm 1.25) \cdot 10^6$	$(4.68 \pm 0.70) \cdot 10^{-12}$
H ₃ HN ₄ ADTE Np:L=0,25:7	$(1.19 \pm 0.03) \cdot 10^4$	$(6.47 \pm 1.96) \cdot 10^6$	$(3.89 \pm 1.13) \cdot 10^{-12}$
Mittelwert	$(1.14 \pm 0.02) \cdot 10^4$	$(7.40 \pm 1.60) \cdot 10^6$	$(4.27 \pm 0.95) \cdot 10^{-12}$

Die sich nur wenig voneinander unterscheidenden Stabilitätskonstanten lassen den Schluß zu, daß mit diesem Liganden unter den angewandten Bedingungen keine 1:2-Chelate entstehen.

3.4.2. Plutonium

Die mit Hilfe des Kationenaustauschs zwischen pH 3 und pH 4,5 durchgeführten Untersuchungen über die Chelate von Pu(V) und H₄ADTE bzw. Pu(V) und H₃NH₄ADTE ergaben die Stabilitätskonstan-

ten der Hydrogenchelate:

$$(\text{PuO}_2\text{HÄDTE})^{2-}: \quad \beta_{\text{MHL}} = (2.00 \pm 0.35) \cdot 10^5 \quad q_0 = 24,5$$

$$(\text{PuO}_2\text{H}_2\text{HÄDTE})^-: \quad \beta_{\text{MHL}} = (2.91 \pm 0.30) \cdot 10^4 \quad q_0 = 23,4$$

Wie bei allen Ionenaustauschversuchen ist die Streuung der Meßwerte so groß, daß eine weitergehende Auswertung nicht möglich ist. Abbildung 17 zeigt die theoretische log q-Kurve und die gemessenen Verteilungskoeffizienten des Systems $\text{Np(V)}/\text{H}_4\text{ÄDTE}$.

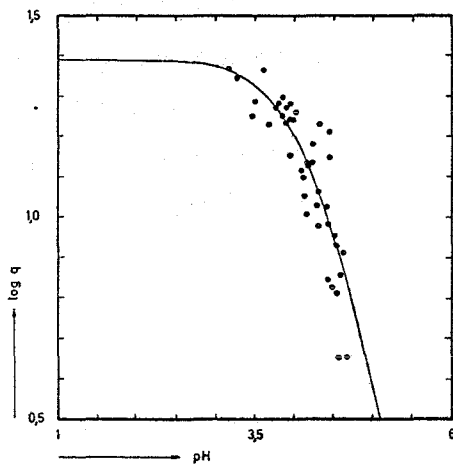


Abbildung 17

Ionenaustauschkurve
einer Lösung von Pu(V)
und $\text{H}_4\text{ÄDTE}$

$$|\text{H}_4\text{ÄDTE}| = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$
$$\mu = 0,1, T = 25^\circ\text{C}$$

4. KONSTITUTION

4.1. Chelate der Aminoessigsäure

Aminoessigsäure bildet mit Np(V) oberhalb pH 7 1:1- und 1:2-Chelate, deren Konstitution durch die Bindung zweier Ligandgruppen an das Zentralatom gekennzeichnet ist (Abb. 18). Diesen Chelataufbau hat schon Ley (2) den Kupfer(II)-glycinaten zugeschrieben.

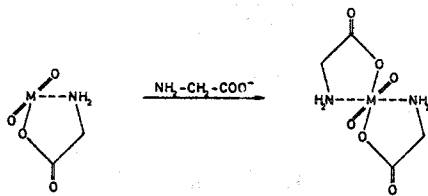


Abbildung 18

Konstitution des Neptunyl(V)-acetats und diacetats
M = NpO₂⁺

4.2. Hydrogenkomplexe der Monoaminopolykarbonsäuren

Die Stabilitätskonstanten der Np(V)-Iminodiessigsäure-Hydrogenkomplexe betragen 22,4, 19,2 und 30,1 und liegen in derselben Größenordnung wie die Stabilitätskonstanten des normalen Np(V)-Glutarsäurekomplexes, $\beta_{ML} = 26,9$. Dieser hat nur Metall-Karboxylgruppen-Bindungen, so daß auch den Iminodiessigsäurehydrogenkomplexen diese Konstitution zuzuordnen ist (Abb. 19).

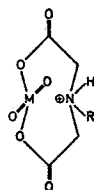


Abbildung 19

Konstitution des Neptunyl(V)-hydrogeniminodiacetats
M = NpO₂⁺

Hätten sie Metall-Stickstoff-Bindungen, so wären sie Derivate des Np(V)/HAES-Chelats, und die Stabilitätskonstanten müßten mindestens 10^3 betragen.

Die Hydrogenkomplexe der Nitrilotrikarbonsäuren mit Np(V) besitzen eine bis um das zehnfache höhere Stabilität, die jedoch noch eine bzw. zwei Größenordnungen unter der des normalen Glycinchelats liegt, so daß auch für sie die in Abbildung 19 dargestellte Konstitution anzunehmen ist.

4.3. Normale Chelate der Aminopolykarbonsäuren und Hydrogenchelate von $H_4\text{ÄDTE}$ und $H_3\text{NHÄDTE}$

4.3.1. Normale Chelate

Alle untersuchten Aminopolykarbonsäuren bilden normale Chelate mit Stabilitätskonstanten zwischen 10^6 und $3 \cdot 10^7$, einer Größenordnung, die eine nur zweibindige Konstitution, für die ein β von 10^3 zutrifft, ausschließt. Das normale Chelat muß daher mindestens drei Metall-Ligand-Bindungen haben, die in den Chelaten der Iminodisäuren nur durch zwei Karboxylgruppen- und eine Stickstoffbindung verwirklicht werden können. Auch allen übrigen untersuchten normalen Chelaten ist diese Konstitution zuzuordnen, da ihre Stabilitätskonstanten in der gleichen Größenordnung liegen (Abb. 20).

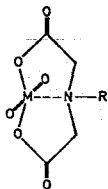


Abbildung 20

Konstitution des normalen Aminopolyessigsäurechelats fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums
 $M = \text{NpO}_2^+, \text{PuO}_2^+$

Stabilitätskonstanten von Chelaten verschiedener Konstitution dagegen, die z.B. Ba^{2+} (30, 31, 32), Cd^{2+} (30, 31, 32) und Am^{3+} (33, 34) mit H_2IDE , H_3NTE und $H_4\ddot{A}DTE$ bilden, unterscheiden sich um mehrere Größenordnungen (in diesem Beispiel drei bis sieben).

Versuche, die mit anderen Konzentrationsverhältnissen Metall zu Ligand und Chelat pro Volumen durchgeführt wurden, ergaben die gleichen Stabilitätskonstanten normaler Chelate; unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen findet daher keine weitere Anlagerung einer fremden Ligandgruppe an das Zentralatom statt.

Methyliminodiessigsäure bildet mit $Np(V)$ wie auch mit anderen Kationen (35) verhältnismäßig stabile Chelate; eine Erklärung dafür ist bisher nicht bekannt.

4.3.2. Hydrogenchelate

Die Hydrogenchelate der $H_4\ddot{A}DTE$ und $H_3NH\ddot{A}DTE$ setzen sich aus Metallion und dem unvollständig dissoziierten Liganden $HL^{(n-1)-}$ zusammen. Das Proton des Liganden befindet sich an einem Stickstoffatom, das dadurch vierbindig ist und keine weitere Bindung eingehen kann, während das zweite Stickstoffatom zusammen mit den benachbarten Karboxylgruppen das Chelat bildet. Dieses so aufgebaute Hydrogenchelat hat die in Abbildung 20 dargestellte Konstitution; der an der Chelatbindung nicht beteiligte Molekülrest ist mit R gekennzeichnet.

Ein Indiz für die Konstitution der Hydrogenchelate liefert die Abhängigkeit der $\log \beta$ der Hydrogen- und normalen Chelate vom jeweils höchsten pK -Wert der am Chelat beteiligten Ligandgruppe, die für Chelate ähnlichen Aufbaus linear ist. Die in Abbildung 21 dargestellte Gerade zeigt, daß die Hydrogenchelate die gleiche Konstitution wie die normalen Chelate besitzen.

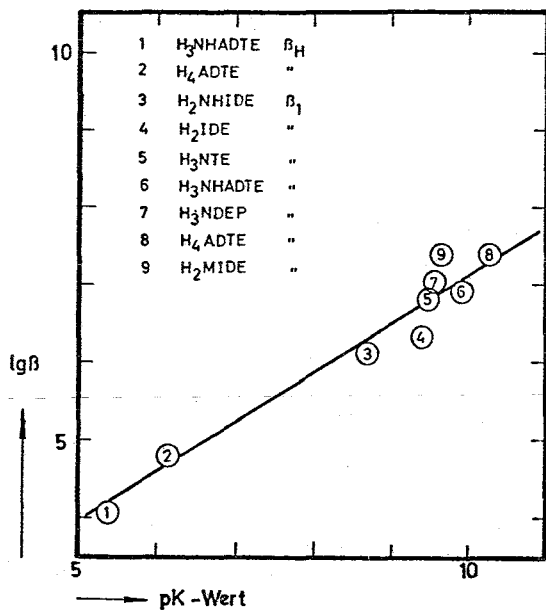


Abbildung 21

Graphische Analyse
der Konstitution der
Hydrogenchelate

4.4. Chelathydroxide

Oberhalb pH 10 bildet β -Hydroxyäthyl-iminodiessigsäure und alle höheren Aminopolykarbonsäuren den Verbindungstyp $NpO_2L(OH)^{X-}$, ein Chelathydroxid. Es ist anzunehmen, daß vor der Hydrolyse die vierte Koordinationsstelle des Zentralatoms durch ein Wassermolekül besetzt ist und die Hydrolyse durch Abdissoziation des Protons dieses hydratisierten normalen Chelats vollzogen wird (Abb. 22).

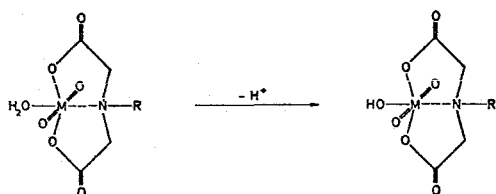


Abbildung 22

Konstitution des hydratisierten normalen Chelats und des Chelathydroxids

Ähnlich gebaute Verbindungen beschrieben Rajan und Martell (18), ein Uran(VI)/H₂NHIDE-Chelathydroxid, in dem die Zentralatome zweier Chelatmoleküle durch zwei Sauerstoffbrücken, an denen sich je ein Proton befindet, verbunden sind, und J. Hoard et al.

(36), ein Eisen(III)/H₄ÄDTE-Chelat, in dem ein H₂O-Molekül an das Metall gebunden ist.

4.5. Auswirkung des geometrischen Aufbaus von NpO₂⁺ und PuO₂⁺ auf die Chelatbildung und Koordination der Dioxokationen

Im Gegensatz zu kugelsymmetrischen Kationen bildet Np(V) mit drei- und mehrbasigeren Aminopolyessigsäuren Chelate mit maximal drei Zentralatom-Ligand-Bindungen. Diese Beschränkung beruht auf dem geometrischen Aufbau des Yl-Ions: die beiden einander gegenüberliegenden Sauerstoffatome besetzen zwei Koordinationsstellen und bewirken eine planare Anordnung der übrigen Koordinationsstellen. Diese können aus räumlichen Gründen nur von drei bindungsaktiven Gruppen der eingesetzten Liganden besetzt werden, da die Sauerstoffatome die Annäherung weiterer Gruppen des gleichen Ligandmoleküls verhindern.

Die zweizählige Aminoessigsäure bildet ein 1:2-Chelat und besetzt dadurch vier Koordinationsstellen, während die normalen Chelate drei- und mehrzähligerer Liganden eine vierte Koordinationsstelle durch ein Hydroxylion besetzen können. Da in keinem Fall das Zentralatom mehr als vier Bindungen eingeht, wird geschlossen: Die maximale Koordinationszahl des Dioxokations fünfwertigen Neptuniums beträgt vier.

Pu(V) konnte aufgrund der weniger leistenden Kationenaustauschmethode nicht so gut untersucht werden. Da aber ausschließlich mit Np(V) übereinstimmendes Verhalten gefunden wurde, sind wegen der allgemeinen Verwandtschaft benachbarter Aktiniden die gleichen Gesetzmäßigkeiten auch für das Dioxokation des fünfwertigen Plutoniums anzunehmen.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Sicherheitsvorkehrungen

Sämtliche Arbeiten mit Milligrammengen radioaktiver Stoffe wurden in Handschuh-Boxen durchgeführt, während Tracer-Mengen in Abzügen verarbeitet wurden. Unmittelbar aus dem Reaktor kommende Proben mit hoher γ -Aktivität wurden hinter einer 5 cm dicken Bleiwand aufgearbeitet.

5.2. Herstellung von fünfwertigem Neptunium und Plutonium

5.2.1. Fünfwertiges Neptunium

Festes NpO_2 wurde in siedender HClO_4 gelöst und durch Abrauchen zu NpO_2^{2+} oxidiert, das nach Verdünnen der Lösung mit Wasser auf das hundertfache Volumen mit Hydroxylaminhydrochlorid zu fünfwertigem Neptunium reduziert wurde. Zur Kontrolle der Wertigkeit diente das Absorptionsspektrum (Abb. 23).

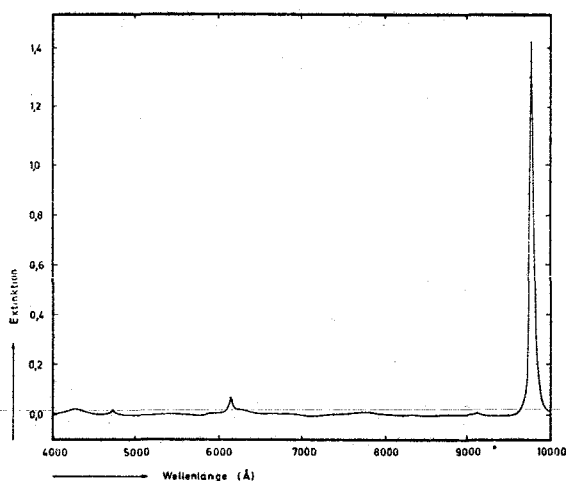


Abbildung 23

Absorptionsspektren der
Np(V)-Lösung

5.2.2. Neptunium-238

1 mg NpO_2 -237 wurde 10 Minuten im Reaktor FR 2 bei einem Neu-

tronenfluß von $1 \cdot 10^{14}$ n/cm²·sec bestrahlt und wie NpO₂-237 in die fünfwertige Stufe übergeführt. Das Absorptionsspektrum der Lösung glich Abbildung 21, und das γ -Spektrum zeigt die charakteristischen γ -Linien des Np-238 (Abb. 24).

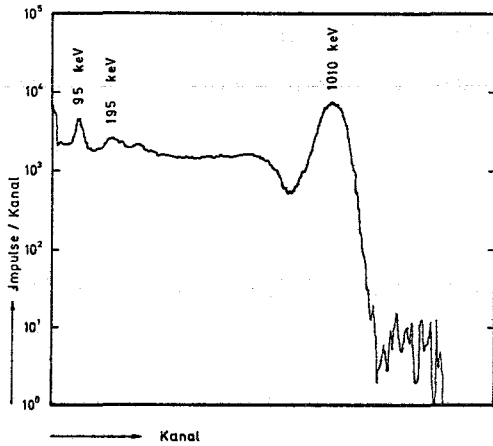


Abbildung 24

γ -Spektrum von Np-238

5.2.3. Fünfwertiges Plutonium

Eine zur Verfügung stehende Lösung von hochprozentigem Pu-239 in 6 n HNO₃ wurde auf das vierfache Volumen verdünnt und mit

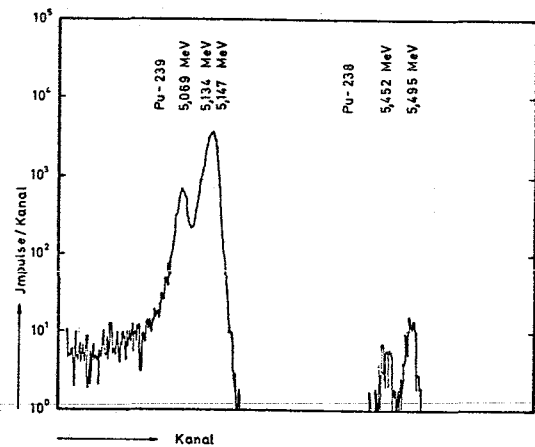
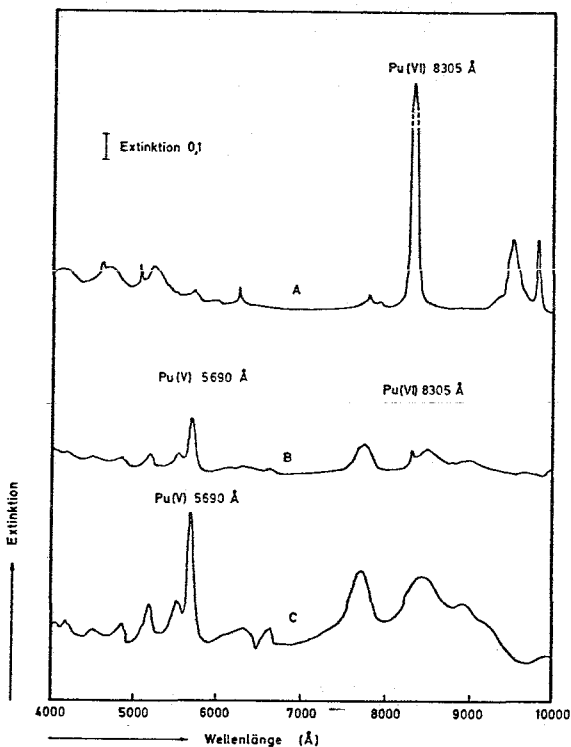


Abbildung 26

α -Spektrum von Pu-239

Abbildung 25

Absorptionsspektren von Pu(V) (A) und Pu(VI) (C)

30 %igem H_2O_2 Plutoniumperoxid ausgefällt. Nach Abzentrifugieren wurde der grüne Niederschlag in konzentrierter HCl gelöst, mit HClO_4 zu Pu(VI) oxidiert und nach Einstellen der Lösung auf pH 2,5 mit 1/10 n NaJ -Lösung zu Pu(V) reduziert. Um überschüssiges NaJ zu vermeiden, wurde der Reaktionsstand zwischen den Zugaben mit Hilfe von Absorptionsspektren kontrolliert. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Chloroform, dem vorher mit Wasser COCl_2 entzogen worden war, entfernt. Die so hergestellte Pu(V) -Lösung ist bei pH 3,5 drei bis vier Wochen stabil. Abbildung 25 enthält drei der während der Reduktion aufgenommenen Spektren der Versuchslösung. A ist das Spektrum einer reinen Pu(VI) -Lösung, B das einer Mischung von 0,86 % Pu(VI) und 99,14 % Pu(V) , während C eine reine Pu(V) -Lösung darstellt ($\epsilon_{\text{Pu(VI)}} = 555$, $\epsilon_{\text{Pu(V)}} = 25$). Abbildung 26 zeigt das α -Spektrum des verwendeten Pu-239.

5.3. Chelatbildner

Die Aminosäuren wurden teils als p.A.-(H_3NTE , H_4AeDTE , HAES) teils als purum Präparate (Glutarsäure, H_2IDE , H_2MIDE , $\text{H}_3\text{NHAeDTE}$) bei Fluka bezogen, teils selbst hergestellt (H_2NHIDE (37), H_3NPDE (38)). Während die p.A.-Säuren ohne weitere Reinigung verwendet werden konnten, mußten die übrigen aus Wasser umkristallisiert werden. Die Prüfung des Reinheitsgrades erfolgte durch potentiometrische Bestimmung des Äquivalentgewichtes.

5.4. Kationenaustauscher

Käufliches Dowex 50, X 12, 50/100 mesh wurde zur Reinigung mit dem jeweils zehnfachen Volumen folgender Lösungen behandelt: konz. HCl , H_2O , 6 n HNO_3 , H_2O , 5 m NH_4Cl , H_2O , 0,1 m NH_4ClO_4 , H_2O . Nach Trocknen bei 105°C wurde die Korngröße von 0,15 - 0,3 mm Durchmesser ausgesiebt.

5.5. Puffer

Zur Eichung der Elektroden wurden die vom NBS angegebenen Standardpuffer verwendet (39). Zur Umrechnung des pH-Wertes in den Logarithmus der H-Ionenkonzentration dient die Formel $-\log|H^+| = \text{pH}-a$. Für 0,1 m NaClO_4 -Medium beträgt $a = 0,085$ und für 0,1 m NH_4ClO_4 -Medium $a = 0,079$.

5.6. Photometrische Titration

In einem auf 25°C thermostatisierten Gefäß wurde die Lösung von Metall und Chelatbildner, welche mit NaClO_4 auf Ionenstärke 0,1 eingestellt worden war, mit gesättigter NaOH titriert. Bei den vorgesehenen, mit einer Einstabkette gemessenen pH-Werten, wurde ein Teil der Lösung in eine Küvette abpipettiert und gegen 0,1 m NaClO_4 -Vergleichslösung im thermostatisierten Küvettenraum des Cary 14 Recording Spectrophotometers bei der Geräteeinstellung 2,5 Å/sec und Slit Control 25 spektrophotometriert.

5.7. Kationenaustausch

Zu etwa 250 ml einer Lösung bekannter Chelatbildnerkonzentration, die mit NH_4ClO_4 auf Ionenstärke 0,1 eingestellt worden war, wurden 0,5 ml Radioindikatorlösung gegeben. Dann wurden stufenweise mit NH_4OH pH-Werte, deren Messung mit einer Einstabkette erfolgte, eingestellt und nach Entnahme von je zwei 100 µl-Proben, jeweils 10 ml in ein thermostatisiertes Zentrifugenglas, versehen mit 200 mg Ionenaustauscher und einem Magneten, abpipettiert und genau zwei Stunden gerührt. Nach Abzentrifugieren des Harzes wurden je vier 100 µl-Proben entnommen, auf Stahlschälchen pipettiert, mit einer IR-Lampe getrocknet und 60 sek. im Spiegelbrenner geblüht. Anschließend wurden sie auf einem α -Zählgerät gemessen.

5.8. Versuche

Tabelle 4 Spektralphotometrische Titration Np(V)/HAES

Ansatz: 5 ml $1,185 \cdot 10^{-2}$ m (Meßpkt. 1-10) bzw. $1,205 \cdot 10^{-2}$ m
 (Meßpkt. 11-20) bzw. $1,095 \cdot 10^{-2}$ m (Meßpkt. 21-37)
 NpO_2ClO_4 in 0,1 m HClO_4 + 5 ml 10^{-1} m HAES + 15 ml
 0,1 m NaClO_4

Vergleichslösung: 0,1 m NaClO_4 Temperatur: $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

pH	E 9804A	E 9873A	E 9917A	pH	E 9804A	E 9873A	E 9917A
1.884	0.915	0.126	0.032	9.593	0.122	0.584	0.560
2.572	0.928	0.131	0.033	2.453	0.864	0.123	0.034
3.029	0.930	0.130	0.032	3.975	0.857	0.123	0.034
3.520	0.926	0.130	0.032	5.259	0.853	0.124	0.035
4.140	0.923	0.126	0.030	6.935	0.814	0.164	0.050
4.652	0.927	0.133	0.034	7.227	0.778	0.211	0.061
5.139	0.916	0.130	0.034	7.326	0.756	0.223	0.067
5.714	0.916	0.135	0.038	7.452	0.728	0.259	0.081
6.190	0.910	0.142	0.035	7.573	0.697	0.288	0.096
6.590	0.894	0.158	0.039	7.684	0.665	0.320	0.110
2.350	0.946	0.128	0.033	7.794	0.629	0.356	0.127
6.609	0.912	0.168	0.048	7.874	0.598	0.385	0.140
7.283	0.820	0.260	0.079	7.983	0.550	0.426	0.162
7.537	0.757	0.327	0.102	8.147	0.486	0.487	0.190
7.816	0.653	0.430	0.147	8.465	0.350	0.592	0.263
8.142	0.512	0.560	0.208	8.763	0.250	0.634	0.333
8.512	0.353	0.666	0.301	9.173	0.164	0.614	0.425
8.849	0.245	0.716	0.396	9.480	0.120	0.549	0.471
9.190	0.170	0.673	0.490				

Tabelle 5 Kationenaustausch Pu(V)/HAES

Ansatz: 200,0 mg Dowex 50, X 12, 50/100 mesh, NH₄-Form + 10 ml Stammlösung (10 ml 0,1 m NH₄AES + 1 ml 0,1 n HClO₄ + 0,1 ml Aktivität mit 0,1 m NH₄ClO₄ auf 100 ml aufgefüllt)
 Kontaktzeit: 2 Stunden Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	q	pH	q	pH	q	pH	q
6.38	23.60	8.02	18.80	8.51	15.22	8.88	12.30
7.18	21.95	8.13	20.50	8.53	14.12	8.91	8.44
7.39	23.38	8.16	18.70	8.66	12.30	8.97	10.30
7.55	20.20	8.30	16.11	8.71	11.90	9.01	8.76
7.69	23.58	8.32	14.80	8.75	10.75	9.05	6.84
7.80	23.20	8.39	15.82	8.83	8.75	9.07	6.63
7.84	19.23	8.41	12.48	8.48	9.04		

Tabelle 6 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₂IDE

Ansatz: 5 ml 1,241·10⁻² m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + 5 ml 5·10⁻² m H₂IDE + 5 ml 0,15 m NaClO₄ + 10 ml 0,1 m NaClO₄
 Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9800Å	E 9900Å	pH	E 9800Å	E 9900Å
1.642	0.943	0.056	5.353	0.551	0.398
2.153	0.932	0.055	5.528	0.478	0.470
2.633	0.916	0.059	5.709	0.395	0.557
3.091	0.907	0.061	5.950	0.293	0.652
3.611	0.903	0.070	6.249	0.200	0.748
4.127	0.876	0.909	6.635	0.126	0.828
4.666	0.802	0.172	7.113	0.081	0.860
5.901	0.665	0.296	7.849	0.068	0.887

Tabelle 7 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₂IDE

Ansatz: 5 ml $1,240 \cdot 10^{-2}$ m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + 5 ml $5 \cdot 10^{-2}$ m
H₂IDE + 5 ml 0,15 m NaClO₄ + 10 ml 0,1 m NaClO₄

Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9900Å	pH	E 9804Å	E 9900Å
1.807	0.972	0.060	5.242	0.628	0.379
2.321	0.967	0.061	5.516	0.501	0.501
2.846	0.962	0.068	5.783	0.373	0.624
0.323	0.953	0.070	6.173	0.233	0.760
3.789	0.949	0.080	6.578	0.148	0.840
4.347	0.895	0.124	7.186	0.096	0.891
4.845	0.781	0.227	7.895	0.080	0.908

Tabelle 8 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₂MIDE

Ansatz: 5 ml 1,2125 m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + 5 ml $5 \cdot 10^{-2}$ m
H₂MIDE + 5 m 0,15 m NaClO₄ + 10 ml 0,1 m NaClO₄

Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9900Å	pH	E 9804Å	E 9900Å
1.482	0.950	0.064	4.236	0.623	0.365
1.889	0.949	0.063	4.364	0.560	0.419
2.368	0.939	0.068	4.494	0.501	0.489
2.789	0.929	0.080	4.544	0.479	0.502
3.231	0.900	0.108	4.736	0.387	0.583
3.447	0.871	0.137	5.059	0.259	0.701
3.782	0.794	0.206	5.297	0.190	0.760
4.022	0.711	0.280			

Tabelle 9 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₂MIDE

Ansatz: 5 ml $1,23 \cdot 10^{-2}$ m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + 5 ml $5 \cdot 10^{-2}$ m H₂MIDE + 5 ml 0,15 m NaClO₄ + 10 ml 0,1 m NaClO₄
 Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9900Å	pH	E 9804Å	E 9900Å
5.583	0.140	0.812	3.970	0.753	0.263
6.155	0.090	0.853	4.293	0.611	0.395
7.078	0.078	0.875	4.581	0.474	0.525
8.150	0.077	0.875	4.907	0.333	0.658
1.774	0.965	0.061	5.339	0.190	0.787
2.933	0.949	0.085	5.840	0.118	0.860
3.600	0.860	0.160	6.814	0.083	0.900

Tabelle 10 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₂NHIDE

Ansatz: 5 ml 1,225 m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + 5 ml 0,15 m NaClO₄ + 10 ml 0,1 m NaClO₄
 Vergleichslösung: 0,1 m Na₂ClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9900Å	E 9995Å	pH	E 9804Å	E 9900Å	E 9995Å
1.857	0.959	0.061	0.014	6.814	0.089	0.849	0.088
3.015	0.931	0.069	0.012	7.910	0.079	0.861	0.089
3.483	0.907	0.088	0.013	7.910	0.079	0.861	0.089
3.950	0.850	0.147	0.021	9.328	0.076	0.851	0.093
4.372	0.737	0.245	0.030	10.111	0.076	0.828	0.111
4.689	0.602	0.363	0.038	10.810	0.068	0.730	0.159
4.982	0.462	0.497	0.051	11.190	0.059	0.604	0.209
5.321	0.319	0.632	0.066	11.450	0.052	0.488	0.254
5.670	0.207	0.732	0.079	11.830	0.042	0.311	0.304
6.055	0.135	0.803	0.082				

Tabelle 11 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₂GIS

Ansatz: 5 ml $1,21 \cdot 10^{-2}$ m NpO₂ClO₄ in 0,1 m HClO₄ + 5 ml 10^{-1} m H₂GIS + 15 ml 0,1 m NaClO₄

Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9859Å	pH	E 9804Å	E 9858Å
1.904	0.948	0.178	4.748	0.830	0.256
2.417	0.945	0.179	5.064	0.803	0.283
3.044	0.941	0.185	5.540	0.765	0.301
3.938	0.906	0.207	6.031	0.755	0.323

Tabelle 12 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₂GIS

Ansatz: 5 ml $1,21 \cdot 10^{-2}$ m NpO₂ClO₄ in 0,1 m HClO₄ + 10 ml 10^{-1} m H₂GIS + 10 ml 0,1 m NaClO₄

Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9859Å	pH	E 9804Å	E 9858Å
1.922	0.946	0.177	4.919	0.721	0.325
3.404	0.925	0.196	5.473	0.669	0.369
4.210	0.841	0.256	6.177	0.643	0.388
4.611	0.773	0.300	7.179	0.633	0.394

Tabelle 13 Kationenaustausch Pu(V)/H₂IDE

Ansatz: 200,0 mg Dowex, X 12, 50/100 mesh, NH₄-Form +
 10 ml Stammlösung (5 ml 0,1 m NH₄HIDE + 1 ml 0,1 n
 HClO₄ + 0,1 ml Aktivität mit 0,1 m NH₄ClO₄ auf 100 ml
 aufgefüllt)

Kontaktzeit: 2 Stunden Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	q	pH	q	pH	q	pH	q
3.30	24.35	4.71	21.50	5.19	16.25	5.73	9.70
3.67	24.30	4.71	17.35	5.25	16.30	5.77	10.80
4.10	21.75	4.745	21.70	5.305	14.30	5.79	8.50
4.33	23.45	4.79	19.30	5.42	12.30	5.83	8.30
4.50	22.60	4.89	18.15	5.435	13.90	5.86	10.35
4.535	23.05	4.89	18.12	5.47	10.20	5.92	8.25
4.55	23.50	4.97	18.55	5.525	17.76	6.00	6.88
4.585	21.45	5.01	18.83	5.63	10.68	6.00	5.95
4.63	21.00	5.02	16.60	5.65	10.98	6.12	6.08
4.65	20.15	5.02	16.40	5.70	7.00	6.13	5.41
4.68	23.50	5.09	16.80	5.72	10.09	6.22	4.50

Tabelle 14 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTE

Ansatz: 5 ml $1,24 \cdot 10^{-2}$ m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + 10 ml
 $2,5 \cdot 10^{-2}$ m Na₂HNTe + 5 ml 0,15 m NaClO₄ + 5 ml 0,1 m HClO₄

Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9900Å	E 9995Å	pH	E 9804Å	E 9900Å	E 9995Å
1.824	0.970	0.066	0.012	4.828	0.572	0.391	0.053
2.572	0.931	0.083	0.013	5.108	0.446	0.500	0.060
3.330	0.901	0.116	0.018	5.479	0.293	0.640	0.078
4.052	0.820	0.175	0.027	6.789	0.083	0.812	0.098
4.490	0.708	0.271	0.037	7.562	0.072	0.834	0.101

pH	E 9804Å	E 9900Å	E 9995Å	pH	E 9804Å	E 9900Å	E 9995Å
8.299	0.070	0.831	0.102	10.985	0.059	0.662	0.170
9.187	0.070	0.824	0.102	11.210	0.058	0.599	0.200
9.787	0.071	0.810	0.108	11.395	0.051	0.516	0.232
10.210	0.069	0.783	0.119	11.615	0.047	0.424	0.263
10.591	0.065	0.745	0.141	11.950	0.041	0.282	0.305

Tabelle 15 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NTE

Ansatz: 5 ml $2,61 \cdot 10^{-3}$ m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + 10 ml $5 \cdot 10^{-3}$ m Na₂HNTE + 1 ml 1,5 m NaClO₄ + 4 ml 0,1 n HClO₄ + 5 ml 0,1 m NaClO₄

Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9900Å	E 9995Å	pH	E 9804Å	E 9900Å	E 9995Å
1.784	0.980	0.060	0.010	7.370	0.078	0.825	0.108
2.986	0.953	0.063	0.007	8.230	0.053	0.830	0.106
4.049	0.926	0.086	0.010	8.230	0.053	0.830	0.106
4.630	0.865	0.137	0.015	9.035	0.042	0.821	0.100
5.113	0.748	0.250	0.034	9.991	0.044	0.813	0.121
5.520	0.569	0.401	0.051	11.038	0.048	0.683	0.181
5.809	0.430	0.521	0.070	11.242	0.048	0.627	0.222
6.200	0.260	0.659	0.087	11.468	0.035	0.540	0.247
6.510	0.170	0.742	0.099	11.880	0.022	0.363	0.320
6.880	0.111	0.790	0.103				

Tabelle 16 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NPDE

Ansatz: 5 ml $1,25 \cdot 10^{-2}$ m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + 5 ml $5 \cdot 10^{-2}$ m Na₂HNPDE + 5 ml 0,15 m NaClO₄ + 5 ml 0,1 n HClO₄ + 5 ml 0,1 m NaClO₄

Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9900Å	E 9995Å	pH	E 9804Å	E 9900Å	E 9995Å
1.895	0.980	0.060	0.013	8.015	0.080	0.884	0.078
2.642	0.949	0.070	0.013	9.378	0.080	0.870	0.083
3.549	0.870	0.133	0.018	10.368	0.077	0.830	0.112
4.155	0.771	0.218	0.022	10.900	0.073	0.751	0.151
4.642	0.664	0.327	0.036	11.210	0.068	0.660	0.193
5.055	0.512	0.470	0.050	11.460	0.060	0.555	0.234
5.397	0.375	0.598	0.061	11.686	0.051	0.441	0.279
5.897	0.212	0.749	0.074	12.010	0.039	0.288	0.327
6.547	0.113	0.839	0.081				

Tabelle 17 Kationenaustausch Np(V)/H₃NTE

Ansatz: 200,0 mg Dowex, X 12, 50/100 mesh, NH₄-Form + 10 ml Stammlösung ($50 \text{ ml } 2 \cdot 10^{-2} \text{ m } (\text{NH}_4)_2\text{HNTE} + 0,05 \text{ ml Aktivität mit } 0,1 \text{ m NH}_4\text{ClO}_4 \text{ auf } 250 \text{ ml aufgefüllt}$)

Kontaktzeit: 2 Stunden Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	q	pH	q	pH	q	pH	q
3.49	19.23	4.18	16.91	4.51	15.15	4.63	15.60
3.66	18.58	4.25	16.89	4.54	16.27	4.70	14.89
3.90	19.43	4.33	15.16	4.56	15.89	4.80	15.12
4.12	17.02	4.41	15.26	4.62	16.06	4.90	13.49
4.14	17.61						

Tabelle 18 Kationenaustausch Pu(V)/H₃NTE

Ansatz: 200,0 mg Dowex 50, X 12, 50/100 mesh, NH₄-Form +
 10 ml Stammlösung (25 ml 0,02 m (NH₄)₂HNTE (mit
 NH₄ClO₄ auf $\mu = 0,1$ eingestellt) + 1 ml 0,1 n HClO₄ +
 0,1 ml Aktivität mit 0,1 m NH₄ClO₄ auf 100 ml aufgefüllt)
 Kontaktzeit: 2 Stunden Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	q	pH	q	pH	q	pH	q
3.11	22.60	3.85	20.28	4.93	12.06	5.34	6.00
3.13	21.43	4.02	19.10	5.04	10.65	5.34	10.03
3.19	22.70	4.05	16.80	5.06	9.55	5.49	7.08
3.23	22.99	4.06	18.95	5.09	9.23	5.55	4.40
3.39	21.10	4.53	15.17	5.09	7.20	5.56	4.90
3.40	18.87	4.58	16.95	5.13	8.40	5.56	7.32
3.61	20.80	4.59	15.65	5.15	11.60	5.69	4.80
3.71	22.17	4.71	15.10	5.17	10.85	5.82	3.34
3.71	20.00	4.75	11.45	5.20	8.15	5.86	2.89
3.72	21.70	4.89	12.20	5.23	8.05	5.95	3.95
3.75	20.93	4.91	13.90	5.33	7.00		

Tabelle 19 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₄ÄDTE

Ansatz: 5 ml $2,54 \cdot 10^{-3}$ m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + 10 ml
 $2,5 \cdot 10^{-3}$ m H₄ÄDTE + 10 ml 1,9 m NaClO₄
 Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9884Å	E 9874Å	E 9976Å
2.664	0.950	0.102	0.134	0.017
3.598	0.864	0.181	0.206	0.027
4.100	0.717	0.310	0.319	0.042
4.384	0.621	0.396	0.393	0.053
4.703	0.477	0.517	0.499	0.066
5.141	0.315	0.650	0.613	0.085

pH	E 9804A	E 9884A	E 9874A	E 9976A
5.744	0.192	0.762	0.710	0.103
6.402	0.136	0.801	0.743	0.103
7.141	0.124	0.839	0.798	0.109
7.835	0.124	0.874	0.855	0.102
8.430	0.130	0.900	0.900	0.090
9.021	0.138	0.921	0.939	0.086
9.430	0.139	0.921	0.945	0.089
9.902	0.133	0.901	0.930	0.089
10.430	0.130	0.864	0.889	0.119
10.954	0.113	0.759	0.778	0.167
11.192	0.104	0.675	0.687	0.213
11.400	0.085	0.573	0.581	0.249
11.680	0.070	0.465	0.435	0.320
12.100	0.034	0.239	0.226	0.394

Tabelle 20 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NHÄDTE

Ansatz: 5 ml $1,23 \cdot 10^{-2}$ m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + 5 ml
 $7 \cdot 10^{-2}$ m H₃NHÄDTE + 5 ml 0,125 m NaClO₄ + 10 m
0,1 m NaClO₄

Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804A	E 9884A	E 9874A	E 9976A
1.659	0.965	0.099	0.112	0.018
1.984	0.950	0.108	0.120	0.018
2.345	0.913	0.144	0.153	0.019
2.619	0.853	0.178	0.194	0.025
2.821	0.795	0.235	0.246	0.030
2.972	0.730	0.286	0.293	0.047
3.097	0.673	0.343	0.343	0.043
3.229	0.607	0.390	0.395	0.050

pH	E 9804Å	E 9884Å	E 9874Å	E 9976Å
3.347	0.547	0.435	0.434	0.053
3.548	0.447	0.520	0.513	0.060
3.715	0.371	0.587	0.572	0.068
3.878	0.302	0.640	0.627	0.082
4.105	0.235	0.694	0.676	0.087
4.413	0.173	0.742	0.729	0.092
4.855	0.130	0.780	0.763	0.093
5.420	0.111	0.800	0.778	0.098
6.100	0.106	0.801	0.784	0.096
6.986	0.112	0.831	0.824	0.091
7.900	0.128	0.870	0.873	0.083
8.566	0.128	0.871	0.888	0.080
9.107	0.129	0.870	0.877	0.085
9.615	0.129	0.864	0.875	0.090
10.080	0.127	0.843	0.853	0.102

Tabelle 21 Spektralphotometrische Titration Np(V)/H₃NHÄDTE

Ansatz: 5 ml $2,53 \cdot 10^{-3}$ m NpO₂ClO₄ in 0,1 n HClO₄ + $7 \cdot 10^{-2}$ m
H₂NHÄDTE + 5 ml 0,15 m NaClO₄ + 10 ml 0,1 m NaClO₄
Vergleichslösung: 0,1 m NaClO₄ Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	E 9804Å	E 9884Å	E 9874Å	E 9976Å
1.725	0.947	0.100	0.134	0.018
2.661	0.825	0.220	0.224	0.028
2.990	0.677	0.320	0.328	0.044
3.148	0.605	0.365	0.367	0.048
3.455	0.484	0.517	0.499	0.070
3.950	0.258	0.662	0.617	0.093
4.690	0.138	0.769	0.707	0.113
5.494	0.110	0.795	0.733	0.119

pH	E 9804A	E 9884A	E 9874A	E 9976A
6.750	0.098	0.805	0.748	0.110
7.810	0.117	0.856	0.842	0.098
8.700	0.113	0.854	0.857	0.090
9.330	0.117	0.854	0.852	0.095
10.095	0.121	0.841	0.840	0.110
10.601	0.102	0.778	0.772	0.137
11.155	0.084	0.623	0.618	0.210
11.510	0.061	0.479	0.472	0.272
12.030	0.050	0.278	0.261	0.390

Tabelle 22 Kationenaustausch Pu(V)/H₄ÄDTE

Ansatz: 200,0 mg Dowex, X 12, 50/100 mesh, NH₄-Form +
 10 ml Stammlösung (5 ml 0,01 m (NH₄)₂H₂ÄDTE (mit
 NH₄ClO₄ auf $\mu = 0,1$ eingestellt) + 5 ml 0,1 n HClO₄ +
 0,1 ml Aktivität mit 0,1 m NH₄ClO₄ auf 100 ml aufge-
 füllt)

Kontaktzeit: 2 Stunden Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	q	pH	q	pH	q	pH	q
3.50	19.40	3.27	22.15	4.17	10.16	4.445	14.03
3.68	16.96	3.16	23.40	4.175	13.38	4.45	16.25
3.77	18.70	3.47	17.79	4.23	13.62	4.49	6.71
3.80	19.24	3.95	17.51	4.24	15.17	4.51	8.98
3.85	19.82	3.985	17.46	4.295	10.71	4.53	8.51
3.855	17.89	3.99	17.47	4.31	9.53	4.54	6.51
3.90	17.12	4.02	18.24	4.315	11.55	4.57	4.52
3.90	18.72	4.09	13.04	4.325	16.98	4.585	7.18
3.95	14.20	4.110	12.54	4.415	10.59	4.615	8.17
3.95	19.17	4.14	11.32	4.425	6.99	4.67	4.52
3.60	23.26	4.155	13.62	4.44	9.61		

Tabelle 23 Kationenaustausch Pu(V)/H₃NHÄDTE

Ansatz: 200,0 mg Dowex, X 12, 50/100 mesh, NH₄-Form +
10 ml Stammlösung (25 ml 0,0033 m (NH₄)₂HNHÄDTE
(mit NH₄ClO₄ auf μ = 0,1 eingestellt + 0,1 ml Akti-
vität mit 0,1 m NH₄ClO₄ auf 100 ml aufgefüllt)

Kontaktzeit: 2 Stunden Temperatur: 25,0±0,2°C

pH	q	pH	q	pH	q	pH	q
3.10	22.67	3.78	15.10	4.06	13.20	4.29	8.25
3.27	20.95	3.86	16.86	4.06	13.97	4.38	6.22
3.31	22.75	3.91	18.04	4.08	9.10	4.40	8.44
3.43	19.55	3.93	15.60	4.095	11.40	4.45	8.69
3.54	18.67	3.94	13.00	4.11	15.20	4.33	9.50
3.57	17.40	3.95	16.70	4.15	11.70	4.53	7.81
3.60	17.50	3.97	15.70	4.15	11.60	4.64	5.21
3.63	17.75	3.99	14.30	4.215	9.00	4.68	5.93
3.70	16.70	3.99	16.45	4.255	9.60	4.73	4.21
3.77	14.64	4.02	13.75	4.24	9.68	4.91	2.69
3.78	14.70	4.02	10.70	4.25	10.00	5.03	2.89

6. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) A. Werner Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 2584 (1901)
- (2) H. Ley Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 354 (1909)
- (3) G.T. Morgan,
H.D.K. Drew J.Chem.Soc. 117, 1456 (1920)
- (4) R. Pecsok,
R. Juvet J.Am.Chem.Soc. 75, 1202 (1953)
- (5) A. Ringboom,
S. Siitonen,
B. Skrifvars Act.Chem.Scand. 11, 551 (1957)
- (6) A.I. Moskvín,
J. Géléceanu,
A.V. Lapickij Dokl.Akad.Nauk. SSSR 149, 611 (1963)
- (7) Y.A. Zolotov,
Y.P. Novikov Russ.J.Inorg.Chem. 4, 763 (1959)
- (8) A.D. Gel'man,
M.P. Metodera Dobl.Akad.Nauk SSSR 124, 69 (1959)
- (9) Y.A. Zolotov,
I.N. Marov,
A.I. Moskvín Russ.J.Inorg.Chem. 6, 539 (1961)
- (10) Y.A. Zolotov,
I.P. Alimarin J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 691 (1963)
- (11) A.D. Gel'man,
P.I. Artyukhin,
A.I. Moskvín Zhur.Neorg.Khim. 4, 1232 (1959)
- (12) A.D. Gel'man,
P.I. Artyukhin,
A.I. Moskvín Russ.J.Inorg.Chem. 4, 599 (1959)
- (13) O.L. Kabanova,
M.A. Danuschenkova,
R.N. Paley Anal.Chim.Acta 22, 66 (1960)
- (14) O.L. Kabanova,
M.A. Danuschenkova,
R.N. Paley Russ.J.Inorg.Chem. 6, 401 (1961)
- (15) G. Schwarzenbach,
H. Flaschka Die komplexometrische Titration
S. 7, Stuttgart (1965)
- (16) M. Yasuda,
K. Yamasaki,
H. Ohtaki Bull.Chem.Soc. Japan 33, 1067 (1960)
- (17) F. Basolo,
Y.T. Chen J.Am.Chem.Soc. 76, 953 (1954)
- (18) K.S. Rajan,
A.E. Martell J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 789 (1964)

- (19) L.C. Thompson,
B.L. Sharer et al. Adv.Chem.Soc. 71, 169 (1967)
- (20) S.H. Eberle,
S.A.H. Ali Z.Allg.Anorg.Chem. 361, 1 (1968)
- (21) R. Skochdopole,
S. Chaberek J.Inorg.Nucl.Chem. 11, 222 (1959)
- (22) T. Moeller,
R. Ferrus J.Inorg.Nucl.Chem. 20, 261 (1961)
- (23) C. Keller,
S.H. Eberle Radiochim.Acta 8, 65 (1967)
- (24) P.G. Hagan,
J.M. Cleveland J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 2909 (1966)
- (25) S.H. Eberle KFK-281, S. 45 (1965)
- (26) G. Schwarzenbach Helv.Chim.Act. 32, 839 (1949)
- (27) K.H. Schröder Act.Chem.Scand. 19, 1797 (1965)
- (28) P.H. Mechlynck,
W. Schietecatte Anal.Chem.Act. 19, 577 (1958)
- (29) M.T. Beck,
S. Görög Act.Chim.Acad.Scient.Hung. 22, 159 (1960)
- (30) A.E. Martell Stability Constants
S. 426, New York (1964)
- (31) A.E. Martell Stability Constants
S. 507, New York (1964)
- (32) A.E. Martell Stability Constants
S. 634, New York (1964)
- (33) S.H. Eberle,
I. Bayat Inorg.Nucl.Chem.Letters
1968 im Druck
- (34) J. Fuger J.Inorg.Nucl.Chem. 5, 322 (1958)
- (35) A.E. Martell Stability Constants
S. 459, New York (1964)
- (36) J. Hoard,
M. Lind,
J. Silverton J.Am.Soc. 83, 2771 (1961)
- (37) G. Schwarzenbach et al. Helv.Chim.Act. 38, 1147 (1955)
- (38) S.A.H. Ali KFK-580, S. 48 (1967)
- (39) R.G. Bates Determination of pH
S. 74, New York (1964)