

Die Isolierung und Charakterisierung von Komplexen des Uran(IV) mit Di-(2-äthylhexyl)-orthophosphorsäure aus Perchlor-, Schwefel- und Salpetersäurelösungen*

Von

E. R. Schmid und W. Pfannhauser

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien,
Währinger Straße 38, A-1090 Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 17. März 1971)

The Isolation and Characterization of Complexes of Uranium(IV) with Di-(2-ethylhexyl)-orthophosphoric Acid from Perchloric, Sulphuric and Nitric Acid Solutions

The preparation and characterization of complexes of uranium(IV) by extraction of U(IV) from sulfuric, perchloric, phosphoric and nitric acid solutions with undiluted di-(2-ethylhexyl)-orthophosphoric acid (HDEHP) is described. The composition of the complexes in contact with sulfuric and perchloric acid follows the formula $[U(DEHP)_4]_n$; complexes in contact with nitric acid correspond to $[U(NO_3)(DEHP)_3]_n$. Absorption spectroscopy in the infrared region ($4000\text{—}625\text{ cm}^{-1}$) yielded structural information about these complexes, especially about the presence of nitrate. The characteristic absorption bands are discussed as well as possible types of bonding of the nitrate ion and of uranium.

Die Herstellung und Charakterisierung von Komplexen des Uran(IV) durch Extraktion des U(IV) aus schwefel-, perchlor-, phosphor- und salpetersauren Lösungen mit unverdünnter Di-(2-äthylhexyl)-orthophosphorsäure (HDEHP) wird beschrieben. Die Zusammensetzung der in Kontakt mit Schwefel- und Perchlorsäure erhaltenen Komplexe entspricht der Formel $[U(DEHP)_4]_n$, die in Kontakt mit Salpetersäure erhaltenen Komplexe besitzen die Formel $[U(NO_3)(DEHP)_3]_n$. Durch Aufnahme von Absorptionsspektren im infraroten Bereich ($4000\text{ bis }625\text{ cm}^{-1}$) konnten Anhaltspunkte über die Struktur der Komplexe — insbesondere über die Anwesenheit des Nitrats — erhalten werden. Die charakteristischen Banden werden diskutiert und mögliche Bindungsarten des Nitrats und Urans besprochen.

* Herrn Univ.-Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

Einleitung

Bei früheren Arbeiten^{1, 2} beobachteten wir, daß Uran(IV) und Di-(2-äthylhexyl)-orthophosphorsäure (abgekürzt *HDEHP*) in höheren Konzentrationen zu viskosen, aggregierten Verbindungen reagieren, die bei Vorliegen sehr hoher *HDEHP*- und Uran(IV)-Konzentrationen sich als wachsartige Feststoffe abscheiden. Untersuchungen von *Baes* und Mitarb.³ mit Uranylionen und von *Peppard* und *Ferraro*⁴ mit Zirkonium(IV), Hafnium(IV), Cer(IV) und Thorium(IV) ergaben, daß auch diese Ionen mit *HDEHP* unter Bildung hochmolekularer Verbindungen reagieren. Ziel der vorliegenden Arbeit war, Uran(IV)-*HDEHP*-Komplexe aus mineralsauren Lösungen (HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 und HNO_3) herzustellen und zu charakterisieren. Dies geschah sowohl analytisch, um die stöchiometrische Zusammensetzung zu ermitteln, als auch durch Aufnahme von Infrarotabsorptionsspektren, um Aussagen über die Bindungsverhältnisse machen zu können.

Experimenteller Teil

1. Chemikalien

Das *HDEHP* besaß dieselben Spezifikationen und wurde genauso gereinigt, wie in einer früheren Arbeit² beschrieben.

2. Herstellung der Uran(IV)-Standardlösungen

Die U(IV)-Standardlösungen wurden durch elektrolytische Reduktion aus mineralsauren U(VI)-Lösungen erhalten. Als Kathode diente ein Platintiegel, als Anode eine Platinspirale. Der Anodenraum war durch ein Glasdiaphragma vom Kathodenraum getrennt.

2.1. U(IV)-Perchloratlösung

U_3O_8 wurde durch längeres Erwärmen in Perchlorsäure gelöst und die klare Lösung bei 4 V und 70—150 mA elektrolysiert. Am Ende der Elektrolyse enthielt die Lösung 218 g/l U(IV) und war 4.5*m* an Perchlorsäure.

2.2. U(IV)-Sulfatlösung

U_3O_8 wurde durch mehrtäg. Erwärmen in H_2SO_4 gelöst und anschließend bei 2.5 V und 30 mA elektrolysiert. Die Lösung enthielt 21 g/l U(IV) und war 4.0*m* an Schwefelsäure.

2.3. U(IV)-Phosphatlösung

U_3O_8 wurde in konz. Phosphorsäure gelöst, anschließend bei 2.5 V und 15 mA elektrolysiert. Während der Elektrolyse werden ständig Protonen

¹ E. R. Schmid und W. Pfannhauser, Mikrochim. Acta [Wien], **1971**, 434.

² E. R. Schmid und W. Pfannhauser, Mikrochim. Acta [Wien], **1971**, 250.

³ C. F. Baes, R. A. Zingaro und C. F. Coleman, J. Physic. Chem. **62**, 129 (1958).

⁴ D. F. Peppard und J. R. Ferraro, J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 275 (1959).

verbraucht; die Säurekonzentration sinkt daher. Sie muß während der Elektrolyse so hoch gehalten werden, daß kein U(IV)-Phosphat ausfällt. Am Ende der Elektrolyse enthielt die Lösung 12.75 g/l U(IV) und war 11.8m an Phosphorsäure.

2.4. U(IV)-Nitratlösung

Eine salpetersaure Uranylnitratlösung wurde 0.1m an Hydrazin gemacht und anschließend bei 4 V und 40 mA elektrolysiert. Die Lösung hatte dann einen U(IV)-Gehalt von 300 g/l und war 4m an Salpetersäure.

2.5. Analyse der Standardlösungen

Die Bestimmung des U(IV)- und U(VI)-gehalts erfolgte wie bereits früher beschrieben². Weiters konnte aus den IR-Spektren der U(IV)—HDEHP-Komplexe auf Grund des Fehlens der charakteristischen Uranylbande⁵ bei 930 cm⁻¹ mit Sicherheit geschlossen werden, daß kein U(VI) während der Komplexbildung und des Pressens der Kaliumbromidpille entstanden war. Der Gehalt an freier Säure wurde durch potentiometrische Titration bestimmt⁶.

3. Herstellung der Komplexe

Die Herstellung der Komplexe zwischen HDEHP und U(IV) in mineral-sauren Lösungen erfolgte durch Schütteln von 2 ml unverd. HDEHP mit 1-ml-Portionen der entsprechenden wäßrigen U(IV)-Lösung in Zentrifugen-gläsern. Anschließend wurden die Phasen durch Zentrifugieren getrennt, die wäßr. Phase verworfen und die org. abermals mit frischer U(IV)-Lösung geschüttelt. Das wurde solange wiederholt, bis die wäßrige Gleichgewichts-phase dieselbe U(IV)-Konzentration wie die Ausgangslösung besaß. Die Komplexe schieden sich als wachsartige Festkörper ab, nur im Fall der Phosphorsäure entstand wegen des kleinen Verteilungsverhältnisses des U(IV) in diesem System eine hochviskose, ölige Flüssigkeit. Die Festkörper wurden auf einer Glasnutsche abgesaugt und mehrfach mit Wasser gewaschen, um Reste der wäßr. U(IV)-Lösung zu entfernen. Ein Teil der Produkte wurde im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet, ein anderer Teil zur Entfernung etwa nicht umgesetzter HDEHP mit Aceton gewaschen und trocken gesaugt.

4. Analyse der Komplexe

Für die Uranbestimmung wurde eine genaue Einwaage des Komplexes entweder in einem Platintiegel verascht, mit K₂S₂O₇ geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, in einen Meßkolben gebracht und ein Aliquot für die Uranbestimmung entnommen oder in einem Becherglas mit Königswasser auf einem Sandbad durch mehrfaches Eindampfen der Komplex zerstört, der Rückstand mit HCl aufgenommen, in einen Meßkolben übergeführt und ein Aliquot entnommen. Das Aliquot wurde mit 5 ml einer gesätt. Aluminiumnitratlösung als Aussalzmittel versetzt, mit 30proz. Tri-n-butylphosphat in Xylol extrahiert und in der org. Phase Uran spektral-photometrisch mit Dibenzoylmethan⁷ bestimmt. Der Gehalt an C, H, N

⁵ B. M. Gatehouse und A. E. Comyns, J. Chem. Soc. 1958, 3965.

⁶ E. R. Schmid und E. Jünger, Z. anal. Chem. 1971 (im Druck).

⁷ Yoshimi Umezaki, Bull. Chem. Soc. Jap. 36, 769 (1963).

wurde in konventioneller Art mit einer Mikroverbrennungsapparatur ermittelt. Die Infrarotspektren wurden mit dem Modell 237 der Firma Perkin-Elmer im Bereich von 4000 bis 625 cm^{-1} aufgenommen. Von der Verbindung wurden 1.2 mg mit 150–250 mg KBr fein verrieben, eine Pille gepreßt und diese der Messung zugeführt. *Peppard* und *Ferraro*⁴ fanden zwischen den Spektren von Nujollösungen und Kaliumbromidpreßlingen der *HDEHP*-Komplexe keinen Unterschied.

5. Stabilität der Komplexe

Die isolierten, wachsartigen, grügefärbten Komplexe besaßen unterschiedliche Stabilität. Die in Kontakt mit HNO_3 hergestellten Verbindungen besaßen die geringste Stabilität. Intensive Lichteinwirkung, Temperaturerhöhung, aber auch schon Wasserstrahlvakuum bewirkten binnen 12 bis 24 Stunden eine Zersetzung des Komplexes. Dabei zerfloß die wachsartige Verbindung unter Gelbfärbung wahrscheinlich zu dem von *Baes* und Mitarb.³ hergestellten Komplex der Zusammensetzung $\text{UO}_2(\text{DEHP})_2$ und freier *HDEHP*. Aufbewahrung im Kühlschrank in braunen Glasphiolen, vor Licht geschützt unter Stickstoff und in kompakter Form, begünstigt die Stabilität sehr. Die Komplexe konnten über mehrere Wochen stabil gehalten werden. Die aus schwefel-, perchlor- und phosphorsäuren Lösungen isolierten Verbindungen waren wesentlich stabiler und konnten unter Einhaltung der soeben genannten Vorkehrungen über Monate unzersetzt aufbewahrt werden.

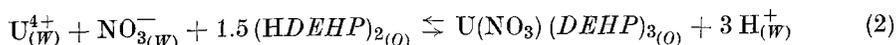
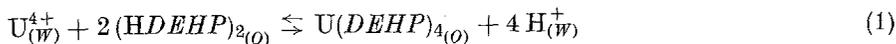
Ergebnisse

Molverhältnis Uran : Di-(2-äthylhexyl)-orthophosphat

Bei den in Kontakt mit HNO_3 hergestellten Komplexen betrug das Molverhältnis Uran : *DEHP* = 1 : 2.98.

Zahlenverhältnisse von 1 : 4.25 und 1 : 4.1 ergaben sich für die in Kontakt mit schwefel- und perchlorsauren Lösungen hergestellten Komplexe.

Gemeinsam mit den aus der Elementaranalyse für C, H und N erhaltenen Werten (Tab. 1) ergaben sich als Formel für die Komplexzusammensetzungen aus schwefel- und perchlorsauren Lösungen $\text{U}(\text{DEHP})_4$ und aus salpetersäuren Lösungen $\text{U}(\text{NO}_3)(\text{DEHP})_3$. Formelmäßig läßt sich die Bildung durch Gl. (1) und (2) ausdrücken:



wobei (*W*) das Vorliegen der Spezies in der wäßrigen und (*O*) in der organischen Phase bedeutet.

Die Ergebnisse an Komplexen, die in Kontakt mit Phosphorsäure hergestellt wurden, können nicht unmittelbar verglichen werden, da $\text{U}(\text{IV})$ nur schlecht aus Phosphorsäure mit *HDEHP* extrahierbar ist und so nur teilweise mit $\text{U}(\text{IV})$ gesättigte, ölige organische Phasen ent-

standen, die noch freies *HDEHP* enthielten, was sich bei der Auswertung der IR-Spektren bestätigte.

Tabelle 1. Zusammensetzung der U(IV)—*HDEHP*-Komplexe

Komplexe, hergestellt in Kontakt mit	Elementaranalyse								Komplex- zusammen- setzung
	berechnet (%)				gefunden (%)				
	C	H	N	U	C	H	N	U	
Schwefelsäure	50,4	8,92	—	15,62	49,06	8,90	—	15,52	U(<i>DEHP</i>) ₄
Perchlorsäure	50,4	8,92	—	15,62	49,85	8,90	—	15,07	U(<i>DEHP</i>) ₄
Salpetersäure	45,4	8,11	1,2	18,8	43,79	8,28	1,05	19,02	U(NO ₃) (<i>DEHP</i>) ₃

Infrarotspektren

In Abb. 1 sind die Infrarotspektren wiedergegeben. Tab. 2 enthält eine Aufstellung der beobachteten Banden und ihre Zuordnung nach ⁴, ⁵, ¹⁰.

Diskussion

Die Spektren der U(IV)-*HDEHP*-Komplexe, die in Kontakt mit Schwefel- und Perchlorsäure hergestellt wurden, gleichen einander sehr (Abb. 1). Unterschiedlich zu reinem *HDEHP* sind in den U(IV)-Komplexen die Banden, die von der O—H-Deformationschwingung und der durch Wasserstoffbrücken gebundenen O—H-Gruppe herrühren, nicht zu sehen. Dies ist verständlich, da ja das Proton der Di-(2-äthylhexyl)-orthophosphorsäure durch das U(IV)-Ion in den U(IV)—*DEHP*-Komplexen ersetzt ist. Weiters tritt die P—O-Streckschwingung bei 1225 cm⁻¹ in reinem *HDEHP*⁴ auf, in den vollständig mit U(IV) gesättigten, wachsartigen verfestigten Komplexen jedoch nicht, da dort das U(IV)-Kation an den Sauerstoff der P—O-Gruppe gebunden ist.

Die in Kontakt mit Phosphorsäure hergestellten U(IV)—*DEHP*-Komplexe zeigen in den Spektren die Bande bei 1225 cm⁻¹ und der O—H-Schwingungen, da wegen der geringen Extrahierbarkeit des U(IV) aus Phosphorsäure die organische Phase nicht mit U(IV) gesättigt war und noch unbeladenes *HDEHP* enthielt.

Im Bereich von 1160 bis 1040 cm⁻¹ überlagern einander verschiedene Schwingungsbanden, die nur schlecht bis gar nicht aufgelöst sind: Die symmetrische Schwingung der POO-Gruppe liegt^{8, 9} bei 1080 cm⁻¹, wo auch die antisymmetrische P—O-Streckschwingung eine Bande besitzt. Die P—O—C-Valenzschwingung befindet sich¹⁰ bei 1030 cm⁻¹.

⁸ H. Gerding und J. W. Maarsen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **76**, 431 (1957).

⁹ D. E. C. Corbridge und E. J. Loewe, J. Chem. Soc. **1955**, 4555.

¹⁰ J. Derkosch, Absorptionsspektralanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet. Frankfurt: Akadem. Verlagsges. 1967.

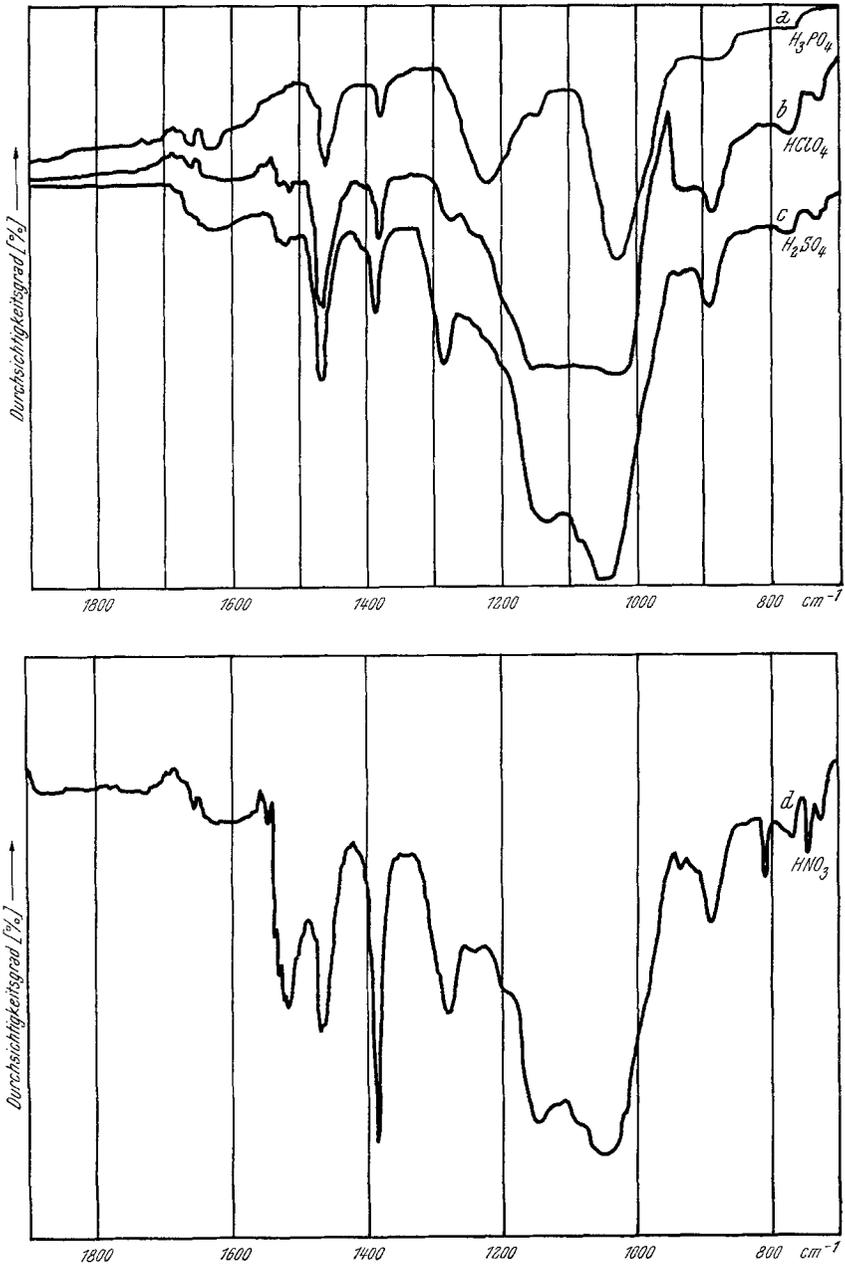


Abb. 1. IR-Absorptionsspektren der Uran(IV)-Di-(2-äthylhexyl)-ortho-phosphatkomplexe, hergestellt in Kontakt mit a) H_3PO_4 , b) HClO_4 , c) H_2SO_4 , d) HNO_3

Tabelle 2. IR-Absorptionsbanden von U(IV)—Di-(2-äthylhexyl)-orthophosphat-Komplexen, sowie von Di-(2-äthylhexyl)-orthophosphorsäure (HDEHP) und Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat (TEHP)

Vorgeschlagene Zuordnung der Banden nach 4, 5, 10	TEHP (cm^{-1})	HDEHP	U(DEHP) ₄	U(NO ₃)(DEHP) ₃
Antisymmetrische O—N—O-Schwingung	—	—	—	1518 (m)
C—H-Deformationsschwingung, C—H-Pendel- schwingung	1470 (m)	1470 (m)	1470 (m)	1470 (m)
CH ₃ -symmetrische Deformationsschwingung	1385 (schw)	1385 (schw)	1385 (m)	1385 (ss)
P—O-Streckschwingung (Dublett) und viell. symmetrische Streckschwingung des NO ₂	1283, 1267 (s)	—	1280 (m)	1280 (m) 1280 (m)
P—O-Streckschwingung	—	1225 (s)	—	—
C—C—C-antisymmetrische Streckschwingung und C—O-Streckschwingung (antisymmetrisch)	1155 (schw) 1115 (schw)	1155 (schw) 1115	{ 1155 1115 }	{ 1155 1115 }
P—O-Streckschwingung (antisymmetrisch)	1025 (ss) breit	1040 (ss) breit	1040 (s)	1040 (s)
CH ₃ -Pendelschwingung	885 (m) 840 (schw)	885 (m)	885 (m)	885 (m)
Nichtplanare Pendelschwingung des NO ₂	—	—	—	808 (m)
P—O-Streckschwingung	788 (schw) 745 (schw)	720 (schw)	720 (schw)	720 (schw)

Abkürzungen: (s) stark, (ss) sehr stark, (schw) schwach, (m) mittel.

breites, wenig konturiertes
Bandensystem

Die Bande bei 1280 cm^{-1} rührt von der antisymmetrischen POO^- -Streckschwingung her. *Maarsen* und *Smit*¹¹ konnten zeigen, daß sich die Bande bei Salzbildung des HDEHP zu 1200 cm^{-1} verschiebt. Die Verschiebung zu höheren Frequenzen erklären *Maarsen* und *Smit*¹¹ sowie *Peppard* und *Ferraro*⁴ durch einen höheren Grad an Kovalenz der Bindung zwischen dem Metallion und dem Sauerstoffatom des Phosphats. In Tab. 3 ist das $\text{U}(\text{DEHP})_4$ mit $\text{Li}(\text{DEHP})$, $\text{K}(\text{DEHP})$, $\text{Zr}(\text{DEHP})_4$ und $\text{Hf}(\text{DEHP})_4$ verglichen. Demnach besäße $\text{U}(\text{IV})$ unter den genannten Metallionen den höchsten Grad an Kovalenz.

Tabelle 3. Verschiebung der antisymmetrischen POO^- -Schwingung zu höheren Wellenzahlen mit zunehmender Kovalenz der Metall—Sauerstoffbindung

Verbindung	Frequenz der antisymmetrischen (cm^{-1})	POO^- -Schwingung
$\text{Li}(\text{DEHP})$	1196	4
$\text{K}(\text{DEHP})$	1238	4
$\text{Zr}(\text{DEHP})_4$	1250	4
$\text{Hf}(\text{DEHP})_4$	1250	4
$\text{U}(\text{DEHP})_4$	1280	diese Arbeit

Auch die Spektren der in Kontakt mit Salpetersäure hergestellten $\text{U}(\text{IV})$ — HDEHP -Komplexe zeigen diese Bande bei 1280 cm^{-1} . Ansonsten unterscheiden sie sich aber deutlich von denen des HDEHP und auch von denen der aus Schwefel-, Perchlor- und Phosphorsäure isolierten $\text{U}(\text{IV})$ -Komplexe. Zusätzliche Banden befinden sich bei 808 cm^{-1} und 1518 cm^{-1} und die Banden bei 1280 cm^{-1} und 1385 cm^{-1} treten wesentlich stärker hervor. Nach Untersuchungen von *Gatehouse* und Mitarb.¹² sowie *Peppard* und *Ferraro*⁴ könnten diese Banden Nitrat zugeordnet werden. Das ist eine weitere Stütze für die bereits durch Analyse festgestellte Komplexzusammensetzung mit der Formel $\text{U}(\text{NO}_3)(\text{DEHP})_3$. Darüber hinaus verglichen *Gatehouse* und Mitarb.¹² die Infrarotspektren von ionisch und kordinativ gebundenem Nitrat, letzteres z. B. an Hand des Methylnitrats.

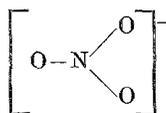
Die Bindung des Nitrats im $\text{U}(\text{NO}_3)(\text{DEHP})_3$ -Komplex könnte im wesentlichen auf drei Arten erfolgen:

Erstens könnte das Nitrat als Anion vorliegen und ionisch gebunden sein. In diesem Falle sollte die antisymmetrische Schwingung im Infrarotspektrum aktiv sein und bei etwa 1370 cm^{-1} liegen. Die symmetrische

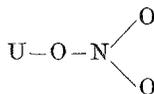
¹¹ *J. W. Maarsen* und *M. C. Smit*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **76**, 724 (1957).

¹² *B. M. Gatehouse*, *S. E. Livingstone* und *R. S. Nyholm*, J. Chem. Soc. **1957**, 4222.

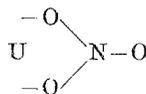
Schwingung bei 1050 cm^{-1} ist stark im Ramanspektrum zu sehen und sollte im Infrarotspektrum, wenn überhaupt, nur sehr schwach auftreten.



1. ionisch;



2. einzähniger Ligand;



3. zweizähniger Ligand.

Zweitens könnte das Nitrat als einzähniger Ligand an das Uran gebunden sein. Drei Banden wären theoretisch zu erwarten und sie sollten ähnlich den in Estern der Salpetersäure auftretenden Banden liegen. Die antisymmetrische O—N—O-Schwingung wäre bei etwa 1500 cm^{-1} und die symmetrische bei etwa 1300 cm^{-1} zu erwarten. Die N—O-Schwingungsbande, die von dem Sauerstoff herrührt, der an das Uran gebunden ist, dürfte nur schwer zu beobachten sein, da wegen der großen Massendifferenz hauptsächlich die U—O und nicht die O—N-Bindung aktiv sein wird.

Drittens könnte das Nitrat als zweizähniger Ligand an das Uran gebunden sein. In diesem Falle wäre die N—O-Bande des nicht an das Uran gebundenen Sauerstoffs bei etwa 1250 cm^{-1} zu erwarten. Die symmetrische und antisymmetrischen N—O-Banden der beiden an das Uran gebundenen Sauerstoffatome sind aus dem unter zweitens genannten Grund nicht sehr intensiv zu erwarten.

Eine eindeutige Entscheidung zugunsten einer dieser drei Bindungsarten des Nitrats ist nicht ohne weiteres möglich und das Nitrat könnte sogar auf zweierlei Art gebunden vorliegen. Auf Grund der beobachteten Banden, besonders der bei 808 cm^{-1} (möglicherweise die nichtplanare Pendelschwingung des NO_2), 1280 cm^{-1} (möglicherweise die symmetrische Streckschwingung des NO_2) und 1518 cm^{-1} (möglicherweise die antisymmetrische Streckschwingung des NO_2 , von Gatehouse und Mitarb.¹² zwischen 1530 und 1480 cm^{-1} gefunden) neigen wir eher zur Annahme, daß das Nitrat im $[\text{U}(\text{NO}_3)(\text{DEHP})_3]_n$ kovalent gebunden ist. Die Bindung des Nitrats als zweizähniger Ligand an das U(IV) würde auch durch Arbeiten von McKay und Woodhead¹³ sowie Schmid und Jünger⁶ gestützt, bei denen beobachtet wurde, daß in salpetersaurer Lösung ein Nitratanion besonders stark an das U(IV) gebunden ist. Allerdings ist auch hier Skepsis geboten, da sich die Beobachtungen in den zitierten Arbeiten auf wäßrige Lösungen beziehen, während in der vorliegenden Arbeit feste Komplexe untersucht wurden, so daß ein direkter Vergleich nicht ohne weiteres möglich ist.

¹³ H. A. C. McKay und J. L. Woodhead, J. Chem. Soc. [London] **1964**, 717.

Eine starke Ähnlichkeit zwischen den Spektren des $\text{U}(\text{NO}_3)(\text{DEHP})_3$, $\text{Th}(\text{NO}_3)(\text{DEHP})_3$ und $\text{UO}_2(\text{DEHP})_2$ beobachteten wir im Bereich von $1250\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, auf den für die beiden letztgenannten Komplexe auch schon von *Peppard* und *Ferraro*⁴ hingewiesen wurde. Eine mögliche Deutung dieser Beobachtung wäre das strukturell gleichartige Vorliegen des Uranatoms in einer Umgebung von jeweils acht Sauerstoffatomen, dies sowohl für das U(VI) in dem von *Baes* und Mitarb.³ beschriebenen Polymeren $[\text{UO}_2(\text{DEHP})_2]_n$ als auch für U(IV) in den von uns hergestellten aggregierten Komplexen $[\text{U}(\text{NO}_3)(\text{DEHP})_3]_n$ und $[\text{U}(\text{DEHP})_4]_n$.

Herrn Prof. Dr. *J. Derkosch* danken wir für seine wertvolle Hilfe bei der Auswertung der IR-Spektren.