

INAUGURAL – DISSERTATION

**zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

vorgelegt von
Carsten Koke, M.Sc.
aus Brilon

Tag der mündlichen Prüfung:
23.11.2018

Zur Thermodynamik trivalenter Actiniden bei erhöhten Temperaturen

Erster Gutachter: Prof. Dr. Petra J. Panak
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Horst Geckeis

ausgeführt am

Physikalisch Chemischen Institut,
Universität Heidelberg

und am

Institut für Nukleare Entsorgung,
Karlsruher Institut für Technologie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2015 bis September 2018 unter Leitung von Prof. Dr. Petra J. Panak am Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT-INE) und am Physikalisch Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Ich danke Frau Prof. Dr. Panak für die wissenschaftliche Betreuung meiner Dissertation sowie für die interessante Themenstellung und die vielen fachlichen Diskussionen während in dieser Zeit.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit sowie die Möglichkeit, meine Studien mit großen Freiheiten am KIT-INE durchführen zu können.

Ein großer Dank gilt den Kollegen, die mich in den drei Teilbereichen dieser Arbeit besonders unterstützt und gefördert haben, wobei meinen eigenen Impulsen stets großer Raum gewährt wurde.

Herrn Dr. Andrej Skerencak-Frech danke ich für die fachliche Unterstützung der Hochtemperaturuntersuchungen der Halogenid- und Pseudohalogenidkomplexierung von Cm(III). Darüber hinaus gilt ihm mein Dank auch für die organisatorische Unterstützung in den letzten Jahren und die vielen Hinweise während der Verschriftlichung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Thomas Rabung danke ich für die Hilfe in der Vorbereitung und Durchführung der spektroskopischen Untersuchung der Cm(III)-Hydrolyse und seinen Einsatz zur der Fertigstellung der notwendigen Infrastruktur. Herrn Dr. Nicolas Finck danke ich für die Überlassung seines Labors für die Präparation der Löslichkeitsuntersuchung. Herrn Dr. Andreas Geist danke ich für die Erlaubnis zur Nutzung seines Labors und für die Begeisterung, mit der Isolierung von Cm(III) aus Abfällen „mal wieder richtige Radiochemie zu machen“. Den Herren Dr. Marcus Altmaier, Dr. Xavier Gaona, Dr. David Fellhauer und Dr. Ágost Gyula Tasi danke ich für die vielen Diskussionen und Hilfestellungen in der Durchführung und Auswertung der Löslichkeitsuntersuchung an $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$.

Herrn Volker Krepper danke ich für die Unterstützung in der Konzeptions- und Konstruktionsphase der neuen Hochtemperaturzelle und für die vielen Antworten zu meinen feinwerkmechanischen Fragen. Frau Dr. Carmen Garcia, Frau Kirsten Hardock und Herrn Robert Götz danke ich für die vielen Hilfestellungen in der Entwurfsphase der Zelle. Herrn Dr. Jörg Rothe danke ich für das brennende Interesse an der neuen Hochtemperaturzelle und für die Finanzierung der Fertigung. Ich wünsche der Spektroskopiegruppe viel Erfolg für den Einsatz der Zelle in der EXAFS-Spektroskopie.

Herrn Dr. Daniel R. Fröhlich danke ich für seine Unterstützung zu jedem Zeitpunkt und in jedem Themenbereich meiner Arbeit. Vor allem betrifft das aber meine grundlegende Ausbildung der EXAFS-Spektroskopie, die ich in vielen gemeinsamen Synchrotronmesszeiten an der KIT-KARA, der HZB BESSY II und dem ESRF erhalten habe.

Die EXAFS-Untersuchungen dieser Arbeit wurden am ESRF in Grenoble und am KIT-KARA durchgeführt. Ich danke den Kollegen Herrn Dr. André Roßberg, Herrn Dr. Andreas Scheinost und Frau Dr. Kathy Dardenne für die umfängliche Unterstützung an den Beamlines.

Allen involvierten Mitarbeitern der technischen Infrastruktur, der Analytikgruppe und des Strahlenschutzes des KIT-INE danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Für das Lektorat dieser Arbeit danke ich neben einigen in anderem Zusammenhang genannten Kollegen auch Frau Dr. Nicole Adam für ihre literarische Stilberatung.

Dank gilt natürlich auch meinen Kollegen, dem „erweiterten Dunstkreis“ der Doktoranden und Postdocs sowie meinen Bürokollegen in Karlsruhe und Heidelberg für das angenehme Arbeitsumfeld und die vielen sachlichen und unsachlichen Gespräche.

Mein größter Dank gilt schließlich meiner Familie sowie meiner Freundin Lea, die mich im Verlaufe der Promotion in allen Belangen nach Kräften unterstützt haben und stets an meiner Seite stehen.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden systematische Untersuchungen zur Thermodynamik der Koordinationschemie von Cm(III) in salinaren Systemen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Fundierte Kenntnisse der aquatischen Chemie der Actiniden bei erhöhten Temperaturen sind wesentlich für den Langzeitsicherheitsnachweis der Endlagerung wärmeentwickelnder Abfälle. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit die Komplexierung von Cm(III) mit anorganischen Liganden im Temperaturbereich von 25 bis 200 °C mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) untersucht.

Im ersten Teil der Dissertation wurde die Koordinationschemie von Cm(III) mit den schwach wechselwirkenden Liganden Chlorid, der wesentlich für die Endlagerung im Steinsalz ist, Bromid sowie Thiocyanat bis 200 °C untersucht. Für das Cm(III)-Chloridsystem wurden thermodynamische Daten ($\log \beta^\circ(T)$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$) in Abhängigkeit der Temperatur erhalten. Die spektroskopisch auffällige Doppelbandencharakteristik der Cm(III)-Chloridkomplexe wurde auch bei der Koordination von Cm(III) mit Bromid und mit Thiocyanat nachgewiesen und konnte damit eindeutig auf das Hydratationsgleichgewicht von $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_{9-n}\text{X}_n^{(3-n)+}$ und $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_{8-n}\text{X}_n^{(3-n)+}$ zurückgeführt werden.

Im zweiten Teil der Dissertation wurde die Hydrolyse von Cm(III) mittels TRLFS untersucht und die Stabilitätskonstanten von $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ und $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ erhalten. Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse zeigen dabei einen Anstieg der Hydrolysekonstante im Temperaturbereich von 25 bis 80 °C von 1.5 Größenordnungen. Die anhand theoretischer Modelle postulierte Hydrolysespezies $\text{Cm}(\text{OH})_4^-$ konnte auch bei stark erhöhtem pH_m und I_m spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Zusätzlich hierzu wurde eine Löslichkeitsstudie an Eu(III) als chemischem Analogon durchgeführt, welche die Ergebnisse der Cm(III)-TRLFS untermauert.

Der dritte Teil der Dissertation befasst sich mit der Entwicklung einer neuen Hochtemperatur-Spektroskopiezelle, in der nun erstmals spektroskopische Untersuchungen aquatischer Systeme bis 200 °C bei erhöhten pH-Werten ($\text{pH} > 1$) ermöglicht werden. Eine quantitative Studie der Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid im Temperaturbereich von 25 bis 200 °C einschließlich der Evaluation von Stabilitätskonstanten für die Spezies CmF^{2+} und CmF_2^+ beweist die Anwendbarkeit des neu entwickelten Aufbaus.

Die in dieser Arbeit vorgelegten Untersuchungen tragen zu einem verbesserten Verständnis der Koordinationschemie trivalenter Actiniden in natürlichen aquatischen Systemen bei und eröffnen mit der Weiterentwicklung spektroskopischer Messeinrichtungen neue Zugänge zu thermodynamischen Untersuchungen unter Temperaturbedingungen, die im Nahfeld von wärmeentwickelnden Abfällen auftreten können.

Abstract

In the present doctoral thesis, systematic investigations on the thermodynamics and coordination chemistry of Cm(III) in saline systems were conducted at elevated temperatures. A sound knowledge of the aquatic chemistry of the actinides at elevated temperatures is crucial for the long-term safety assessment of a nuclear waste repository for heat-generating high-level radioactive waste. To improve insight into the geochemistry of trivalent actinides under these conditions, investigations of the complexation reactions of Cm(III) with various inorganic ligands at temperatures from 25 to 200 °C were conducted using time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS).

In the first part of the thesis the coordination chemistry of Cm(III) with the weakly interacting ligands chloride, which is highly abundant in salt rock repositories, bromide and thiocyanate were investigated at temperatures up to 200 °C. Temperature-dependent thermodynamic functions ($\log \beta^\circ(T)$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$) for the complexation of the Cm(III) with chloride were obtained. The emerging double-band feature in the fluorescence spectra of Cm(III) chloride complexes have also been observed for complexes of Cm(III) bromide and thiocyanate, and were found to originate from hydration isomers of Cm(III) complexes ($\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_{9-n}\text{X}_n^{(3-n)+}$ and $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_{8-n}\text{X}_n^{(3-n)+}$).

In the second part of the thesis the hydrolysis of Cm(III) was investigated by TRLFS, yielding hydrolysis constants for the complexes $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ and $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$. Investigations on the temperature dependency of the hydrolysis reaction result in an increase of the stability constant by 1.5 orders of magnitude in the temperature range of 25 to 80 °C. The anionic hydrolysis species $\text{Cm}(\text{OH})_4^-$, which is expected to occur in highly alkaline solutions according to geochemical model calculations was not spectroscopically evident even at elevated pH_m , I_m and temperature. As a comparative study with a chemical analogue, a solubility study was performed on $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ in NaCl solution, substantiating the results of the Cm(III)-TRLFS investigation.

The third part of the thesis is concerned with the design and manufacture of a new and improved high-temperature spectroscopic cell allowing for aquatic solution conditions of $\text{pH} > 1$ to be investigated at up to 200 °C. The applicability of the cell for TRLFS was demonstrated in a study on the complexation of Cm(III) with fluoride, where temperature-dependent stability constants for CmF^{2+} and CmF_2^+ were obtained.

The investigations provided in this thesis contribute to an improved understanding of the coordination chemistry of trivalent actinides in natural aquatic systems at elevated temperatures. Furthermore, improvement of the spectroscopic instruments facilitates access to thermodynamic studies of chemical systems at a variety of different temperature conditions prevalent in the near-field of a nuclear waste repository.

Abkürzungsverzeichnis

a(X)	Chemische Aktivität von Solut X, dimensionslos. Kurzschreibweise: {X}
(am)	röntgenamorph (fest)
(aq)	aquatisch (in Wasser gelöste Spezies)
b(X)	Molalität (<i>molale</i> Konzentration) von Solut X, Kurzschreibweise: [X] (Stoffmenge pro Kilogramm Wasser), Dimension: $1 m = \text{mol} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$
c(X)	Molarität (<i>molare</i> Konzentration) von Solut X (Stoffmenge pro Liter Lösung), Dimension: $1 M = \text{mol L}^{-1}$
(cr)	kristallin (fest)
DTA	Differentielle Thermogravimetrische Analyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Frankreich
EXAFS	Röntgenabsorptions-Feinstrukturspektroskopie (extended X-ray absorption fine structure spectroscopy)
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
I_m	Ionenstärke (molal), Einheit: $1 m = \text{mol} (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled optical emission spectroscopy)
INE	Institut für Nukleare Entsorgung am Karlsruher Institut für Technologie
KARA	Karlsruhe Research Accelerator
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
(l)	flüssig
log(x)	dekadischer Logarithmus, $\log_{10}(x)$
LSC	Flüssigszintillationszählung (liquid scintillation counting)
NEA	Nuclear Energy Agency der OECD
NEA-TDB	Thermochemische Datenbasis der NEA
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
ROBL	Rossendorf-Beamline BM20 des Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf an der European Synchrotron Radiation Facility
(s)	fest
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy)
SIT	Specific Ion Interaction Theory
T	wird in dieser Arbeit als Symbol für Temperaturen sowohl in Kelvin (K) als auch in Grad Celsius ($^{\circ}\text{C}$) verwendet
TRLFS	Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (time-resolved laser fluorescence spectroscopy)
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie mit ultraviolettem und sichtbarem Licht
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction)

Die Symbole chemischer und physikalischer Größen in SI-Einheiten gelten nach Empfehlung der IUPAC, soweit sie in der vorliegenden Arbeit nicht separat aufgeführt werden.^[1]

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Zielsetzung.....	3
2.	Kenntnisstand	5
2.1.	Lanthaniden und Actiniden	5
2.2.	Hydrolyse und Löslichkeit trivalenter Actiniden und Lanthaniden	9
2.3.	Aktivitätsmodelle	13
2.4.	Lumineszenzspektroskopie von 5f-Elementen	16
2.5.	EXAFS.....	22
3.	Experimentalteil.....	27
3.1.	Geräte und Analytik	27
3.2.	Probenpräparation.....	34
4.	Komplexierung von Cm(III) mit schwachen Liganden.....	42
4.1.	Komplexierung von Cm(III) mit Chlorid	42
4.2.	Komplexierung von Cm(III) mit Bromid.....	52
4.3.	Komplexierung von Cm(III) mit Thiocyanat.....	58
5.	Hydrolyse von Eu(III) und Cm(III)	66
5.1.	Hydrolyse von Eu(III)	66
5.2.	Hydrolyse von Cm(III)	71
6.	Entwicklung einer neuen Hochtemperatur-Spektroskopiezelle.....	90
6.1.	Anforderungen und Konstruktion	90
6.2.	Inbetriebnahme der neuen Hochtemperaturzelle.....	94
6.3.	Spektroskopische Untersuchung der Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid bei erhöhten Temperaturen	100
7.	Zusammenfassung	110
8.	Literaturverzeichnis	114
9.	Anhang	122

1. Einleitung

Die Gewinnung elektrischer Energie aus Kernspaltung erfolgt derzeit weltweit in 449 Kernreaktoren bei einer Gesamtleistung von 392.5 GW_e, wobei sich aktuell 56 weitere Reaktoren mit einer Leistung von 57.2 GW_e in Planung oder im Bau befinden.^[2] Im Jahr 2016 entfiel dabei der Anteil der Kernenergie am Energiemix global auf 10.6%, in Deutschland auf 13.1%.^[3] Während der Ausstieg aus der Kernenergie in Deutschland beschlossen ist und die verbleibenden 7 Reaktoren bis zum Jahr 2022 ausser Betrieb genommen werden, ist die Entsorgung nuklearer Abfälle eine wesentliche anstehende Aufgabe. Die Zusammensetzung der radioaktiven Abfälle hängt stark von ihrem Ursprung ab. Neben den verbrauchten Kernbrennstoffen und Abfällen aus der Wiederaufbereitung, die die sogenannten stark wärmeentwickelnden Abfälle darstellen, liegen große Mengen Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung vor. Zu diesen gehören etwa nuklearmedizinische Geräte und Präparate, allgemeine Abfälle aus der Forschung oder auch kontaminierte und aktivierte Baustoffe aus dem Rückbau kerntechnischer Anlagen.

Abgebrannte Brennstoffe enthalten neben dem Uran als Hauptbestandteil auch höhere Actinide (Pu, Np, Am, Cm), Spaltprodukte (teils langlebig), sowie Radionuklide aus der Aktivierung stabiler Kerne. Die Radiotoxizität der Abfälle wird dabei aufgrund der langen Halbwertszeiten mittel- und langfristig durch Transuranelemente bestimmt, wie in Abbildung 1 am zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffes dargestellt ist. Hieraus resultiert die Notwendigkeit des nachhaltig sicheren Verschlusses nuklearer Abfälle über einen geforderten Zeitraum von 10⁶ Jahren.^[4]

Um die Abfälle langfristig von der Biosphäre abzuschotten, ist die Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen international als bevorzugter Lösungsansatz anerkannt.^[5-7] Als mögliche Wirtsgesteine werden kristalline Formationen (Granit), Ton- oder Salzgestein betrachtet. Hierbei werden nationale Schwerpunkte anhand des natürlichen Vorkommens der Gesteinsarten gesetzt. Im Detail abhängig vom Wirtsgestein wird dabei ein Multibarrieren-Konzept für die Rückhaltung von radioaktiven Stoffen im Endlager verfolgt.^[8] Die *technische* Barriere wird durch die Abfallform selbst und den Abfallbehälter gebildet. Darauf folgt die *geo-technische* Barriere, die durch geochemische Versatz- oder Füllmaterialien (Salzgrus, Bentonit) oder Dammbauwerke den Zutritt von Wasser in das Endlager verhindern und austretende Radionuklide durch Sorption oder Fällung immobilisieren soll.^[9] Die *geologische* Barriere ist schließlich das umgebende Wirtsgestein und das zugehörige Deckgebirge.

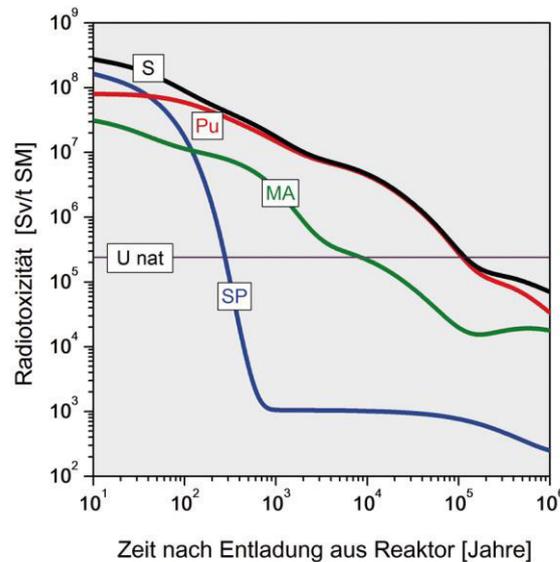


Abbildung 1: Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs in Abhängigkeit von der Zeit nach seiner Entladung aus dem Reaktor (Anreicherung: 4.2% ^{235}U , Abbrand: $50 \text{ GWd} \cdot \text{t}^{-1}$).^[4]

Waagrechte Linie U nat: Radiotoxizität der Menge natürlichen Urans, die zur Herstellung einer Tonne angereichertem Kernbrennstoff benötigt wird. Kurve S: Radiotoxizität des abgebrannten Kernbrennstoffs. Kurve SP: Radiotoxizität der Spaltprodukte. Kurve MA: Radiotoxizität der minoren Actinide Neptunium, Americium und Curium. Kurve Pu: Radiotoxizität von Plutonium.

Tongesteine weisen ein hohes Sorptionsvermögen auf und sind in der Lage, Risse im Gestein in Kontakt mit Wasser zu „heilen“. Hierbei quillt der Ton, schließt Porenwasser ein und verhindert advektiven Transport, wodurch Diffusion als einziger Transportweg verbleibt. In Staaten wie Frankreich, Belgien und der Schweiz ist ein Endlager im Ton geplant. Granit zeichnet sich als häufigste Gesteinsart vor allem durch seine Formstabilität, die geringe Löslichkeit der Granitminerale und geringe Wärmeempfindlichkeit aus. Ungünstig wirken sich allerdings die geringe Dichtigkeit gegenüber Wasser und Gasen entlang von Scherzonen aus, was aufwendige bautechnische Barrieren notwendig macht. Dieses Wirtsgestein wird vor allem in Skandinavien - auch aus Ermangelung anderer Gesteinsarten - für den Bau eines Endlagers verwendet. Salzgestein ist ein geologisch plastisches Mineral und zeigt sehr gute selbst-versiegelnde und -heilende Eigenschaften, sowie hohe Temperatur- und Druckbeständigkeit.^[10] Allgemein ist von einer trockenen Lagerung auszugehen. Die Retention von Radionukliden im Falle eindringenden Wassers ist hingegen in Salzgestein gering. Salzformationen als Endlagerwirtsgestein sind in den USA von Bedeutung und auch in Deutschland in der Diskussion.^[7]

Die Langzeitsicherheitsanalyse eines nuklearen Endlagers berücksichtigt unter anderem den Störfall eines Grundwassereintrages. Im Salzgestein entstehen in diesem Fall Lösungen hoher Salzkonzentration, wobei die anfänglichen NaCl und MgCl₂-haltigen Lösungen durch Korrosion auch CaCl₂ aus Zementphasen herauslösen können.^[11] Dabei können auch Radionuklide aus ihrer Feststoffmatrix gelöst werden. Neben der Solvatation spielen dann weitere physikalisch-chemische Prozesse wie Sorption an Festphasen, Kolloidbildung, aber auch Redoxreaktionen und Komplexbildung mit anorganischen und organischen Liganden eine wesentliche Rolle. Die Geochemie der Radionuklide hängt dabei im Wesentlichen von den Bedingungen der Matrixlösung (Eh-Wert, pH-Wert, Temperatur u.a.) ab. Während Actinide unter Laborbedingungen in vielen Redoxzuständen mit verschiedenen chemischen Eigenschaften stabilisiert werden können, liegen im Endlager stark reduzierende Bedingungen vor. Um ein umfassendes thermodynamisches Modell zur Beschreibung der Geochemie der Actiniden unter Endlagerbedingungen zu entwickeln, müssen die wesentlichen geochemischen Prozesse identifiziert und quantifiziert werden.

Thermodynamische Daten für Actiniden in aquatischen Systemen sind für 25 °C weitestgehend bekannt und für die verschiedenen Oxidationsstufen in Datenbanken zusammengestellt. Das Nahfeld des Endlagers kann jedoch aufgrund der Zerfallswärme der eingelagerten Abfälle erhöhte Temperaturen aufweisen. Im Hinblick auf die Konstruktion eines Endlagers ist dabei eine maximale Temperatur von 200 °C für Salzgestein bzw. 100 °C für Tongestein festgelegt.^[12] Mit steigender Temperatur weichen die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wassers sowie die Gleichgewichtszustände chemischer Reaktionen deutlich von denen bei Raumtemperatur ab. Dies kann im Hinblick auf die beschriebenen geochemischen Prozesse zu einer veränderten Mobilität der Actiniden führen, was in einem umfassenden geochemischen Modell zur Langzeitsicherheitsanalyse eines nuklearen Endlagers berücksichtigt werden muss. Thermodynamische Daten bei erhöhten, für die Endlagerung relevanten Temperaturen sind hierfür eine wesentliche Voraussetzung.

1.1. Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Komplexbildung dreiwertiger Actiniden mit anorganischen Liganden bei erhöhten Temperaturen. Die Untersuchungen werden am Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE, Karlsruhe) mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), Röntgenfeinstrukturspektroskopie (EXAFS) und klassischen Löslichkeitsuntersuchungen durchgeführt. Dabei werden die Stabilitätskonstanten $\log \beta^\circ(T)$ durch Modellierung konditionaler Konstanten erhalten und thermodynamische Funktionen ermittelt. Die Arbeit ist in drei Bereiche gegliedert, die sich in der Klasse der Liganden, dem untersuchten Temperaturbereich sowie der Instrumentierung unterscheiden.

Der erste Teilbereich der Arbeit befasst sich mit der Komplexierung trivalenter Actiniden mit Halogeniden und Pseudohalogeniden. Hierbei wird mittels TRLFS die Koordinationschemie von Cm(III) mit Chlorid und Bromid im Temperaturbereich bis 200 °C bei Ionenstärken von I_m 0.5 – 21 *m* mit einer am KIT-INE entwickelten Hochdruck- und Hochtemperaturzelle aus Ti/Pd-Legierung untersucht. Diese wurde zuvor bereits für Untersuchungen bei geringer bis mittlerer Ionenstärke mit verschiedenen anorganischen Liganden im sauren Milieu eingesetzt.^[13-16] Die für das Chloridsystem beobachteten gekoppelten Hydratationsgleichgewichte von CmCl_n^{3-n} ($n = 2, 3, 4$) sollen anhand weiterer schwach koordinierender Systeme untersucht werden. Hierzu wird neben dem Bromid auch das Thiocyanat-Anion verwendet. Zusätzlich zu thermodynamischen Untersuchungen von $\text{Cm}(\text{SCN})_n^{3-n}$ mittels TRLFS sollen auch die Struktur des solvatisierten $\text{Am}(\text{SCN})_n^{3-n}$ mittels EXAFS bestimmt werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die Untersuchungen zur Hydrolyse von Cm(III) mittels TRLFS. Im Vorfeld wird dabei die pH-Messung mittels Kombinationselektrode für erhöhte Temperaturen etabliert. Weiter erfolgt eine quantitative chemische Aufreinigung von ca. 3 mg Cm(III), sowie die Synthese von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ und röntgenspektroskopischer Charakterisierung mittels EXAFS und XRD. Parallel zu diesen Untersuchungen wird eine Löslichkeitsstudie zur Hydrolyse von Eu(III) als inaktivem chemischem Analogon zu dervalenten Actiniden in NaCl-Matrices bei Raumtemperatur durchgeführt. Dann folgt die spektroskopische Speziation von Cm(III) als Funktion des pH-Wertes, der Ionenstärke und der Temperatur. Aus den Messergebnissen der TRLFS- und den Löslichkeitsuntersuchungen sollen Stabilitätskonstanten evaluiert werden.

Der dritte Themenbereich der Arbeit ist die Entwicklung einer neuen Hochdruck- und Hochtemperatur-Spektroskopiezelle für optische Spektroskopie. Aufgrund der im Hinblick auf Matrixlösungen, Nuklidkonzentrationen und Strahlenschutzaspekte begrenzten Anwendbarkeit der im ersten Teil der Arbeit verwendeten Zelle wird eine neue Zelle konzeptionell entwickelt und ein Prototyp mit Unterstützung der Feinmechanikwerkstatt des KIT-INE angefertigt. Die Funktionsfähigkeit wird anhand der Untersuchung der Komplexierung von Cm(III) mit Sulfat als qualitative Reproduktionsstudie sowie erstmals mit Fluorid im Temperaturbereich von 25 – 200 °C nachgewiesen.

2. Kenntnisstand

2.1. Lanthaniden und Actiniden

2.1.1. Physikalisch-chemische Eigenschaften

Die Elementreihe der Lanthaniden beinhaltet die auf das Lanthan folgenden 4f-Elemente von Cer ($_{58}\text{Ce}$) bis Lutetium ($_{71}\text{Lu}$). Analog werden die auf das Actinium folgenden 5f-Elemente von Thorium ($_{90}\text{Th}$) bis Lawrencium ($_{103}\text{Lr}$) als Actiniden bezeichnet. Die Elemente des f-Blocks des Periodensystems weisen eine teilweise bis vollständig gefüllte f-Schale auf. Mit Ausnahme des radioaktiven Promethiums $_{61}\text{Pm}$ treten die Lanthaniden in der Erdkruste in verhältnismäßig kleinen Mengen natürlich auf (ca. 10^{-1} - 10^2 ppm). Hierbei sind frühere Lanthaniden häufiger als spätere, sowie Elemente mit gradzahliger Kernladungszahl häufiger als Elemente mit ungeradzahlig.^[17] Ersteres lässt sich auf die Bedingungen der Nukleosynthese in Supernovae zurückzuführen, zweiteres wird durch die sog. *Oddo-Harkins-Regel* beschrieben. Diese beschreibt den allgemeinen Trend, dass Nuklei mit ungerader Kernladungszahl einen günstigeren Neutroneneinfangquerschnitt aufweisen, infolgedessen Kernreaktionen zu geradzahligem Kern- und Nukleonenzahlen führen. Alle Elemente der Actinidenreihe sind radioaktiv. Nur Thorium und Uran treten in signifikanten Mengen in der Erdkruste auf (Th: 10 ppm, U: 2.7 ppm). Spuren von Protactinium (ca. $0.9 \cdot 10^{-6}$ ppm ^{231}Pa als Tochter von ^{235}U), sowie primordiales Neptunium und Plutonium in sehr geringen Mengen von $4 \cdot 10^{-13}$ ppm bzw. $2 \cdot 10^{-15}$ ppm lassen sich ebenfalls nachweisen.^[18-19] Actiniden mit $93 < Z < 100$ werden künstlich durch Neutroneneinfangreaktionen und darauf folgende β -Reaktionen erzeugt, Elemente mit $Z > 100$ können ausschließlich durch den Beschuss von Nuklidtargets mit schweren Ionen synthetisiert werden.

2.1.2. Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden

Die Lanthaniden liegen vorrangig in der Oxidationsstufe +III vor, wobei Ce(IV), Eu(II) und Yb(II) aufgrund der leeren, halb-besetzten oder gefüllten 4f-Orbitale ebenfalls auftreten. In der Reihe der Actiniden ist dagegen nur für die Elemente ab Americium die dreiwertige Oxidationsstufe vorherrschend, wobei No(II) aufgrund der voll besetzten 5f-Orbitale eine Ausnahme darstellt. Die leichteren Actiniden liegen dagegen in einer Vielzahl von Oxidationsstufen vor, die im Falle von Pu(VIII) bis in den octavalenten Zustand reichen.^[20] In Tabelle 1 ist eine Übersicht der bekannten Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden gegeben.

Tabelle 1: Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden. Die stabilste Oxidationsstufe ist in Rot gesetzt, eingeklammerte Werte treten vorrangig in Festphasen, Chelatkomplexen oder nicht-wässrigen Medien auf.

	4	(4)	(4)					(4)	(4)						
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	2		(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	2	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
					(8)										
				(7)	(7)										
			6	6	6	6									
		5	5	5	5	5									
	4	4	4	4	4	4	(4)	4	(4)						
3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
			(2)						(2)	(2)	(2)	2	2		
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Dieser charakteristische Unterschied hinsichtlich der Oxidationsstufen innerhalb des f-Blocks kann durch die Energiedifferenzen zwischen den 4f und 5d-, bzw. den 5f und 6d-Orbitalen erklärt werden. Allgemein ist für eine $5f^n$ -Konfiguration eine kleinere Promotionsenergie zur Anhebung eines Elektrons in ein 6d-Orbital notwendig als für ein $4f^n$ -Elektron in ein 5d-Orbital (für $n \leq 6$). Dies ist bedingt durch die größere räumliche Ausdehnung der 5f-Orbitale und deren geringere Abschirmung durch 6s- und 6p-Orbitale. Bei den Actiniden führen relativistische Effekte aufgrund der Erhöhung der Radialgeschwindigkeit der Elektronen zu einer Kontraktion bzw. Stabilisierung der s-Orbitale (in geringerem Maße auch der p-Orbitale). d- und f-Orbitale werden hingegen destabilisiert und expandieren. Dieses führt auch zu signifikanten kovalenten Anteilen der Bindungen früher Actiniden und stabilisiert höhere Oxidationsstufen.^[21] In Abbildung 2 ist der Vergleich der radialen Elektronendichteverteilung der Orbitale von U^{3+} ($[Rn]5f^3$) und Nd^{3+} ($[Xe]4f^3$) veranschaulicht.

Mit steigender Kernladungszahl der Lanthaniden und Actiniden nimmt sowohl die Energie der f-Niveaus als auch deren räumliche Ausdehnung kontinuierlich ab. Ersteres erhöht die Energiedifferenz zwischen dem 5f- und dem 6d-Niveau der Actiniden, was bei den Elementen ab Curium zur stabilen Oxidationsstufe +III in wässrigem Milieu und chemischer Ähnlichkeit zu den Lanthaniden führt.^[22] Zweiteres zeigt sich in der Abnahme der Ionenradien aller f-Elemente mit zunehmender Kernladungszahl und wird als Lanthaniden- und Actinidenkontraktion bezeichnet.^{[18,}

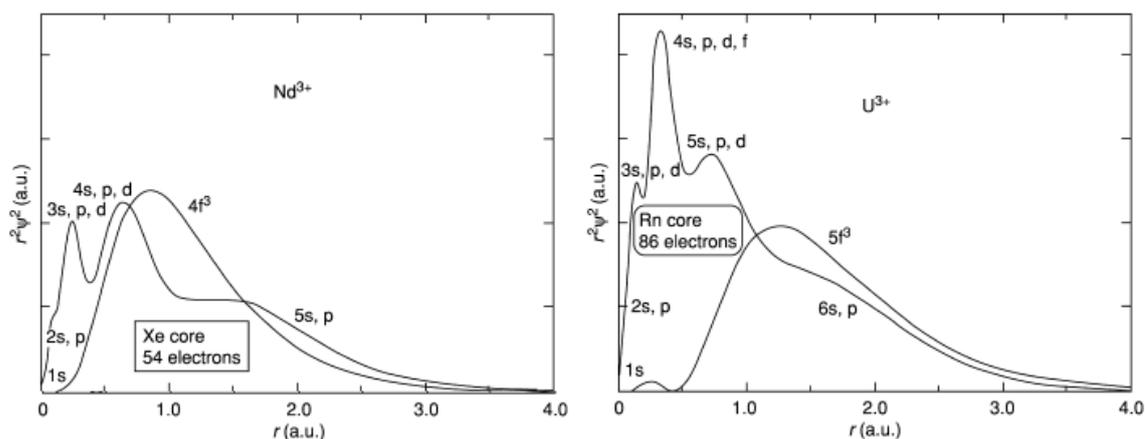
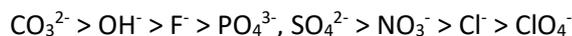


Abbildung 2: Radiale Elektronendichteverteilung der Orbitale von Nd^{3+} und U^{3+} .^[18]

2.1.3. Koordinationschemie der f-Elementionen

Trivalente Lanthanid- und Actinidionen sind nach dem HSAB-Modell nach Pearson aufgrund ihrer geringen Größe und Polarisierbarkeit sowie ihrer hohen Ladung harte Pearson-Säuren.^[24] Als solche koordinieren sie in wässrigen Lösungen bevorzugt harte Pearson-Basen, wie Sauerstoffliganden oder Fluorid. Für dreiwertige Actiniden zeigen die anorganischen Liganden natürlicher aquatischer Systeme eine qualitative Komplexstabilität in folgender Reihe:^[25]



In den Oxidationsstufen +V und +VI liegen die Actiniden als Actinylionen mit zwei Oxo-Liganden in linearer Konformation vor, wobei die Sauerstoff-Metall-Bindung deutlich kovalenter Art ist.^[22, 26] Die effektive Ladung am Metallzentrum ist aufgrund der Elektronegativität der Sauerstoffliganden gegenüber der nominalen Ladung der Actinylionen erhöht. Die Komplexbildung durch Liganden nimmt mit der effektiven Ladung des Metallions zu. In Tabelle 2 ist eine Übersicht über Stöchiometrie und effektive Ladung der Actinidionen in wässriger Lösung gegeben.

Tabelle 2: Stöchiometrie und effektive Ladung der Actinidionen in den Oxidationsstufen +III bis +VI. Effektive Ladung der fünf- und sechswertigen Actiniden exemplarisch als Np(V/VI) .^[27]

An(V)	An(III)	An(VI)	An(IV)
AnO_2^+	An^{3+}	AnO_2^{2+}	An^{4+}
2.2 ± 0.1	3.0	3.3 ± 0.1	4.0

Actinid-Ligand-Bindungen sind ionisch, wobei für einige organische Liganden auch kovalente Bindungsanteile für O- und N-Donorliganden nachgewiesen wurden.^[18, 28] Für drei und vierwertige Actiniden konnten allgemein Koordinationszahlen zwischen 3 (z.B. $[\text{U}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$) und 14 (z.B. $[\text{An}(\text{BH}_4)_4]$ mit $\text{An} = (\text{Th}, \text{Pa}, \text{U})$) ermittelt werden.^[19] In dieser Arbeit werden im Wesentlichen Komplexierungsreaktionen von Cm(III) mit kleinen anorganischen Liganden in aquatischen Systemen betrachtet, weshalb die Koordinationszahl 9 in der dreifach überkappten trigonal-prismatischen Geometrie von besonderer Bedeutung ist. Diese ist für Aquoionen früher dreiwertiger Lanthaniden und Actiniden bis ${}_{60}\text{Nd}$ bzw. ${}_{95}\text{Am}$ dominant. Späte dreiwertige Lanthaniden und Actiniden ab ${}_{66}\text{Dy}$ bzw. ${}_{99}\text{Es}$ sind in wässriger Lösung achtfach koordiniert. Bei den mittleren Elementen der jeweiligen Reihe besteht ein Gleichgewicht beider Koordinationszahlen. Cm(III) liegt in Anwesenheit von schwachen Gegenionen wie Perchlorat oder auch Chlorid in verdünnter Lösung bei Raumtemperatur vollständig hydratisiert mit einer berechneten Ligandenhülle von 9.2 ± 0.5 Molekülen H_2O vor,^[29] wobei der Anteil der achtfach koordinierten Cm(III)-Aquospezies bei Raumtemperatur etwa 10% beträgt.^[13]

2.1.4. Komplexierung bei erhöhten Temperaturen

Erhöhte Temperaturen haben einen signifikanten Einfluss auf die Koordinationschemie trivalenter Actiniden und Lanthaniden mit anorganischen und organischen Liganden. Studien zur Temperaturabhängigkeit von Komplexierungsreaktionen bedienen sich dabei verschiedenster analytischer Methoden, beispielsweise der kalorimetrischen Titration für die Untersuchung der Koordination für Ln(III) mit Acetat, Glykol und Thioglykol durch Grenthe et al., der Potentiometrie an $[\text{La}(\text{OAc})_n]^{(3-n)+}$ durch Debert et al., oder auch der Fluoreszenzspektroskopie für $[\text{Eu}(\text{OAc})_n]^{(3-n)+}$ durch Yeh et al.^[30-32] Allgemein wurden $\Delta_r H > 0$ und $\Delta_r S > 0$ festgestellt, wodurch die Komplexierung bei erhöhten Temperaturen steigt. Steigende Stabilitätskonstanten sind Folge dieses Trends.^[33] Beispielsweise steigt die Stabilitätskonstante von $[\text{La}(\text{OAc})]^{2+}$ mit $\log \beta^\circ(25 \text{ }^\circ\text{C}) = (2.20 \pm 0.20)$ zu $\log \beta^\circ(80 \text{ }^\circ\text{C}) = (2.80 \pm 0.20)$. Im Fall von $[\text{Nd}(\text{NO}_3)]^{2+}$ ermittelten Rao et al. durch kalorimetrische Titration $\log \beta'(25 \text{ }^\circ\text{C}) = (0.92 \pm 0.04)$ gegenüber $\log \beta'(70 \text{ }^\circ\text{C}) = (1.08 \pm 0.04)$.^[34] Das Koordinationsgleichgewicht zwischen acht- und neunfach koordinierten Cm(III)-Aquoionen wurde von Lindqvist-Reis im Temperaturbereich von 25 bis 200 °C mit Fluoreszenzspektroskopie untersucht.^[13] Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der achtfach koordinierten Spezies auf bis zu 40% zu. Skerencak-Frech et al. ermittelten für Cm(III)/ NO_3^- von 5 bis 200 °C, Cm(III)/ SO_4^{2-} und Cm/Cl⁻ von 25 bis 200 °C sowie Cm(III)/F⁻ von 20 bis 90 °C ebenfalls eine temperaturabhängige Zunahme der Komplexierung.^[14-16, 35]

2.2. Hydrolyse und Löslichkeit trivalenter Actiniden und Lanthaniden

Der Hydrolysereaktion kommt im Rahmen der aquatischen Chemie von Lanthaniden und Actiniden eine besondere Bedeutung zu, da sie die Löslichkeit der Metallionen im Gleichgewicht mit ihren Oxy-hydroxid-Festphasen in Abwesenheit weiterer Liganden bestimmt. Die Tendenz zur Hydrolyse folgt auch hier der effektiven Ladung, weshalb An(IV) die stärkste Hydrolyseneigung zeigen und bereits bei niedrigen pH-Werten schwerlösliche Festphasen ausbilden. Oxy-hydroxidphasen pentavalenter Actiniden sind dagegen leichtlöslich, weshalb An(V) in Lösung meist als mononukleare Komplexe vorliegen.

Die Löslichkeit der Oxy-hydroxidphasen der Actiniden sowie ihre Hydrolysereaktionen können sowohl als Reaktion mit H^+/H_2O als auch mit OH^- formuliert werden. Die Reaktionen sind über die Autoprotolysereaktion des Wassers und das Ionenprodukt K_w ineinander überführbar:^[36]



Mit

$$\log K'_w = \log [H^+] + \log [OH^-]$$

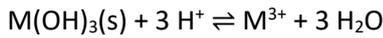
$$\log K^\circ_w = \log \{H^+\} - \log \{OH^-\} - \log a_w$$

$$= \log K'_w + \log \gamma(H^+) + \log \gamma(OH^-) - \log a_w$$

Hierbei beschreibt a_w die Aktivität des Wassers, das Ionenprodukt beträgt $\log K^\circ_w = -14.00 \pm 0.01$. Weiter bedeutet die Notation (') eine konditionale Größe bei gegebener Ionenstärke I_m , Druck p und Temperatur T , während (°) eine Größe im Referenzzustand ($I_m = 0$, $p = 1$ bar) und üblicherweise bei Raumtemperatur $T = 298.15$ K kennzeichnet.

In Abwesenheit anderer koordinierender Liganden bestimmt die Auflösung von $Ln(OH)_3(s)$ und $An(OH)_3(s)$ die Gesamtlöslichkeit der trivalenten Metallionen. Dabei hat auch die Partikelgröße und Kristallinität der Festphase einen Einfluss auf die Löslichkeit, da Phasen mit kleinerer Partikelgröße und geringerer Kristallinität erhöhte Löslichkeitsprodukte aufweisen.^[37] Für Szenarien im Zusammenhang mit der geologischen Endlagerung radioaktiver Abfälle werden vielfach amorphe Festphasen betrachtet.

Das Löslichkeitsprodukt trivalenter Lanthaniden und Actiniden wird im Sinne der Notation der NEA-TDB als Reaktion der hydroxydischen Festphase $M(OH)_3(s)$ mit H^+ , hervorgehoben durch den Index (*) an den thermodynamischen Größen, wie folgt beschrieben:

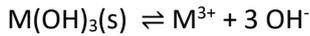


Mit

$$\log {}^*K'_{\text{sp}} = \log [\text{M}^{3+}] - 3 \log [\text{H}^+]$$

$$\begin{aligned} \log {}^*K^\circ_{\text{sp}} &= \log \{\text{M}^{3+}\} - 3 \log \{\text{H}^+\} + 3 \log a_w \\ &= \log {}^*K'_{\text{sp}} + \log \gamma(\text{M}^{3+}) - 3 \log \gamma(\text{H}^+) + 3 \log a_w \end{aligned}$$

Analog wird die Auflösungsreaktion durch Hydroxidionen ohne Index beschrieben:

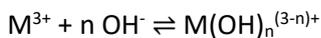


Mit

$$\log K'_{\text{sp}} = \log [\text{M}^{3+}] + 3 \log [\text{OH}^-]$$

$$\begin{aligned} \log K^\circ_{\text{sp}} &= \log \{\text{M}^{3+}\} + 3 \log \{\text{OH}^-\} \\ &= \log K'_{\text{sp}} + \log \gamma(\text{M}^{3+}) + 3 \log \gamma(\text{OH}^-) \end{aligned}$$

Die Hydrolysereaktion der freien Lanthanid- und Actinid-Aquoionen M^{3+} erzeugt in Lösungen geringer Ionenstärke bereits ab etwa pH 6 die chemischen Spezies $\text{M(OH)}_n^{(3-n)+}$ (aq). Die Stabilitätskonstanten $\log \beta_n$ der Hydrolysereaktion sind definiert durch



Mit

$$\log \beta'_n = \log [\text{M(OH)}_n^{(3-n)+}] - \log [\text{M}^{3+}] - n \log [\text{OH}^-]$$

$$\begin{aligned} \log \beta^\circ_n &= \log \{\text{M(OH)}_n^{(3-n)+}\} - \log \{\text{M}^{3+}\} - n \log \{\text{OH}^-\} \\ &= \log \beta'_n + \log \gamma(\text{M(OH)}_n^{(3-n)+}) - \log \gamma(\text{M}^{3+}) - n \log \gamma(\text{OH}^-) \end{aligned}$$

Die Löslichkeit ergibt sich in Abwesenheit weiterer Liganden als Summe der Konzentrationen aller M(III) Spezies in Lösung, das heisst der Konzentrationen des Aquoions und der Hydrolysespezies:

$$\begin{aligned} [\text{An(III)}]_{\text{tot}} &= [\text{M}^{3+}] + \sum [\text{M(OH)}_n^{(3-n)+}] \\ &= K'_{\text{sp}} [\text{OH}^-]^{-3} (1 + \sum (\beta'_n [\text{OH}^-]^n)) \end{aligned}$$

Actiniden und Lanthaniden in der Oxidationsstufe +III bilden als starke Lewis-Säuren stabile Hydrolysekomplexe in wässriger Lösung aus. Während Am und Cm vorzugsweise im trivalenten Zustand vorliegen, können darüberhinaus auch U(III), Np(III) und Pu(III) unter stark reduzierenden Bedingungen stabilisiert werden. Im Hinblick auf die Endlagerung ist von diesen Elementen vor allem Pu(III) von besonderer Bedeutung. Auch die den Actiniden homologen trivalenten

Lanthaniden werden in der Literatur vielfach als chemische Analoga verwendet. Grund hierfür ist ihre einfache Handhabung und ihre oft sehr guten spektroskopischen Eigenschaften.

In Abbildung 3 sind berechnete Speziationsdiagramme der Hydrolyse von Am(III) und Eu(III) bei verschiedenen Ionenstärken gegeben. In allen Fällen ist zu erkennen, dass die erste Hydrolysespezies im neutralen bis leicht alkaischen Bereich bis etwa pH 8 Speziesanteile von bis zu 40% erreicht, während die zweite Hydrolysespezies im mittleren alkalischen Bereich um pH 9 – 10 die Speziation beinahe quantitativ bestimmt. Dies gilt vor allem für erhöhte Ionenstärken. Ab etwa pH 10 treten bei geringen Ionenstärken signifikante Anteile der dritten Hydrolysespezies auf. Die anionische vierte Hydrolysespezies zeigt hingegen keine nennenswerten Speziesanteile für Am(III) und Eu(III) im Bereich bis pH 13.

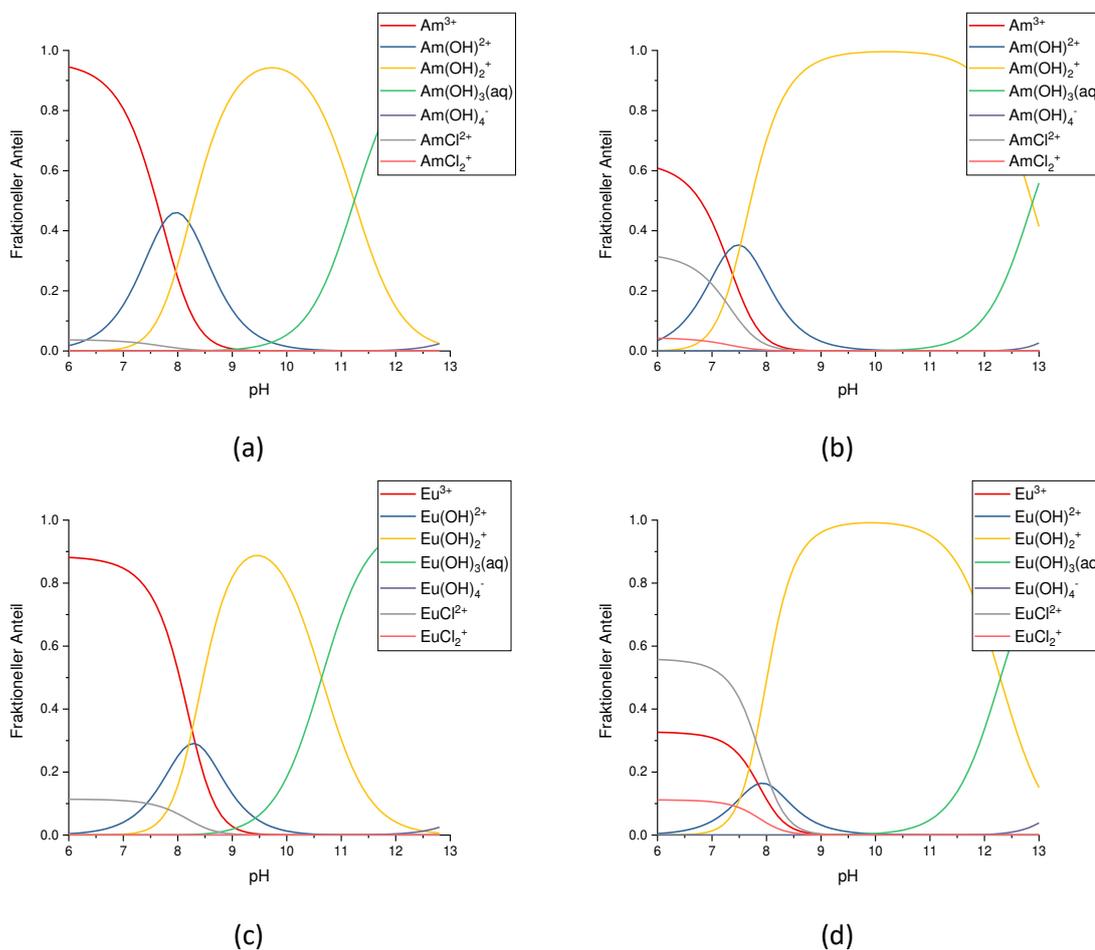


Abbildung 3: Speziation von Am(III) und Eu(III) als Funktion des pH-Werts in NaCl-Lösung bei $T = 25\text{ °C}$. (a) Am(III), $I_m = 0.1\text{ m}$, (b) Am(III), $I_m = 5.0\text{ m}$, (c) Eu(III), $I_m = 0.1\text{ m}$, (d) Eu(III), $I_m = 5.0\text{ m}$. Berechnet mit Stabilitätskonstanten und Interaktionskoeffizienten aus der NEA-TDB und der Thermochemie TDB. [25, 38]

Die in der folgenden Literaturdiskussion verwendeten Hydrolysekonstanten trivalenter Lanthaniden und Actiniden sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s})$ wurde von Felmy et al. untersucht und $\log *K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s}))$ für $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.^[39] Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgte durch Anpassung experimenteller Daten bis pH 9 ohne Berücksichtigung der Hydrolyse. Der gegebene Wert wird auch für $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Rahmen des Fehlers in der NEA-TDB akzeptiert. Kraus et al. untersuchten die erste Hydrolysespezies $\text{Pu}(\text{OH})^{2+}$ bei geringen Ionenstärken in chlorid- und perchlorathaltigen Lösungen mittels Potentiometrie, woraus nach Ionenstärkekorrektur $\log * \beta_1^{\circ}(\text{Pu}(\text{OH})^{2+})$ erhalten wurde.^[40] Die Auswahl beider Daten durch die NEA-TDB ist kritisch zu bewerten, da anhand der Konstanten die erste Hydrolysespezies bereits bei pH 7 die wässrige Speziation dominieren sollte, während das Löslichkeitsprodukt unter der Annahme berechnet worden ist, dass bis pH 9 keine Hydrolyse erfolgt. Es ist daher anzunehmen, dass der Zahlenwert von $\log *K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{s}))$ leicht überschätzt ist.

Tabelle 3: Löslichkeiten $\log *K_{\text{so}}^{\circ}$ und Hydrolysekonstanten $\log * \beta_{1-3}^{\circ}$ trivalenter Actiniden und Europium. Methode: calc = Berechnung, pot = Potentiometrie, sol = Löslichkeitsuntersuchung.

M(III)	Methode	$\log *K_{\text{so}}^{\circ}$	$-\log * \beta_1^{\circ}$	$-\log * \beta_2^{\circ}$	$-\log * \beta_3^{\circ}$	Ref.
T = 25 °C						
Pu	sol	15.8 ± 0.6	-	-	-	[39]
	pot	-	6.87	-	-	[40]
	Review	15.8 ± 1.5	6.9 ± 0.3	-	-	[41]
Am	sol	16.9 ± 0.8 (am)	7.2 ± 0.5	15.7 ± 0.7	26.2 ± 0.5	[42]
Cm	TRLFS	13.8 (calc.)	6.38 ± 0.09	12.3 ± 0.2	-	[43]
Am/Cm	Review	16.9 ± 0.8 (am) 15.9 ± 0.4 (cr)	7.2 ± 0.5	15.7 ± 0.7	26.2 ± 0.5	[25]
Eu	calc.	17.6 ± 0.5 (am) 15.5 ± 0.5 (cr)	-	-	-	[44]
	Review	15.1	7.8	16.6	25.4	[45]
	Review	16.48 ± 0.30	7.66 ± 0.05	-	-	[46]
	Review	17.6 ± 0.8 (am)	7.8 ± 0.4	15.7 ± 0.7	26.2 ± 0.5	[38]

Im Fall von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ tritt in der Literatur ein deutlicher Unterschied in der Löslichkeit der Festphasen auf, wenn zwischen kristallinem (cr), amorphen (am) und „gealtertem“ amorphen (am, aged) Festkörper differenziert wird. Im Literaturreview zur Auswahl des Referenzwertes wird ausdrücklich auf den beobachteten Alterungseffekt der Festphasen hingewiesen.^[25] Die von der NEA-TDB ausgewählte Löslichkeitskonstante $\log^* K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am}))$ basiert hierbei auf Daten von Rai et al.,^[47] Edelstein et al.^[48] und Nitsche et al.^[49] und ist um 1.5 Einheiten größer als $\log^* K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr}))$ bestimmt durch Silva et al..^[50] Stabilitätskonstanten der Hydrolysespezies $\log^* \beta_n^{\circ}(\text{Am}(\text{OH})_n^{3-n})$ ($n = 1, 2, 3$) von Neck et al. wurden ebenfalls in die Datenbank aufgenommen.^[42] Zusätzlich berechneten Neck et al. $\log^* \beta_4^{\circ}(\text{Am}(\text{OH})_4^{-})$ aus Löslichkeitsdaten von Vitorge et al..^[51]

Die durch die NEA-TDB empfohlenen Löslichkeits- und Hydrolysekonstanten von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s})$ wurden durch Fanghänel et al. bestimmt.^[43] $\log K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s}))$ wurde in diesem Fall aus den experimentell ermittelten $\log^* \beta_n^{\circ}(\text{Cm}(\text{OH})_n^{3-n})$ ($n = 1, 2$) berechnet, eine Löslichkeitsstudie wurde nicht durchgeführt. Rabung et al. berichten weiter von ternären Hydrolysespezies $\text{Ca}_l[\text{Cm}_m(\text{OH})_n]^{2l+3m-n}$ ($(l,m,n) = (1,1,3), (2,1,4), (3,1,6)$) in Lösungen mit erhöhter CaCl_2 -Konzentration bei $\text{pH} > 10.5$.^[52]

Im Falle von $\text{Eu}(\text{III})$ zeigen die Literaturdaten für $\log^* K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s}))$ eine erhebliche Streuung, was ebenfalls auf den unterschiedlichen Kristallisationsgrad der Festphasen zurückzuführen sein könnte. Die von der Thermochemie TDB^[38] akzeptierten Werte basieren auf Daten von Diakonov et al., die ausgehend von Daten zu $\log^* K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr}))$ thermodynamische Funktionen für $\log^* K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am}))$ berechneten.^[44] Beide Phasen weisen hierbei eine Differenz von 2.1 logarithmischen Einheiten zwischen den Werten auf. Auch die Hydrolysekonstanten $\log^* \beta'_n(\text{Eu}(\text{OH})_n^{3-n})$ ($n = 1, 2, 3$) sind in der Literatur nicht konsistent. $\log^* \beta_1^{\circ}(\text{Eu}(\text{OH})_2^{2+})$ ist in den Datenbanken akzeptiert,^[46] für $\log^* \beta_n^{\circ}(\text{Eu}(\text{OH})_n^{3-n})$ ($n = 2, 3$) werden in der Thermochemie TDB Stabilitätskonstanten für die entsprechenden $\text{Nd}(\text{III})$ -Spezies angenommen.^[42]

2.3. Aktivitätsmodelle

Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, lassen sich chemische Gleichgewichte anhand thermodynamischer Konstanten β_n° im Referenzzustand ($I_m = 0$) und den individuellen Aktivitätskoeffizienten $\gamma(i)$ der einzelnen Spezies i beschreiben. Für reale Lösungen ($I_m > 0$) sind die Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit der Rahmenbedingungen zu berechnen, die der Temperatur, Ionenstärke, Elektrolytart und -konzentration Rechnung tragen.

Tabelle 4: Aktivitätsmodelle in verdünnten Lösungen. Adaptiert nach Ref. [53].

Bezeichnung	Formel	Gültigkeitsbereich $I_m [m]$
Debye-Hückel, vereinfacht	$\log \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I_m}$	$< 10^{-2.3}$
Debye-Hückel, erweitert	$\log \gamma_i = -z_i^2 D = -z_i^2 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B \alpha_i \sqrt{I_m}}$	$< 10^{-1}$
Güntelberg	$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}}$	$< 10^{-1}$
Davies	$\log \gamma_i = -z_i^2 * A \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0.2 I_m \right)$	$< 10^{-0.3}$

Die Berechnung erfolgt im einfachsten Fall auf Basis des Debye-Hückel Modells, das für Lösungen von 1:1-Elektrolyten bis $I_m \leq 0.01 m$ gilt. Auch in erweiterten Formen des Debye-Hückel-Modells sind die Aktivitätskoeffizienten erstrangig von Ionenladung und Ionenstärke abhängig. Eine Übersicht ist in Tabelle 4 gegeben.

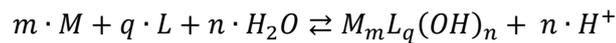
Hierbei beschreibt z_i^2 die Ladung und α_i den effektiven Ionenradius des hydratisierten Ions i .^[54] A und B sind Parameter in Abhängigkeit der Dielektrizität und der Temperatur des Mediums und betragen 0.5 und 0.33 für Wasser bei 25 °C. Die aufgeführten Variationen des Debye-Hückel-Modells sind für die Beschreibung konzentrierter Elektrolytlösungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, nicht ausreichend, da sie rein elektrostatische Wechselwirkungen beschreiben und ionenspezifische Interaktion nicht berücksichtigen. Erweiterte Ansätze wie die *specific ion-interaction theory* (SIT) nach Brønsted, Guggenheim und Scatchard,^[55-57] oder das semiempirische Pitzer-Modell,^[58] berücksichtigen elektrolytspezifische, binäre und ternäre Ionenwechselwirkungen mit gleich oder entgegengesetzt geladenen sowie neutralen Lösungsbestandteilen in Abhängigkeit der Ionenstärke und der Konzentration des betrachteten Ions.

Die SIT betrachtet die binäre Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen, wobei Interaktionen zwischen gleich geladenen oder ungeladenen Spezies vernachlässigt werden.^[42, 59] Dieses Modell ist das Referenzmodell der NEA-TDB und findet Anwendung bis $I_m = 4.0 m$, wobei durch Anwendung der SIT auch gute Ergebnisse bei deutlich höheren Ionenstärken (z.B. $I_m > 15 m$, CaCl_2) in der Literatur dokumentiert sind.^[60] Der Aktivitätskoeffizient des Ions i wird gemäß der SIT wie folgt berechnet:

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B \alpha_i \sqrt{I_m}} + \sum_k \epsilon(i, k, I_m) \cdot m_k$$

Während der erste Summand dem erweiterten Debye-Hückel-Term entspricht, berücksichtigt der Summenterm des zweiten Summanden die Interaktion des Ions i mit dem entgegengesetzt geladenen Ion k der Konzentration m_k mithilfe des Ioneninteraktionsparameters $\epsilon(i,k,l_m)$.

Bei Verwendung dieser Methode folgt im Falle eines Konzentrationsüberschusses eines Hintergrundelektrolyten NX gegenüber den Reaktanden für die allgemeine Komplexbildungsreaktion



Bei 25 °C und 1 bar der Zusammenhang

$$\log K'(T) - \Delta z^2 \frac{A \sqrt{I_m}}{1 + B \alpha_i \sqrt{I_m}} - n \cdot \log a_{H_2O} = \log K^\circ(T) - \Delta \epsilon(T) \cdot I_m$$

Mit

$$\Delta z^2 = (m \cdot z_M - q \cdot z_L - n) + n - m \cdot z_m^2 - q \cdot z_L^2$$

$$\Delta \epsilon = \epsilon(M_m L_q (OH)_n, (N \text{ oder } X)) + n \cdot \epsilon(H, X) - m \cdot \epsilon(M, X) - q \cdot \epsilon(N, L)$$

Allgemein sind wie zuvor beschrieben A und B temperaturabhängig, was auch für $\epsilon(i,k)$ zutrifft. Die Parameter A und B sind für Temperaturen von 0 bis 300 °C tabelliert.^[25] In dieser Arbeit werden die Literaturdaten für den untersuchten Temperaturbereich interpoliert.^[61] Die Temperaturabhängigkeit von $\epsilon(i,k)$ ist hingegen nur gering ($\partial \epsilon / \partial T < 0.005$), weshalb $\epsilon(i,k)_{25^\circ C}$ für die Datenanpassung verwendet werden, soweit keine Daten für erhöhte Temperaturen verfügbar sind.

2.3.1. Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten

Die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten resultiert aus der Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie:

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_R G^\circ(T)}{RT}$$

Diese Relation lässt sich für eine isotherme und isobare Reaktion umformen zur sog. van't Hoff'schen Reaktionsisobaren:

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_p = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$$

Im Falle einer temperaturunabhängigen Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ ergibt sich nach Integration über T_0 bis T nach Umformung:

$$\log K^\circ(T) = \log K^\circ(T_0) + \frac{\Delta_R H^\circ(T_0)}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Besteht ein linearer Zusammenhang von $\log K^\circ(T)$ und $1/T$, können $\Delta_R H^\circ$ und $\Delta_R S^\circ$ aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden erhalten werden. Sollte hingegen kein lineares Verhältnis vorliegen, ist $\Delta_R H^\circ(T)$ im untersuchten Temperaturintervall nicht konstant. In diesem Fall kann die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_R H^\circ(T)$ durch das Kirchhoffsche Gesetz beschrieben werden.^[62] Bei Annahme konstanter Reaktionswärmekapazität $\Delta_R C_p^\circ$, wie sie im Temperaturbereich von 273 bis 473 K gerechtfertigt ist,^[63] folgt für $\log K^\circ(T)$:

$$\log K^\circ(T) = \log K^\circ(T_0) + \frac{\Delta_R H^\circ(T_0)}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_R C_p^\circ}{R \ln 10} \left(\frac{T_0}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_0} \right)$$

2.4. Lumineszenzspektroskopie von 5f-Elementen

2.4.1. Grundlagen der Photolumineszenz

Infolge der Anregung von Elektronen in Atomen oder Molekülen treten Emissionsvorgänge auf, die allgemein als *Photolumineszenz* bezeichnet werden. Genauer unterschieden wird hierbei zwischen der *Fluoreszenz*, bei der das angeregte Elektron im Singulett-Zustand S_1 vorliegt, die Relaxation in den Singulett-Grundzustand S_0 damit spin-erlaubt ist sowie der *Phosphoreszenz*, bei der das angeregte Elektron im Triplet-Zustand T_1 vorliegt, die Relaxation damit spin-verboden ist.

Die Anregung von einem niedrigen elektronischen Niveau E_1 in das höher liegende Niveau E_2 erfolgt mit dem Energiebetrag $\Delta E = E_2 - E_1$ als *induzierte Absorption* eines Photons mit $h\nu \geq \Delta E$. Die darauf folgende Relaxation kann strahlungslos oder unter Aussendung eines Photons als *spontane* oder *induzierte Emission* erfolgen.^[64]

Die Wahrscheinlichkeit induzierter Absorption P_{12} eines Photons pro Sekunde ist proportional zur spektralen Energiedichte des Strahlungsfeldes $\rho(\nu)$. Der Proportionalitätsfaktor B_{12} ist der Einstein-Koeffizient der induzierten Absorption.

$$P_{12} = B_{12} \rho(\nu)$$

Die Emission eines Photons aus einem angeregten System kann zum einen als statistischer Prozess mit der Wahrscheinlichkeit $P_{21,sp}$ spontan erfolgen. Der zugehörige Einstein-Koeffizient A_{21} ist hierbei die Emissionsrate. Darüber hinaus kann die Emission auch durch das externe Strahlungsfeld

$\rho(\nu)$ mit einer Wahrscheinlichkeit $P_{21,st}$ und dem Koeffizienten B_{21} induziert werden. Das emittierte Photon ist zum induzierenden Photon kohärent.

$$P_{21,sp} = A_{21} \quad P_{21,st} = B_{21} \rho(\nu)$$

Im Falle thermisch besetzter Energieniveaus sind die Koeffizienten B_{12} und B_{21} für nicht-entartete Niveaus gleich, während bei Entartung der Niveaus g_i allgemein gilt:

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21} \quad A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}$$

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Frequenz der Photonen und c die Lichtgeschwindigkeit. Die Lebensdauer τ des angeregten Zustands ist eine Funktion der Ratenkonstanten strahlender und strahlungsloser Relaxation, Γ und k_{nr} . In Abwesenheit strahlungsloser Prozesse ergibt sich die natürliche Lebensdauer τ_0 als reziproker Koeffizient A_{21} .^[65]

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad \tau_0 = \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{A_{21}}$$

Entsprechend lässt sich aus der zeitabhängigen Fluoreszenzintensität $I(t)$ die Lebensdauer τ nach einem Zeitgesetz erster Ordnung bestimmen:

$$I(t) = I(t=0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

2.4.2. Elektronische Struktur und spektroskopische Eigenschaften von Cm(III)

Einige wenige Actiniden weisen in bestimmten Oxidationsstufen Fluoreszenzeigenschaften auf. Die Lumineszenz der Actiniden unterscheidet sich dabei von der der Lanthaniden. Dies beruht zum einen auf dem größeren Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung, zum anderen sind die spektroskopisch relevanten 5f-Elektronen verglichen mit den 4f-Elektronen durch die 6s- und 6p-Schalen weniger abgeschirmt und radial weiter verteilt (vgl. Abbildung 2). Die stärkere Wechselwirkung der 5f-Elektronen mit Liganden erzeugt stärkere Änderungen im Ligandenfeld, was zu einer hohen Empfindlichkeit der elektronischen Übergänge gegenüber Veränderungen in der ersten Koordinationssphäre führt.^[66] Studien zur Fluoreszenz von Actiniden wurden für Pa(IV)^[67], U(IV)^[68], UO₂(VI)^[69], Am(III)^[70], Cm(III)^[71], Cm(IV)^[72], Bk(III)^[73] und Cf(III)^[74] durchgeführt.

Das trivalente Curium weist im elektronischen Grundzustand eine halb gefüllte 5f-Schale mit der [Rn]5f⁷-Elektronenkonfiguration auf. Gemäß der Hundt'schen Regeln liegt der Term ⁸S_{7/2} vor, der jedoch aufgrund der erhöhten Spin-Bahn-Kopplung der Actiniden gegenüber leichteren Elementen nicht durch die Russel-Saunders-Kopplung allein bestimmt werden kann. Da die Spin-Bahn- und die

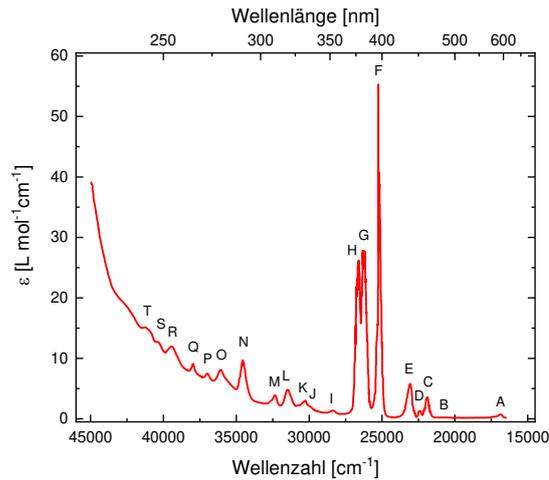


Abbildung 4: Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1.0 M HClO₄ ([Cm]_{tot} = 0.06 M). Adaptiert nach Ref. [71].

Coulomb-Wechselwirkung in ähnlicher Größenordnung liegen, werden gemischte Terme als Linearkombination von RS-Zuständen verwendet. Für Cm(III) liegen neben $^8S_{7/2}$ auch Anteile von $^6P_{7/2}$, $^6D_{7/2}$ und weiteren Termen vor, weshalb der resultierende Term mit $^8S'_{7/2}$ bezeichnet wird.

Abbildung 4 zeigt das Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1.0 M HClO₄, das eine Vielzahl von Absorptionsbanden aufgrund von 5f-5f-Übergängen aufweist. Die geringen Absorptionskoeffizienten der in alphabetischer Reihung bezeichneten Banden beruhen auf dem Paritätsverbot dieser Übergänge. Im Rahmen der Fluoreszenzspektroskopie von Cm(III) erfolgt die Anregung üblicherweise in den F-Zustand ($^6I'_{17/2}$, $^6I'_{11/2}$) mittels UV-Licht einer Wellenlänge von 396.6 nm. Nach strahlungsloser Relaxation in den A-Zustand ($^6D'_{7/2}$) erfolgt aus diesem der lumineszente Übergang in den Z-Grundzustand. Die große Energiedifferenz zwischen A- und Z-Zustand von $\Delta E = 16840 \text{ cm}^{-1}$ des Cm(III)-Aquoions resultiert aus der hohen Stabilität des Cm(III)-Grundzustandes mit halb gefüllter 5f⁷-Schale. Während im Falle von No(III):LaCl₃ (No(III) in LaCl₃-Matrix) mit 5f¹³-Konfiguration der erste angeregte Zustand ebenfalls ein $\Delta E = 18005 \text{ cm}^{-1}$ aufweist, liegen diese Energiedifferenzen für andere An(III):LaCl₃ deutlich unter 10000 cm^{-1} .^[75] Dieser Befund ist auch für trivalente Lanthaniden mit halb- und vollbesetzter 4f-Schale bekannt.^[17]

Sowohl der $^8S'_{7/2}$ -Grundterm als auch der erste angeregte $^6D'_{7/2}$ -Term sind in vier Ligandfeldniveaus aufgespalten. Die für einen Gesamtdrehimpuls $J = 7/2$ erwarteten acht Niveaus bleiben im Fall einer ungeraden Anzahl von f-Elektronen zweifach entartet (sog. Kramer-Dubletts).^[76-77] Während die vier Niveaus des Grundzustands mit $\Delta E = 10 - 30 \text{ cm}^{-1}$ quasi entartet vorliegen, sind aus dem angeregten A-Zustand vier Übergänge möglich. Aufgrund der langen Lebensdauer des A-Zustands sind die um $\Delta E \approx 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$ aufgespaltenen Niveaus thermisch populierte, wobei bei Raumtemperatur ($kT = 207 \text{ cm}^{-1}$) der Großteil der Elektronen auf das niedrigste Ligandfeldniveau

entfällt.^[71, 78] Das resultierende Fluoreszenzspektrum des Cm(III)-Aquoions zeigt eine einzelne Bande bei 593.8 nm, die aufgrund der nicht aufgelösten Banden infolge von Übergängen aus thermisch populierte Niveaus hypsochrom verbreitert ist. Diese sog. *hot-bands* treten mit zunehmender Temperatur verstärkt im Emissionsspektrum in Erscheinung.

Das Cm(III)-Aquoion liegt in wässriger Lösung vorwiegend als $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ mit hoher Symmetrie als dreifach überkapptes trigonales Prisma in der Symmetriegruppe D_{3h} vor. Eine Komplexierung des Metallions mit einem Liganden reduziert die Symmetrie, was das Ligandfeld und damit die spektroskopischen Eigenschaften verändert. So wird die Aufspaltung der Ligandfeldniveaus vergrößert. Hierdurch verringert sich die Energiedifferenz zum Grundzustand, was in einer bathochromen Verschiebung der Fluoreszenzbande resultiert. Die Größe dieser Verschiebung erstreckt sich bis zu 30 nm, entsprechend $\Delta E \approx 800 \text{ nm}$.^[79-81] Damit ist die Fluoreszenzspektroskopie eine exzellente Methode zur Untersuchung der chemischen Speziation von Cm(III) in Lösungen und Festphasen.^[82] Der Fluoreszenzprozess ist in Abbildung 5 veranschaulicht.

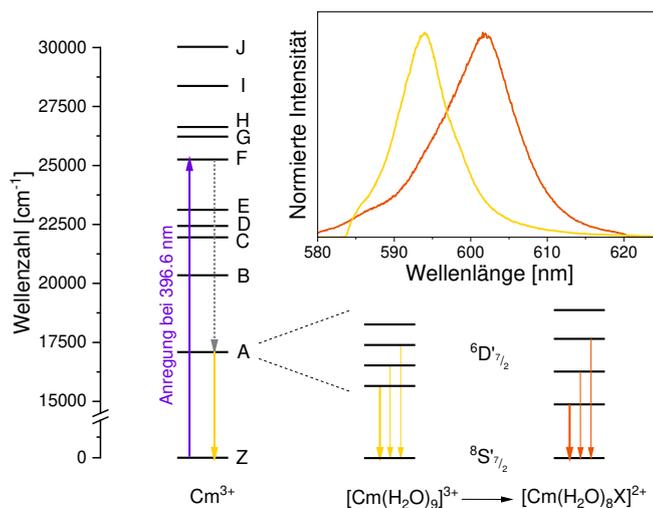


Abbildung 5: Energieniveauschema des freien Cm^{3+} -Ions bis 27000 cm^{-1} mit Grundzustand Z und den angeregten Zuständen A-J. Die Anregung von Z nach F sowie die Fluoreszenz von A nach Z sind durch durchgehende Pfeile, die nicht-strahlende Relaxation durch einen gestrichelten Pfeil dargestellt. Vergrößerung des aufgespaltenen Multipletts ${}^6\text{D}'_{7/2}$ zur Veranschaulichung der Lage der Ligandenfeldniveaus bei Komplexierung von Cm(III) durch einen generischen monodentaten Liganden X⁻ mit resultierender Rotverschiebung im Fluoreszenzspektrum (Einsatz).

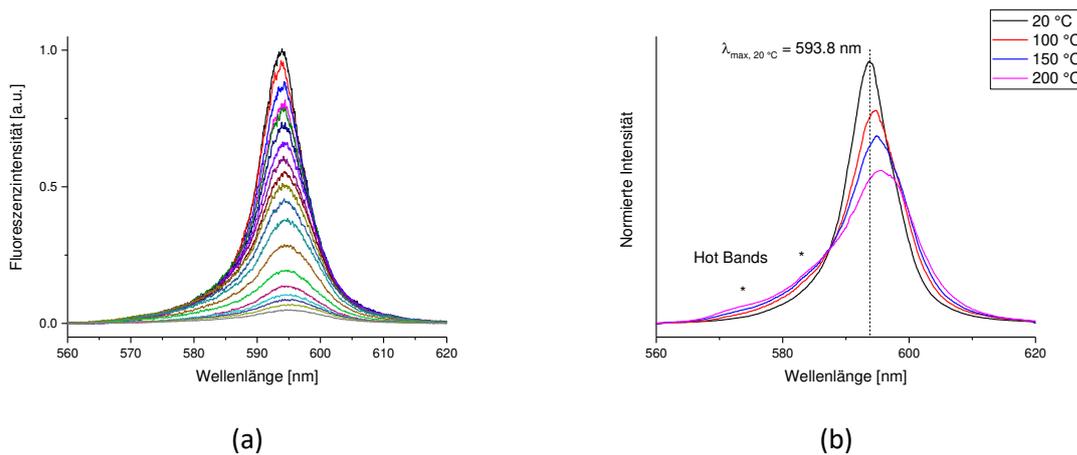


Abbildung 6: Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren des Cm(III)-Aquoions ($[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_{8,9}^{3+}]$, $5 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) in 0.1 M HClO_4). (a) Intensitätsabnahme der Fluoreszenz mit steigender Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ bis 200°C in Schritten von 10°C . (b) Flächennormierte Fluoreszenzspektren von $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_{8,9}^{3+}$ in 0.1 M HClO_4 bei $T = 20, 100, 150, 200^\circ\text{C}$. Daten freundlicherweise zur Verfügung gestellt von P. Lindqvist-Reis, 2015.

Im Fall erhöhter Temperaturen ändern sich die Fluoreszenzeigenschaften von Cm(III) erheblich. Exemplarisch sind in Abbildung 6 die temperaturabhängigen Fluoreszenzspektren des Cm(III)-Aquoions dargestellt. Die Fluoreszenzintensität der aquatischen Cm(III)-Spezies nimmt im Temperaturbereich von $20 - 200^\circ\text{C}$ um beinahe 90% ab. Die begünstigte Sorption der Cm(III)-Ionen an den Gefäßwänden bei steigenden Temperaturen ist ein möglicher instrumenteller Grund für die starke Intensitätsabnahme, sollte im sauren Milieu jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität wird im Wesentlichen auf die Population des ersten thermisch angeregten Zustands des ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Multipletts und einem darauffolgenden nicht-strahlenden Übergang in den Grundzustand zurückgeführt.^[83] Neben einer erhöhten Population des kurzlebigen B-Niveaus (${}^6\text{P}'_{5/2}$) von $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ kann der Effekt auch auf eine Verschiebung des Hydratationsgleichgewichts zugunsten von $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ zurückgeführt werden.^[13] Da diese Spezies in einer anderen Geometrie vorliegt, ändern sich die Lage der Energieniveaus und die Übergangswahrscheinlichkeiten. In den auf die Gesamtintensität normierten Emissionsspektren lassen sich deutlich zwei *hot-bands* bei 585 nm und 573 nm erkennen. Darüber hinaus findet eine bathochrome Verschiebung der Emissionsbande um etwa 3.5 nm statt.^[13] Die beobachtete Verschiebung der Emissionsbande resultiert aus der Bildung der Spezies $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, deren Emissionsmaximum bei 597.3 nm liegt.^[13]

2.4.3. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (engl. *time-resolved laser fluorescence spectroscopy*, TRLFS) ist eine hochempfindliche Methode, die in der Speziation von Lanthaniden

und Actiniden häufige Anwendung findet.^[84] Die Sensitivität hängt dabei vom Metallion ab: Während der qualitative Nachweis von Cm(III) bereits in Konzentrationen von 10^{-12} m möglich ist, können chemische Speziationen bei Konzentrationen ab 10^{-9} m untersucht werden.^[85] Im Fall von Eu(III) sind Konzentrationen von mehr als 10^{-6} m notwendig. Die nicht-invasive TRLFS kann als Excitations- oder Emissionsspektroskopie betrieben werden, wobei im zweiten Fall auch Fluoreszenzlebensdauern bestimmt werden können. Generell wird die Detektionsverzögerung so gewählt ($\Delta t \geq 1 \mu\text{s}$), dass Streulicht sowie die Emission von Matrixkomponenten und Verunreinigungen mit kurzer Fluoreszenzlebensdauer bereits abgeklungen ist, wenn die Emission des f-Elementions detektiert wird.

Bei der Excitationsspektroskopie wird die Anregungswellenlänge mittels eines durchstimmbaren Lasers variiert, während die Emissionsintensität in einem konstanten Wellenlängenbereich aufgezeichnet wird. Die maximale spektrale Auflösung hängt dabei ausschließlich von der Linienbreite des Excitationspulses, nicht jedoch von der Auflösung des Detektors ab. Im Gegensatz hierzu werden Emissionsspektren bei konstanter Anregungswellenlänge gewonnen. Bei beiden Spektroskopiearten sind Intensität, Verschiebung und Form der Banden charakteristisch für die jeweilige chemische Spezies. Auf diese Art können Informationen über die elektronische Struktur der Metallionen in ihrer Koordinationsumgebung erhalten werden.

Die Zeitauflösung ermöglicht einen Zugang zu einer weiteren charakteristischen Größe der Fluoreszenzspektroskopie, der Lebensdauer τ des angeregten Zustands, aus dem die Fluoreszenz erfolgt. Hierzu wird die absolute Fluoreszenzintensität in einem konstanten Zeitintervall in Abhängigkeit der Detektionsverzögerung nach der Anregung gemessen. Der Abfall der Intensität folgt, wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, für n emittierende Spezies einem exponentiellen Zeitgesetz n-ter Ordnung. Bei deutlich unterschiedlichen τ der jeweiligen Spezies lassen sich diese im Intensitätsprofil auflösen, wenn die chemische Ligandenaustauschkinetik im Vergleich zur Zeitskala der Fluoreszenz langsam ist. Dies ist für polydentate Chelatliganden und sorbierte oder inkorporierte Spezies der Fall.^[79, 86-87] Im Falle von schnellem Ligandenaustausch wird nur eine pseudo-monoexponentielle Lebensdauer erhalten, die einen gewichteten Mittelwert der Lebensdauern der einzelnen Spezies darstellt. Dies ist bei kleinen (monoatomaren) Liganden sehr häufig der Fall.^[88]

Grund für die unterschiedliche Fluoreszenzlebensdauer τ verschiedener Spezies ist die strahlungslose Depopulation des angeregten Zustands in Abhängigkeit der chemischen Umgebung. Der wesentliche Anteil im Falle von Cm(III) in wässrigen Systemen entfällt hierbei auf die Streckschwingung der OH-Bindung koordinierter Wassermoleküle.^[89] Der Energietransfer vom angeregten ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Term ($E \approx 17000 \text{ cm}^{-1}$) erfolgt in den vierten bis fünften Oberton der OH-

Schwingung ($\nu_{\text{OH}} = 3405 \text{ cm}^{-1}$). Durch Korrelation der Lebensdauern im $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -System konnten so empirisch lineare Zusammenhänge für die Anzahl koordinierter Wassermoleküle als Funktion der Fluoreszenzlebensdauer ermittelt werden. Diese liefern wichtige Information über die Zusammensetzung der ersten Koordinationssphäre.^[29, 90] Für Eu(III) existiert auch ein theoretisch fundierter Ansatz.^[91]

2.5. EXAFS

Die EXAFS-Spektroskopie (engl. *extended X-ray absorption fine structure*) ermöglicht als Teilbereich der Röntgenabsorptionsspektroskopie die Aufklärung der chemischen Umgebung eines Elements in fester oder flüssiger Phase. Oszillationen im Röntgenabsorptionsspektrum, die durch Interferenzerscheinungen oberhalb der Absorptionskante eines gegebenen Elements hervorgerufen werden, liegen dieser Methode zugrunde. Hieraus können für ein gegebenes Atom i Informationen über Anzahl, Art und Entfernung der Nachbaratome j gewonnen werden.

Die Absorption von Röntgenstrahlung in Atomen erfolgt durch Ionisation eines Elektrons. Wenn die Energie der Röntgenstrahlung kleiner ist als die Ionisationsenergie, d.h. $E_{\text{hv}} < E_0$, findet keine Ionisation statt. Bei Photonenenergien in Höhe der Ionisationsenergie steigt der Absorptionskoeffizient für $E_{\text{hv}} \approx E_0$ aufgrund der einsetzenden Ionisation drastisch an. Dieses Merkmal des Röntgenabsorptionsspektrums sowie die zugehörige Energie E_0 werden *Kante* genannt, die entsprechend dem bei dieser Energie ionisierten Rumpfelektron des untersuchten Atoms beispielsweise als K- oder L-Kante bezeichnet wird. E_0 von Elementen in reiner Form sind bekannt und tabelliert.^[92] Die Struktur und exakte Position der Kante sind wesentlich abhängig von der Oxidationsstufe des Atoms. Darüber hinaus sind Rückschlüsse auf die chemische Umgebung untersuchter Proben möglich. Der Kantenbereich des Spektrums ist von Bedeutung in der XANES-Spektroskopie (engl. *X-ray absorption near-edge structure*). Bei Röntgenenergien oberhalb der Ionisationsenergie $E_{\text{hv}} > E_0$, erhält das Photoelektron den Energieüberschuss in Form von kinetischer Energie E_{kin} . Wird das Photoelektron als Materiewelle mit der De-Broglie-Wellenlänge $\lambda_{\text{el}} = h c E_{\text{kin}}^{-1}$ beschrieben, wird diese an den benachbarten Atomen gestreut. In Abhängigkeit der einfallenden Energie E_{hv} und resultierend λ_{el} kommt es dabei zu konstruktiver und destruktiver Interferenz der Materiewellen des freigesetzten und des rückgestreuten Photoelektrons in Abhängigkeit von Anzahl, Art und Abstand der benachbarten Streuzentren. Dies führt zu Änderungen des Absorptionskoeffizienten und zu Oszillationen im Absorptionsspektrum, deren Feinstruktur der Fokus der EXAFS-Spektroskopie ist. Die verschiedenen Interferenzerscheinungen sind schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

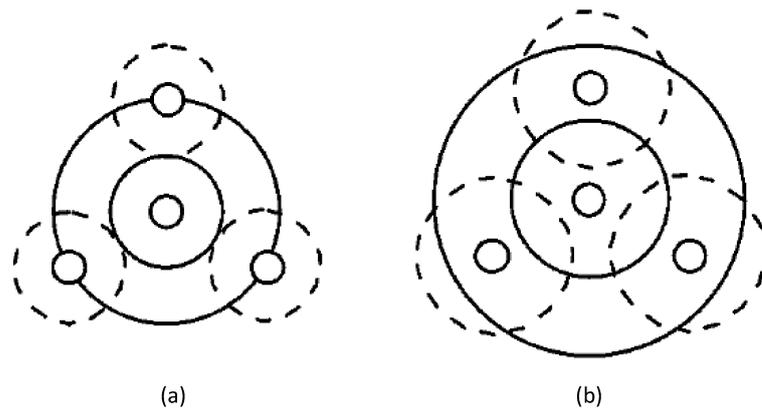


Abbildung 7: Interferenzprozesse bei der EXAFS-Spektroskopie. Ausgehende Welle der Photoelektronen des Absorbers dargestellt durch geschlossene Linien, Rückstreuung durch die Nachbarn durch unterbrochene Linien. (a) Konstruktive Interferenz (Wellen in Phase), (b) destruktive Interferenz.^[93]

Im Folgenden wird die Evaluation der Strukturdaten aus dem gemessenen Röntgenabsorptionsspektrum beschrieben. Die im Zuge der Datentransformation resultierenden Spektren sind zur Veranschaulichung in Abbildung 8 dargestellt. Die Aufnahme eines Absorptionsspektrums erfolgt durch die Messung des Absorptionskoeffizienten μ als Funktion der einfallenden Energie E mit der Intensität I_0 und der nach Transmission durch eine Probe der Dicke x verbleibenden Intensität I_t (Gl. (1)). Da das nach der Ionisation verbleibende Elektron-Loch durch höhere Valenzelektronen aufgefüllt wird, wobei Röntgenfluoreszenz emittiert wird, kann der Absorptionskoeffizient auch als Funktion der Fluoreszenzintensität I_f aufgezeichnet werden (Abb. 8(a)). Die weitere Behandlung der Spektren verläuft analog.

$$(1) \quad \begin{aligned} \mu \cdot x &\propto \ln \frac{I_0}{I_t} \\ &\propto \frac{I_f}{I_0} \end{aligned}$$

Das reduzierte Absorptionsspektrum $\chi(E)$ stellt die aus dem Rückstreuprozess resultierende Absorptionsstruktur anteilig am gesamten Absorptionsspektrum dar (Gl. (2)), wobei $\mu_0(E)$ der numerisch angenäherten Absorption eines „freien“ Atoms entspricht (Abb. 8(b)). Die darauffolgende Konversion in den reziproken k -Raum ergibt das allgemein als *EXAFS-Spektrum* bezeichnete Spektrum $\chi(k)$, wobei k die Wellenzahl der Photoelektronen ist. Gleichung 4 zeigt die Transformation zum k -Raum mit m_e als Ruhemasse des Elektrons und h als Plancksches

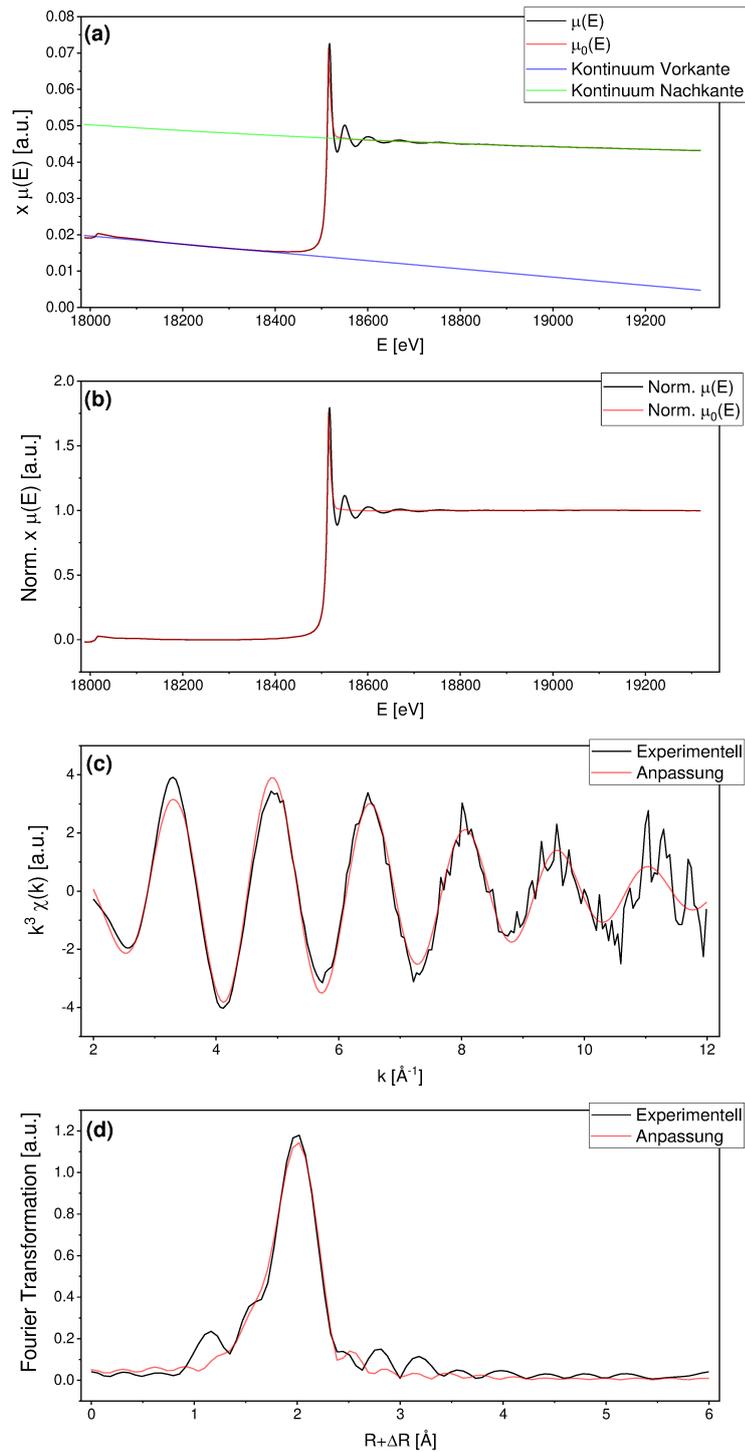


Abbildung 8: Datentransformation in der EXAFS-Spektroskopie anhand des Am(III)-Aquoions. (a) $\mu(E)$ Absorptionsspektrum im Fluoreszenzmodus, Vor- und Nachkantenbereich zur Normierung der Daten angepasst. (b) Normiertes Absorptionsspektrum. (c) EXAFS-Spektrum $k^3 \chi(k)$ mit Anpassung. (d) Pseudoradiale Verteilungsfunktion mit Anpassung.

Wirkungsquantum. Zur Datenanpassung wird $\chi(k)$ anschließend mit k^n gewichtet, um die mit steigendem k abnehmende EXAFS-Oszillation auszugleichen (Abb. 8(c)).

$$(2) \quad \chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

$$(3) \quad k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \cdot E}$$

$\chi(k)$ stellt eine Summe einzelner sinusoidaler Anteile dar, die von der Rückstreuung mehrerer Koordinationsschalen herrühren. Die Frequenzen der Komponenten sind vorrangig abhängig von Anzahl und Abstand der jeweiligen Rückstreuer. Die mathematische Beschreibung von $k^n \chi(k)$ als Funktion der Strukturparameter erfolgt anhand der *EXAFS-Gleichung (4)*, die entsprechend eine Anpassung des Spektrums zur Ermittlung der Parameter erlaubt. Zunächst werden die einzelnen Terme der EXAFS-Gleichung qualitativ beschrieben, was die darauffolgende Darstellung der Datenbearbeitung veranschaulichen soll.

$$(4) \quad k^n \chi(k) = k^{n-1} \sum_j \frac{N_j}{r_j^2} \cdot \underbrace{F_j(k)}_{\text{Rückstreuamplitude}} \cdot \underbrace{S_j(k)}_{\text{Reduktionsfaktor}} \cdot \underbrace{\exp[-2\sigma_j^2 k^2]}_{\text{Thermische und statische Dämpfung}} \cdot \underbrace{\exp[-2\frac{r_j}{\Lambda(k)}]}_{\text{Inelastische Streuung}} \cdot \underbrace{\sin[2kr_j + \phi_{ij}(k)]}_{\text{Gesamtphase}}$$

Mit

- N_j Zahl der Nachbaratome vom Typ j
- r_j Abstand vom Zentralatom i zum nächsten benachbarten Atom in der Schale j
- σ_j Debye-Waller-Faktor für thermische und statische Fehlordnung der Atome
- $\Lambda(k)$ Freie Weglänge der inelastisch gestreuten Elektronen
- ϕ_{ij} Phasenverschiebung durch Potentiale des Zentralatoms i und der rückstreuenden Atome j

In Gleichung (4) steht N_j für die Anzahl der Nachbaratome vom Typ j im Abstand r_j vom Zentralatom. Die Rückstreuamplitude $F_j(k)$ ist eine Funktion von k , abhängig von der Art des Rückstreuers und bestimmt im Wesentlichen die Form des EXAFS-Spektrums. Der Reduktionsfaktor $S_j(k)$ berücksichtigt Verluste in $F_j(k)$ aufgrund von Mehrfachanregung des absorbierenden Zentralatoms. Der dritte Term beinhaltet Schwingungsbewegungen und statische Fehlordnung der Rückstreuer, die zu einer weiteren Dämpfung der EXAFS-Amplitude mit steigendem k führen. Der Debye-Waller-

Faktor σ_j^2 ist hierbei definiert als quadratischer Mittelwert der Abweichung vom mittleren Abstand r_j , wobei in der Näherung angenommen wird, dass die statische Fehlordnung gaußverteilt und die thermische Bewegung harmonisch ist. Diese Näherung ist für aquatische Systeme gültig. Der vierte Term beschreibt die inelastische Streuung der Photoelektronen, die ebenfalls zu einer Dämpfung der Amplitude führt. Hier ist $\Lambda(k)$ die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons, deren Zahlenwert mit k steigt. Damit ist die Schwächung bei kleinen k stärker. Die Gesamtphase der rückgestreuten Elektronenwelle wird durch den letzten Term beschrieben und besteht aus zwei Komponenten. Die erste Komponente $2kr_j$ berücksichtigt den Hin- und Rückweg der Welle zwischen Absorber und Rückstreuer. Die zweite Komponente $\Phi_{ij}(k)$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen den rückgestreuten Elektronen mit den Potentialen von Absorber i und Rückstreuer j , die ebenfalls eine Phasenverschiebung hervorruft.

Durch Fouriertransformation des gewichteten EXAFS-Spektrums $k^n \chi(k)$ wird die pseudoradiale Verteilungsfunktion PRDF (engl. *pseudo-radial distribution function*) als Frequenzspektrum erhalten (Abb. 8(d)). Der Pseudo-Abstand $R+\Delta R$ der Maxima der PRDF korreliert mit einzelnen sinusoidalen Streupfaden und damit den radialen Koordinationsschalen der Rückstreuer. Aufgrund der Energieabhängigkeit des Phasenfaktors sind die Maxima leicht zu kleineren Abständen verschoben und entsprechen daher nicht exakt der Entfernung r_j des Rückstreuers j . Mithilfe des sog. Fourier-Filtering werden individuelle Peaks in den k -Raum zur $k^n \chi(k)$ rücktransformiert, was die Analyse der Strukturparameter einzelner Komponenten j erlaubt. Für diese mathematische Anpassung wird aus einem bekannten Satz von Strukturparametern ein theoretisches EXAFS-Spektrum berechnet. Dieser kann beispielsweise durch Referenzmessungen oder Modellrechnungen auf der Basis von errechneten Streupfaden aus röntgendiffraktometrischen oder theoretischen Daten ähnlicher Verbindungen gewonnen werden. Das theoretische EXAFS-Spektrum wird durch Variation der Parameter dem experimentellen Spektrum angepasst. Hieraus ergeben sich schließlich Informationen zu Art (aus $F_j(k)$), Abständen r_j , Koordinationszahlen N_j und Debye-Waller-Faktoren σ_j^2 der Nachbaratome j .

3. Experimentalteil

3.1. Geräte und Analytik

3.1.1. pH-Messungen

Der pH-Wert ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität:^[94]

$$\text{pH} = -\log \{H^+\} = -\log \gamma(H^+) - \log [H^+]$$

Während $[H^+]$ eine eindeutig definierte Messgröße ist, ist der Einzelionenaktivitätskoeffizient $\gamma(H^+)$ experimentell nicht zugänglich. Daher wird nach anerkanntem Prozedere das elektrochemische Potential einer Lösung mit einer Ionenstärke von $I_m \leq 0.1 \text{ M}$ mittels einer H^+ -Elektrode gemessen, die gegen standardisierte Pufferlösungen kalibriert ist.^[95] Bei dieser kann es sich beispielsweise um eine Platin-Elektrode im Halbzellensystem $Pt/H_2/\text{Puffer}$ oder eine Silber/Silberchlorid-Elektrode im System $Ag^+/AgCl/Cl^-$ handeln. Die absolute Potentialdifferenz und das Standardelektrodenpotential folgen der Nernst'schen Gleichung gemäß

$$E = E^\circ - (R \cdot T \cdot F^{-1} \ln(10)) \cdot \log(\{H^+\} \cdot \{Cl^-\})$$

Per Konvention wird für die Standardpuffer angenommen, dass $\gamma(Cl^-)$ mit dem Debye-Hückel-Gesetz ausreichend exakt berechnet werden kann, wobei bei hinreichend kleinen I_m (und damit geringer Ioneninteraktion $\epsilon(i,k)$) mittlere Aktivitätskoeffizienten für monovalente Elektrolyten für das Anion und das Kation gleich sind ($\gamma(\pm) = \gamma(+) = \gamma(-)$). Diese Annahme wird als Bates-Guggenheim-Konvention bezeichnet. Die Näherung ist jedoch für konzentrierte Lösungen nicht gültig. In Lösungen mit $I_m > 0.1 \text{ M}$ wird die Potentialdifferenz damit als operative Größe ohne physikalisch-chemische Bedeutung erhalten.

Die in dieser Arbeit verwendeten Glas-Kombinationselektroden (ThermoFisher Orion™ PerpHecT™ ROSS™) bestehen aus einer H^+ -empfindlichen Glaselektrode (GE), die über eine Salzbrücke mit einer Referenzelektrode (REF) verbunden ist. Die Potentialdifferenz zwischen beiden ergibt sich aus

$$E = E^\circ(\text{REF}) - E^\circ(\text{GE}) - E_{AS} + E_J + (R \cdot T \cdot F^{-1} \ln(10)) \cdot \log \{H^+\}$$

Hierbei ist E° das Standardelektrodenpotential der jeweiligen Elektrode, E_{AS} die Asymmetriespannung der Glaselektrode und E_J das Diffusionspotential an der Membran zwischen Probelösung und Zwischenelektrolyt. Der Nernst-Term $R \cdot T \cdot F^{-1}$ beschreibt die Steigung der Potentialkurve und beträgt bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer idealen Kombinationselektrode 59.16 mV.

Der pH einer Probelösung $\text{pH}(X)$ ist messbar durch vorherige Kalibration der Elektrode gegen Standardpuffer mit $\text{pH}(S)$.^[96] Hierdurch heben sich die Systemgrößen E_{AS} , $E^\circ(\text{REF})$ und $E^\circ(\text{GE})$ auf.

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + F \cdot (R \cdot T \cdot \ln(10))^{-1} \cdot (E(S) - E(X) + E_j(S) - E_j(X))$$

Während die Diffusionspotentiale E_j in verdünnten Lösungen mit $I_m \leq 1 \text{ m}$ einen ähnlichen Absolutwert haben und aufgrund der Subtraktion voneinander vernachlässigt werden können,^[97] muss für hohe Ionenstärken oder hohe Säure-/Basekonzentrationen die Aktivität γ_i für die Ionen in der Probe und im Zwischenelektrolyt bekannt sein. In diesem Fall beeinflusst die Ioneninteraktion $\{H^+\}$ und E_j . Zur Berechnung des pH_m dieser konzentrierten Elektrolytlösungen wird daher der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration $[H^+]$ verwendet:

$$\text{pH}_m = -\log([H^+])$$

pH_m kann über den operationellen pH_{exp} berechnet werden, indem ein empirischer Korrekturfaktor A_m das Diffusionspotential E_j und den Aktivitätskoeffizienten $\gamma(H^+)$ kombiniert berücksichtigt.

$$\text{pH}_m = \text{pH}_{\text{exp}} + A_m$$

Mit

$$A_m = \log(\gamma(H^+)) + (E_j(S) - E_j(X)) \cdot F \cdot (R \cdot T \cdot \ln(10))^{-1}$$

Der Faktor A_m wird in Abhängigkeit der Elektrolytart und -konzentration in der Probenlösung und im Zwischenelektrolyt der Kombinationselektrode experimentell durch Kalibration mit Lösungen bekannter Protonenkonzentration bestimmt. Im Kontext dieser Arbeit ist zudem zu berücksichtigen, dass A_m temperaturabhängig ist.

Für die Anwendung in Lösungen unterschiedlicher Hintergrundelektrolyten (u.a. NaClO_4), sowie zur Vermeidung des Eintrags von Verunreinigungen aus kommerziellem KCl-Elektrolyt der Fa. Orion, wurde 3.0 M NaCl anstelle von 3.0 M KCl als Zwischenelektrolyt in der Kombinationselektrode eingesetzt. Vor diesem Hintergrund sind die für 3.0 M KCl von Altmaier et al. berichteten Werte für A_m bei $T = 25 \text{ °C}$ nicht zu verwenden.^[98] Die in dieser Arbeit ermittelten $A_m(T)$ für 3.0 M NaCl sind im Vergleich mit den literaturbekannten Werten für 3.0 M KCl in Tabelle 5 aufgeführt.

3.1.2. ICP-MS

Die Gesamtmetallionenkonzentrationen von Eu(III) in den Batch-Löslichkeitsstudien sowie von Cm(III) bei der Aufbereitung der Cm(III)-Stammlösung und den Untersuchungen zur Cm(III)-Hydrolyse wurden nach Ultrafiltration über einen Zentrifugenfilter (Pall Nanosep 10 kD) mittels ICP-MS bestimmt (Eu(III): Thermo Scientific X-Series II, Cm(III): Perkin Elmer Elan 6100). Das Detektionslimit betrug dabei $10^{-9} - 10^{-10} \text{ m}$, je nach Salzkonzentration der Probe und den notwendigen Verdünnungsschritten.

Tabelle 5: Korrekturfaktoren $A_m(T)$ für NaCl-Lösungen bei Verwendung von Glas-Kombinationselektroden (ThermoFisher Orion™ PerpHecT™ ROSS™) mit 3.0 M NaCl als Zwischenelektrolyt. * $A_m(T)$ für NaCl-Lösungen mit 3.0 M KCl als Zwischenelektrolyt nach Ref. [98].

T [°C]	$A_m(T)$			
	$I_m = 0.1 m$	$I_m = 1.0 m$	$I_m = 2.5 m$	$I_m = 5.0 m$
25	-0.06 ± 0.03	0.19 ± 0.01	0.50 ± 0.04	0.98 ± 0.04
40	-0.06 ± 0.03	0.16 ± 0.01	0.45 ± 0.03	0.89 ± 0.03
60	-0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.37 ± 0.03	0.76 ± 0.04
80	-0.09 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.31 ± 0.05	0.68 ± 0.04
25*	-0.08	0.07	0.34	0.79

3.1.3. TRLFS

Die laserfluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit wurden an drei unterschiedlichen TRLFS-Systemen durchgeführt, wobei diese nur geringe instrumentelle Unterschiede aufweisen.

Die TRLFS-Systeme bestehen aus einem Nd:YAG-gepumpten Farbstofflaser als Lichtquelle, sowie einem Detektionssystem. Der Festkörperlaser enthält einen einkristallinen Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat als aktives Medium (Surelite, Continuum). Dieser wird mittels einer Blitzlichtlampe bei einer Frequenz von 10 Hz angeregt, wonach die Emission bei 1064 nm erfolgt. Anschließend Frequenzverdreifachung mit KH_2PO_4 -Verdopplerkristallen liefert einen Laserstrahl bei 355 nm, der in der Farbstofflasereinheit (NarrowScan, Radiant Dyes Laser Accessories) einen zweiten Laserprozess im Laserfarbstoff (Exalite 398, Radiant Dyes Laser Accessories) anregt. Die Emission des Farbstoffes liegt im Bereich von 391 bis 404 nm bei einer maximalen Effizienz von 20% bei 398 nm. Die Messung der Pulsenergie erfolgt mittels eines pyroelektrischen Detektors nach Durchgang durch die Probe.

Die spektrale Zerlegung der Fluoreszenzemission erfolgt in einem Spektrographen der Marke Shamrock (ANDOR) über ein optisches Gitter mit wahlweise 300, 900, oder 1200 Linien pro mm. Anschließend erfolgt die Detektion der Fluoreszenz mit einer zeitauflösenden ICCD-Kamera der

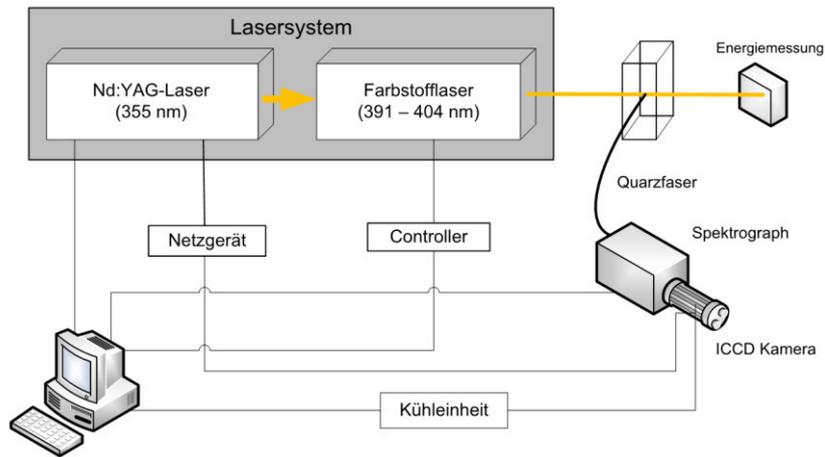


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der TRLFS-Systeme 1 – 3. An Stelle der Küvette kann auch eine Hochtemperaturzelle verwendet werden.

Marke iStar (ANDOR) und die Datenaufnahme mit der Software ANDOR Solis (ANDOR). Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau der TRLFS-Systeme. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die instrumentellen Details der verwendeten Systeme.

Untersuchung der Cm(III)-Hydrolyse

Die Untersuchungen zur Hydrolyse von Cm(III) wurden unter Argonatmosphäre in einer Handschuhbox durchgeführt. Für die TRLFS wurde der Laserstrahl des Lasersystems 2 in eine Quarzfasere eingekoppelt, die in die Handschuhbox führte. Die Fluoreszenzemission wurde mit einem Faserbündel im Winkel von 90° gesammelt und zum Detektionssystem geführt. Hierzu wurde der Spektrograph mit der zugehörigen EDV auf einen fahrbaren Tisch montiert und nach Bedarf an der Handschuhbox oder direkt am Lasersystem 2 eingesetzt.

Der temperierbare Küvettenhalter in der Handschuhbox wurde auf einem Stativ befestigt. Dieser wurde zusammen mit einem zusätzlichen temperierbaren Küvettenhalter zur Probenaufbewahrung an einen externen Umwälzthermostat angeschlossen. Mit diesem konnten Temperaturen bis 80 °C in der Küvette zuverlässig erzielt werden. Für die TRLFS-Untersuchungen in Anwesenheit einer Cm(OH)₃(s)-Festphase wurden Küvetten mit 40 mm optischer Weglänge und einem Gesamtvolumen von 15 mL eingesetzt. Für die Untersuchungen in Abwesenheit einer Festphase wurden Küvetten mit 10 mm optischer Weglänge und einem Volumen von 3.5 mL eingesetzt. Alle Küvetten waren mit Schraubdeckeln und Silikondichtungen versehen.

Tabelle 6: Bezeichnung der technischen Geräte der in dieser Arbeit verwendeten TRIFS-Systeme.

	System 1	System 2	System 3
Nd:YAG-Laser	Surelite I-20 Continuum	Surelite II-10 Continuum	Surelite II-10 Continuum
Farbstofflaser	Narrowscan K, Radiant Dyes Laser Accessories	Narrowscan D-R, Radiant Dyes Laser Accessories	Narrowscan D-R, Radiant Dyes Laser Accessories
Energiedetektor	Pyroelektrisch, Ophir	Pyroelektrisch, Ophir	Pyroelektrisch, Ophir
Spektrograph	Shamrock 303i B, ANDOR	Shamrock 303i B, ANDOR	Shamrock 303i, ANDOR
ICCD-Kamera	iStar Gen III, DH 320T-18H-13, ANDOR	iStar Gen III, DH 720 18F-63, ANDOR	iStar Gen II, DH-720-18F-03, ANDOR
Software	ANDOR Solis, 4.27.3	ANDOR Solis, 4.22.3	ANDOR Solis, 4.18.3

Beide Küvettenhalter wurden separat in ein Gehäuse aus HDPE zur Isolation gegen Wärmeverlust durch Konvektion in der Box und zur Abschirmung von Streulicht eingesetzt. Der gesamte Aufbau wurde in einer chemikalienbeständigen Wanne betrieben. Zusätzlich wurde die Handschuhbox mit einer Zentrifuge (Eppendorf MiniSpin® plus) zur Ultrafiltration für die Präparation der ICP-MS-Proben bestückt. Eine Fotografie des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 10 gegeben.

Ti/Pd-Hochtemperaturzelle

Die spektroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit sind bei Temperaturen bis 200 °C mit zwei verschiedenen Hochtemperaturmesszellen durchgeführt worden.

Der erste Hochtemperaturzelle wurde bereits in früheren Untersuchungen verwendet und wurde in dieser Arbeit für die Untersuchungen der Komplexbildung von Cm(III) mit Chlorid und Bromid eingesetzt.^[99] Der zentrale Körper besteht aus einer Ti/Pd-Legierung (0.2% Pd) und ist chemisch beständig gegen Korrosion durch konzentrierte Salzlösungen bei erhöhten Temperaturen. Durch Heizmanschetten und Thermoelemente an den zylindrischen Segmenten des Körpers erfolgt die Temperaturregelung für einen Betrieb bis 200 °C. Die Messzelle ist mit vier Fenstern aus Quarzglas versehen (\varnothing 8 mm x 3 mm), die mit Ringdichtungen aus Fluoropolymer (Kalrez®, DuPont) das Probenvolumen der Zelle begrenzen und in direktem Kontakt mit der Probelösung stehen. Die Fenster sitzen in einem Fensterhalter aus Aluminium, der seinerseits über Tellerfedern gegen eine



Abbildung 10: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Cm(III)-Hydrolyse. Abbildung ohne Wanne bei geöffnetem Gehäuse. Links: Spektroskopischer Kuvettenhalter mit Quarzfaser zur Einkopplung des Excitationslaserpulses, 15 mL-Küvette, pyroelektrischer Detektor (v.l.n.r.). Mitte: Thermostatisierbarer Kuvettenhalter mit Abdeckung. Rechts: Zentrifuge. Boxendurchführung für Excitations- und Detektionsfaser, BNC-Anschluss für pH-Elektrode, sowie Silikonschläuche zum Thermostaten in der Boxenwand links (nicht im Bild).

Überwurfmutter aus Messing gelagert ist und in das Gewindesegment der Messzelle eingeschraubt wird. Die Messzelle ist für einen Betriebsdruck von maximal 30 bar (TÜV zertifiziert, Testdruck bei 25 °C: 60 bar) und eine Betriebstemperatur bis 200 °C ausgelegt. Das Probenvolumen der Zelle beträgt etwa 2 mL. Die Einkopplung des Laserpulses und die Aufnahme der Fluoreszenzemission erfolgte durch ein Lichtleiterbündel unter einem Winkel von 180°. Die Befüllung der Zelle mit Probenlösung erfolgt mittels Einwegspritzen über ein Leitungssystem aus PEEK. Ein Überdruckventil (25 bar) ist als Sicherheitselement an der Zelle angeschlossen. Eine Fotografie des Aufbaus ist in Abbildung 11 gegeben.

Die Entwicklung und Anwendung der zweiten Hochtemperaturzelle ist im Detail in Kapitel 6 als Ergebnis dieser Arbeit beschrieben.

3.1.4. Festphasencharakterisierung

XRD

Die zu untersuchenden inaktiven Festphasen ($\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am}, \text{cr})$) wurden in Wasser suspendiert und unter Schutzatmosphäre auf einen Si(111)-Einkristallträger aufgebracht. Das Präparat wurde mit

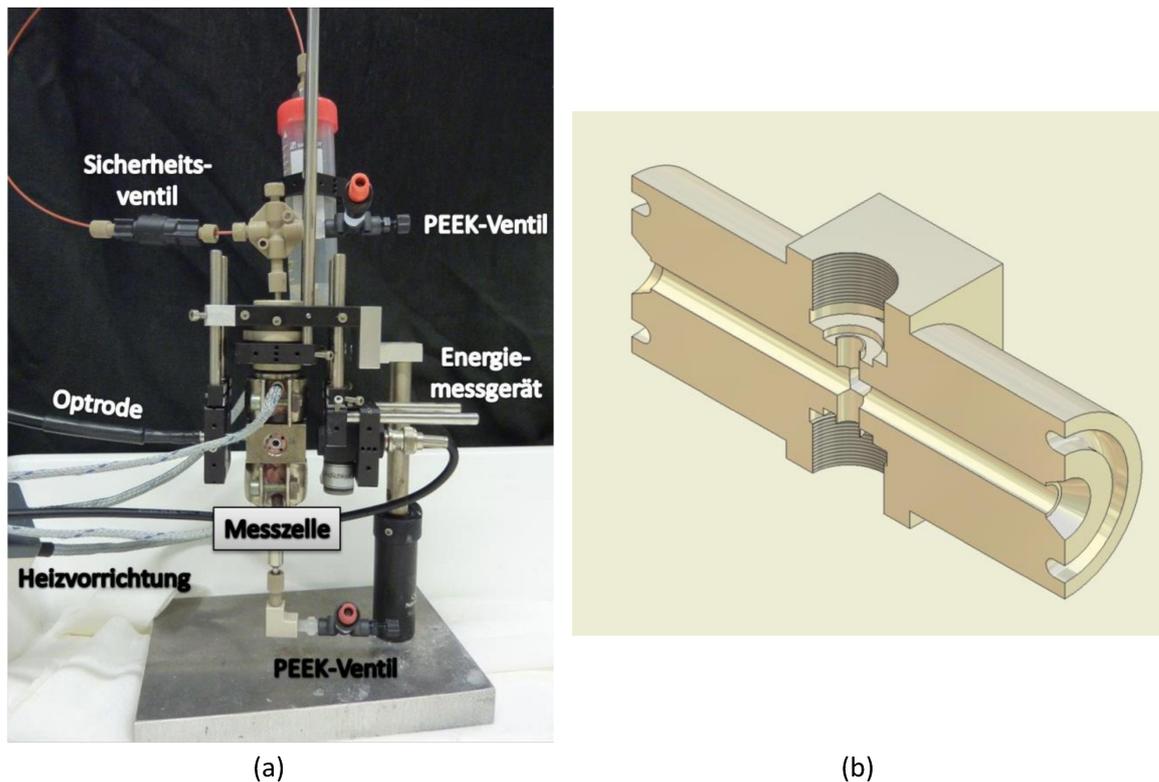


Abbildung 11: Aufbau der Ti/Pd-Hochtemperaturzelle. (a) Fotografie des experimentellen Aufbaus. (b) Perspektivische Schnittzeichnung des zentralen Körpers.

einem Diffraktometer der Marke Bruker D8 Advanced, ausgestattet mit einem Detektor der Marke Sol-X, unter Einstrahlung von Röntgenlicht der $\text{Cu-K}\alpha$ Röntgenlinie (1.5406 \AA) gemessen. Das Diffraktogramm wurde im Bereich von $5^\circ < 2\theta < 85^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.02° bei einer Akkumulationszeit von 3 s aufgezeichnet.

Die Charakterisierung der aktiven Probe ($\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$) wurde an der INE-Beamline des Karlsruhe Research Accelerator^[100] (KARA, Karlsruhe, Deutschland) durch zweidimensionale Röntgenbeugung bei einer Energie von 18 keV durchgeführt. Die Proben wurden in einem konischen Schraubdeckelgefäß aus Polyethylen im Röntgenstrahl positioniert. Die Kalibration erfolgte anhand eines Y_2O_3 -Standards, zusätzlich wurde $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr})$ als Referenz verwendet. Das Auslesen der radiographischen Photoplatten (MultiSensitive Phosphor Screen, Perkin Elmer) erfolgte mittels Cyclone Plus (Perkin Elmer), die anschließende Datenaufbereitung mit den Softwarepaketen OptiQuant (v.5.0, Perkin Elmer) und XRDU^[101].

SEM-EDS

Zur Untersuchung der Morphologie, Kristallinität und Reinheit von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am,cr})$ wurden Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie an einem FEI Quanta 650 FEG mit Noran EDS (ThermoFisher Scientific) durchgeführt.

EXAFS

Die Untersuchungen mittels EXAFS-Spektroskopie wurden an der INE-Beamline des Karlsruhe Research Accelerator^[100] (KARA, Karlsruhe, Deutschland) und an der Rossendorf-Beamline BM20 der ESRF^[102] (Grenoble, Frankreich) durchgeführt. Die Röntgenspektren wurden an der Am L_{III}-Kante bei 18515 eV mit Kalibration an der Zr K-Kante (17998 eV), sowie an der Cm L_{III}-Kante bei 18970 eV mit Kalibration an der Nb K-Kante (18986 eV) im Fluoreszenzmodus bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Die Vorbehandlung der Datensätze wurde mit den Programmen Artemis (V.0.8.012, Berechnung der Streupfade mit FEFF 8.40) und Athena (V.0.8.056, Datenvorbereitung) aus dem Paket IFEFFIT (V.1.2.11) durchgeführt.^[103] Basis für die Berechnung der Streupfade waren Kristallstrukturen von Eu(OH)₃, wobei Eu durch Cm ersetzt wurde,^[104] sowie Eu(SCN)₃(H₂O)₆, wobei Eu durch Am ersetzt wurde.^[105] Die Daten wurden schließlich k³-gewichtet mit EXAFSPAK angepasst.^[106]

3.2. Probenpräparation**3.2.1. Chemikalien**

Alle eingesetzten Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, von Alfa Aesar, Merck und Sigma Aldrich mit höchstmöglichem Reinheitsgrad bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Eine Übersicht der verwendeten Chemikalien ist in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7: Eingesetzte Chemikalien.

Substanz	Hersteller	Produktreihe / Reinheitsgrad
HNO ₃ , HCl, NaF, NaCl ⁽¹⁾ , NaI, Na ₂ SO ₄ , NaOAc, CaCl ₂ · 4 H ₂ O	Merck	Suprapur®
NaCl ⁽²⁾	Merck	Emsure®
NaClO ₄	Merck	Emsure®
NaOH ⁽²⁾	Merck	Titrisol®
NaOH ⁽¹⁾	J.T.Baker	DILUT-IT™
LiCl	Sigma Aldrich	99.99%
NaSCN	Sigma Aldrich	≥99.99%
LiBr	Alfa Aesar	99.998%
MgCl ₂	Alfa Aesar	99.99%
Eu ₂ O ₃	Alfa Aesar	REacton®, 99.99%
HClO ₄	VWR	NORMATOM®

(1) Anwendung in der TRLFS

(2) Anwendung in Löslichkeitsstudien

Tabelle 8: Isotopenzusammensetzung der verwendeten Cm(III)-Stammlösungen.

Isotop	Charge A		Charge B	
	ICP-MS	Alpha-Spektroskopie	ICP-MS	Alpha-Spektroskopie
Cm-243	0.4%	0.7%	-	0.0%
Cm-244	0.3%		-	
Cm-245	0.1%	10.5%	0.0%	4.5%
Cm-246	9.4%		4.4%	
Cm-247	0.1%	0.0%	0.0%	0.0%
Cm-248	89.7%	88.8%	95.6%	95.5%

Zur Präparation der Cm(III)-TRLFS Proben wurde eine $2.12 \cdot 10^{-5}$ M Stammlösung von Cm(III) der Nuklidcharge A in 0.1 M HClO₄ verwendet. Die Proben zur Untersuchung der Cm(III)-Hydrolyse wurden aus rückgewonnenem Cm(III) einer weiteren Nuklidcharge B hergestellt. Die Isotopenzusammensetzungen der beiden Chargen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Das zur Präparation der EXAFS-Proben verwendete Am(III) wurde als Am(OH)₃(am) gefällt und gewaschen. Die Isotopenzusammensetzung wurde mittels Gamma-Spektroskopie zu 97.1 % Am-243 und 2.9 % Am-241 bestimmt.

3.2.2. Hydrolyse von Eu(III)

Zur Untersuchung der Hydrolysereaktion von Eu(III) wurden Löslichkeitsstudien aus der Untersättigung mit Eu(OH)₃(cr) in alkalischer NaCl-Lösung durchgeführt.

Festphasensynthese

Die Synthese der kristallinen Festphase Eu(OH)₃(cr) wurde ausgehend von Eu₂O₃(s) unter Argonatmosphäre durchgeführt.^[107] Hierzu wurden 408.6 mg (1.16 mmol) Eu₂O₃ in verdünnter HCl gelöst und anschließend durch Zugabe von 0.01 M NaOH als Eu(OH)₃(am) gefällt, bis die überstehende Lösung einen pH ≈ 10 erreichte. Der Niederschlag wurde zweifach zentrifugiert, der Überstand jeweils verworfen und das Eu(OH)₃(am) mit 0.1 M NaOH gewaschen. Dann wurde es in 25 mL 1.0 M NaOH in einen mit Teflon ausgekleideten Autoklaven überführt. Der Festkörper wurde im verschlossenen Autoklaven für 14 Tage bei 120 °C getempert, danach entnommen, mit 0.1 M NaOH und zweifach mit H₂O gewaschen. Die erhaltenen ca. 430 mg (ca. 2.1 mmol, Ausbeute ca. 90%) wurden in 9.0 mL H₂O aufgeschwemmt und als Suspension verwendet. Reinheit und Kristallinität des Produkts wurden mittels SEM-EDX und XRD überprüft.

Präparation der Proben für die Löslichkeitsuntersuchung aus untersättigter Lösung

Alle Proben wurden in einer Ar-Glovebox unter Ausschluss von O₂(g) und CO₂(g) bei T = 22 ± 2 °C präpariert. Die Präparation erfolgte unter Zugabe eines Aliquots der bereiteten Eu(OH)₃(cr)-

Suspension in ein Schraubdeckelgefäß und anschließender Entfernung der Mutterlauge durch Zentrifugation (5000 g). Die Menge an Festphase betrug mit steigendem pH der jeweiligen Probe zwischen 1 und 10 mg. In einzelnen Proben wurden größere Mengen Festphase eingesetzt, um eine Charakterisierung des Bodenkörpers im Falle einer Phasenänderung zu ermöglichen. Der Festkörper wurde anschließend mit einer Matrixlösung mit NaCl variierender I_m und variierendem pH versetzt und suspendiert ($I_m = 0.1, 1.0, 2.5, 5.0$ m; pH = 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10, 11, 12; $pH_m = 13, 14$). Es wurden jeweils zwei ($I_m = 1.0, 2.5, 5.0$ m), bzw. drei ($I_m = 0.1$ m) Parallelproben präpariert, woraus eine Gesamtanzahl von 90 Proben folgt. Aufgrund von pH-Änderung infolge des Lösungsprozesses wurde in den Proben in neutraler bis leicht alkalischer Matrix bis zu 14 Tage nach Präparation eine Korrektur des pH durchgeführt. Messungen der Eu(III)-Konzentration mittels ICP-MS (siehe Kapitel 3.2.1) und des pH_m erfolgten über den Zeitraum von einem Jahr.

3.2.3. Hydolyse von Cm(III)

Rückgewinnung von Cm(III) aus diversen Abfällen

Zur Isolierung von Cm(III) aus verschiedenen Abfallchargen wurde eine Ionenaustauschchromatographie durchgeführt. Hierzu wurde ein Harz auf HDEHP-Basis (LN-Resin, Triskem) mit HNO_3 (Suprapur, Merck) als Eluent eingesetzt. Eine detaillierte Darstellung der Herstellung der Cm(III)-Stammlösung für die Cm(III)-Hydrolysestudien erfolgt in Kapitel 5.2.1 als Ergebnis dieser Arbeit.

Festphasensynthese

Die Synthese der kristallinen Festphase $Cm(OH)_3(cr)$ wurde mit ca. 5.5 mg Cm(III) unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Hierzu wurden das vorliegende Cm(III) in 50 mM HCl in vier Zentrifugengefäße (1.0 mL, Eppendorf) überführt, mit 1.0 M NaOH als $Cm(OH)_3(am)$ gefällt, zentrifugiert und mit 200 μ L H_2O gewaschen. Danach wurden die vier Festphasen vereinigt, zentrifugiert und die Mutterlauge verworfen. Die Festphase wurde in 300 μ L H_2O suspendiert, in ein verschraubbares Teflongefäß überführt und mit weiteren 2300 μ L 8.5 M NaOH versetzt. Der Festkörper wurde im Teflongefäß für 22 Tage bei 80 °C getempert, danach entnommen, mit 200 μ L 0.1 M NaOH und zweifach mit je 200 μ L H_2O gewaschen. Reinheit und Kristallinität des Produkts wurden mittels TRLFS und XRD überprüft.

TRLFS in Anwesenheit von $Cm(OH)_3(s)$

Zur Präparation von TRLFS-Proben wurde das $Cm(OH)_3(cr)$ in H_2O suspendiert (Massenkonzentration von etwa 1 mg / 100 μ L). Die Präparation erfolgte mit 14 mL NaCl Lösung mit $I_m = 0.1$ m, 1.0 m und 2.5 m bei pH_m 10 unter Zugabe von 50 μ L $Cm(OH)_3$ -Suspension. Eine schrittweise Absenkung des pH_m wurde durch Zugabe von HCl in der jeweiligen NaCl-Matrix erreicht.

Zwischen den einzelnen Titrationsschritten wurde eine Equilibrationszeit von mindestens 20 Minuten eingehalten oder bis zur Konstanz des gemessenen pH_m gewartet.

TRLFS in Abwesenheit von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s})$

Nach dem Abschluss der Untersuchungen zur Hydrolyse in Anwesenheit von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s})$ wurden die gesammelten Cm(III)-Lösungen erneut mittels Ionenaustauschchromatographie von der Salzlast und organischen Verunreinigungen befreit. Die resultierende Lösung wurde entsprechend der vorherigen Festphasensynthese als $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s})$ gefällt und gewaschen. Aus dem Hydroxid wurde eine Stammlösung von 9.36 mM Cm(III) in 2 mL HCl bei pH_m 3 erstellt. Aus dieser wurde eine verdünnte Stammlösung von 98.6 μM Cm(III) in H_2O zur Präparation der TRLFS-Proben angesetzt.

Die TRLFS-Proben zur Untersuchung der Cm(III)-Hydrolyse in Abwesenheit einer Festphase wurden in verschraubbaren Küvetten mithilfe von Stammlösungen von NaCl (5.60 M), Cm(III) (98.6 μM), HCl (pH_m 3 - 5, $I_m = 0.1$ M (NaCl)), NaOH (pH_m 9 - 13, $I_m = 0.1$ M (NaCl)) und H_2O hergestellt. Die Proben für die pH-Titration bei $T = 25$ °C wurden in vierfacher Ausführung präpariert (Proben 1-4). Nach jedem Titrationsschritt wurden 15 min zur Einstellung des Gleichgewichts gewährt. Für Untersuchungen zum Nachweis einer möglichen vierten Hydrolysespezies $\text{Cm}(\text{OH})_4^-$ wurden zwei Proben bei $[\text{OH}^-] = 1.0$ M mittels Zugabe von 6.65 M NaOH hergestellt (Proben 5, 6). Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse wurde anhand dreier Proben (Proben 7-9) durchgeführt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurden 15 min zur Einstellung des Gleichgewichts gewährt. Details zu den jeweiligen Proben sind in Tabelle 9 aufgeführt.

3.2.4. Komplexierung von Cm(III) mit (Pseudo-)Halogeniden

Für die Untersuchung der Komplexierung von Cm(III) mit (Pseudo-)Halogeniden wurden Curiumlösungen mit unterschiedlichen Ligandkonzentrationen präpariert. Im Falle von Chlorid und Bromid wurden etwa 2 mL der Lösung über Einwegspritzen in die Ti/Pd-Hochtemperaturzelle gefüllt und Luftblasen aus der Messkammer gespült. Anschließend wurde die Zelle mit 20 bar Luftdruck beladen, um ein Sieden der Probelösung und Blasenbildung zu verhindern. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurden 20 min zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts gewährt, bevor die Fluoreszenzspektren aufgezeichnet wurden. Nach Ende der Temperaturreihe und Abkühlen der Zelle wurde die Probe entladen und die Messzelle mehrfach mit 1 M HCl und Wasser gespült. Die Einstellung der Protonenkonzentration erfolgte mit 1.0 M HCl oder HBr. Die Zusammensetzung der Proben ist in den Tabellen 10 – 14 gegeben.

Tabelle 9: Proben der Cm(III)-Hydrolyse in Abwesenheit einer Festphase.

Probe	[Cm(III)] [10 ⁻⁷ m]	pH _{m,exp}	[OH ⁻] [m]	I _m [m]
1 - 4	5.4	5.3	-	0.1
5	2.1	-	1.0	1.0
6	2.9	-	1.0	5.0
7	5.4	7.7	-	0.1
8	5.4	8.3	-	0.1
9	5.4	8.8	-	0.1

Die Untersuchung des Cm(III)-Thiocyanat-Systems mittels TRLFS wurde bei 25 °C in einer Küvette durchgeführt. Hierzu wurde eine Lösung von Cm(III) in einer NaClO₄-Matrixlösung (A) gegebener Ionenstärke mit Aliquoten einer Lösung von Cm(III) in einer NaSCN-Matrix gleicher Ionenstärke (B) versetzt, und auch in umgekehrter Reihenfolge. Die Einstellung der Protonenkonzentration erfolgte mit HClO₄. Die Probenzusammensetzung ist in Tabelle 15 gegeben.

Die Zusammensetzung der Proben von Am(SCN)_n⁽³⁻ⁿ⁾⁺ (n = 1, 2, 3) in wässriger Lösung zur Strukturaufklärung mittels EXAFS ist in Tabelle 16 gegeben.

Tabelle 10: Zusammensetzung der TRLFS-Proben von Cm(III) in NaCl-Lösung.

Nr.	[Cl ⁻] [m]	[H ⁺] [m]	[Cm(III)] [10 ⁻⁷ m]	I _m [m]
01	0.50	0.089	1.00	0.50
02	2.00	0.089	1.00	2.00
03	4.00	0.089	1.00	4.00
04	6.00	0.089	1.00	6.00

Tabelle 11: Zusammensetzung der TRLFS-Proben von Cm(III) in MgCl₂-Lösung.

Nr.	[Cl ⁻] [m]	[H ⁺] [m]	[Cm(III)] [10 ⁻⁷ m]	I _m [m]
01	0.50	0.089	1.00	0.70
02	1.50	0.089	1.00	2.20
03	2.50	0.089	1.00	3.70
04	3.40	0.089	1.00	5.06
05	4.30	0.089	1.00	6.41
06	5.20	0.089	1.00	7.76
07	6.10	0.089	1.00	9.11
08	6.99	0.089	1.00	10.44

Tabelle 12: Zusammensetzung der TRLFS-Proben von Cm(III) in CaCl₂-Lösung.

Nr.	[Cl ⁻] [m]	[H ⁺] [m]	[Cm(III)] [10 ⁻⁷ m]	I _m [m]
01	0.50	0.088	1.03	0.71
02	1.05	0.091	1.05	1.53
03	2.24	0.097	1.13	3.32
04	3.60	0.103	1.20	5.35
05	4.36	0.107	1.25	6.48
06	5.13	0.110	1.28	7.63
07	6.00	0.115	1.34	8.94
08	6.94	0.120	1.39	10.35
09	7.93	0.124	1.44	11.83
10	9.00	0.129	1.50	13.44
11	10.16	0.135	1.56	15.17
12	11.45	0.141	1.64	17.11
13	12.85	0.147	1.71	19.21
14	14.39	0.155	1.80	21.51

Tabelle 13: Zusammensetzung der TRLFS-Proben von Cm(III) in LiCl-Lösung.

Nr.	[Cl ⁻] [m]	[H ⁺] [m]	[Cm(III)] [10 ⁻⁷ m]	I _m [m]
01	0.50	0.089	1.00	0.50
02	2.00	0.089	1.00	2.00
03	4.00	0.089	1.00	4.00
04	6.00	0.089	1.00	6.00
05	8.00	0.089	1.00	8.00
06	10.00	0.089	1.00	10.00
07	11.00	0.089	1.00	11.00
08	12.00	0.089	1.00	12.00
09	13.01	0.089	1.00	13.01
10	14.00	0.089	1.00	14.00
11	15.00	0.089	1.00	15.00
12	16.00	0.089	1.00	16.00
13	17.00	0.089	1.00	17.00
14	17.90	0.089	1.00	17.90

Tabelle 14: Zusammensetzung der TRLFS-Proben von Cm(III) in LiBr-Lösung.

Nr.	[Br ⁻] [m]	[H ⁺] [m]	[Cm(III)] [10 ⁻⁷ m]	I _m [m]
01	0.50	0.089	1.00	0.50
02	2.00	0.089	1.00	2.00
03	4.00	0.089	1.00	4.00
04	6.00	0.089	1.00	6.00
05	2.00	0.089	1.00	2.00
06	10.00	0.089	1.00	10.00
07	11.00	0.089	1.00	11.00
08	12.00	0.089	1.00	12.00
09	10.00	0.089	1.00	10.00
10	14.00	0.089	1.00	14.00
11	15.00	0.089	1.00	15.00
12	15.39	0.089	1.00	15.39

Tabelle 15: Zusammensetzung der TRLFS-Proben von Cm(III) in NaSCN-Lösung.

Nr.	[SCN ⁻] [m]	[H ⁺] [10 ⁻³ m]	[Cm(III)] [10 ⁻⁹ m]	I _m [m]
0.1-A	0.00	10.0	6.00	0.1
0.1-B	1.00	10.0	0.00	1.0
1.0-A	1.00	10.5	5.00	1.01
1.0-B	0.00	10.5	5.00	1.02
2.0-A	2.00	10.5	5.00	2.01
2.0-B	0.00	10.5	4.93	2.02
4.0-A	4.00	10.5	4.77	4.01
4.0-B	0.00	10.5	4.64	4.02
6.0-A	6.00	10.5	5.04	6.00
6.0-B	0.00	10.5	4.96	6.00
SAT	12.0	10.0	5.00	12.0

Tabelle 16: Zusammensetzung der EXAFS-Proben von Am(III) in NaSCN-Lösung.

Nr.	[SCN ⁻] [m]	[H ⁺] [10 ⁻³ m]	[Am(III)] [10 ⁻³ m]	I _m [m]
01	1.02	10.0	1.00	6.01
02	2.00	10.0	1.00	6.01
03	3.89	10.0	1.00	6.01
04	6.00	10.0	1.00	6.01
05	10.00	10.0	1.00	10.03
06	12.00	10.0	1.00	12.00

3.2.5. Komplexierungsuntersuchungen in der neu entwickelten Hochtemperaturzelle

Zum Nachweis der Anwendbarkeit der neu entwickelten Zelle wurden Komplexierungsuntersuchungen von Cm(III) mit Sulfat und Fluorid im Temperaturbereich von 25 – 200 °C durchgeführt. Alle Proben wurden mit einer Wassergesamtmasse von $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{ges}} = 1.50 \text{ g}$ präpariert, in einer Quarzküvette vorgelegt und in den Probenhalter der Zelle eingesetzt. Danach wurde die Zelle verschlossen und mit einem Initialdruck von 20 bar bei Raumtemperatur versehen. Nach Erreichen der gewählten Temperatur wurden 15 min zur Einstellung des Thermodynamischen Gleichgewichts gewährt, bevor die Fluoreszenzspektren aufgezeichnet wurden.

Für erste Testmessungen in der Zelle wurde die Komplexierung von Cm(III) mit Sulfat ($[\text{Cm}] = 10^{-7} \text{ m}$, $[\text{SO}_4] = 31 \text{ mm}$, $I_m = 2.0 \text{ m}$) bei $T = 25, 100, 160$ und 200 °C betrachtet.

Zur Untersuchung der Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid wurden Proben mit variierender Ligandkonzentration bei konstanter Ionenstärke hergestellt. Zusätzlich wurden Proben mit konstanter Ligandkonzentration bei variierender Ionenstärke zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten im Referenzzustand präpariert. Als Hintergrundelektrolyt wurde im Falle der variierenden Fluoridkonzentration bei konstanter Ionenstärke NaCl verwendet, im Fall variierender Ionenstärke NaClO_4 . Die Probenzusammensetzung ist in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Zusammensetzung der TRLFS-Proben von Cm(III) in NaF-Lösung.

Nr.	[F] [10^{-3} m]	[H ⁺] [10^{-3} m]	[Cm(III)] [10^{-8} m]	I_m [m]
01	0.10	0.64	0.91	0.09
02	0.20	0.64	0.91	0.09
03	0.31	0.64	0.92	0.09
04	0.61	0.64	0.92	0.09
05	0.91	0.64	0.91	0.09
06	1.33	0.64	0.91	0.09
07	1.79	0.63	0.90	0.09
08	2.64	0.61	0.88	0.09
09	4.01	0.63	0.90	0.09
10	0.75	0.70	1.00	0.10
11	0.75	0.70	1.00	0.50
12	0.75	0.70	1.00	1.00
13	0.75	0.70	1.00	1.50
14	0.75	0.70	1.00	2.50

4. Komplexierung von Cm(III) mit schwachen Liganden

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Komplexierung von Cm(III) mit den Halogeniden Chlorid (Cl⁻) und Bromid (Br⁻) und dem Pseudohalogenid Thiocyanat (SCN⁻) vorgestellt. Chlorid ist insbesondere im Falle der Endlagerung in tiefen geologischen Salzformationen von großer geochemischer Relevanz. Aus diesem Grund wurde eine detaillierte thermodynamische Evaluation des Cm(III)-Chloridsystems durchgeführt, die sich auf einen großen Datensatz in verschiedenen Elektrolytlösungen stützt. Besonderes Augenmerk gilt hier dem Auftreten von zwei Fluoreszenzbanden für einzelne Komplexspezies. Diese Doppelbanden wurden für CmCl₂⁺ und CmCl₃ bereits in der Literatur beschrieben.^[108-109] Der Ursprung dieser Banden wurde dagegen bisher nicht aufgeklärt. Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, ob die Banden von im Gleichgewicht vorliegenden Spezies (Hydratationsisomeren mit acht- und neunfach Koordination) verursacht werden. Dazu sollen im Vergleich zum Chlorid auch Bromid und Thiocyanat als weitere schwache Liganden für die Komplexierung von Cm(III) im Hinblick auf das Auftreten von Doppelbanden und deren Ursache untersucht werden.

4.1. Komplexierung von Cm(III) mit Chlorid

4.1.1. Fluoreszenzspektren

Die Komplexierung von Cm(III) mit Chlorid wurde in Abhängigkeit der Temperatur von T = 25 °C bis 200 °C in verschiedenen chloridhaltigen Elektrolytlösungen mit unterschiedlichen Kationen (Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) durchgeführt. Die Cm(III)-Fluoreszenzspektren in den verschiedenen Elektrolytsystemen sind vergleichbar, wie in Abbildung 12 dargestellt ist. Der Grund hierfür ist, dass die Fluoreszenzspektren des Cm(III) durch die koordinierten Liganden der ersten Koordinationssphäre bestimmt werden, welche in allen Elektrolyten Chlorid und Wasser sind. Daher wird stellvertretend für alle Elektrolyte das LiCl-System in der Diskussion dargestellt.

Emissionsspektren für [Cl⁻] = 0 und 17.9 m bei T = 25 - 200 °C sind in Abbildung 13 gezeigt. Die Fluoreszenzintensität nimmt mit zunehmender Temperatur über den untersuchten Temperaturbereich um etwa 80% ab. Dies ist auf die Population thermisch angeregter Niveaus zurückzuführen, die einen strahlungsfreien Übergang in den Grundzustand ermöglichen.^[83] Weiter wird vermutet, dass eine zusätzliche strahlungslose Relaxation des ersten angeregten Zustands über verstärktes Quenching durch OH-Vibrationsmoden der Aquoliganden bei erhöhten Temperaturen erfolgt.^[14] Eine Abnahme der freien Cm(III)-Konzentration durch Sorption der Metallionen an den Wänden der Messzelle kann bei pH_m(25°C) = 1 weitgehend

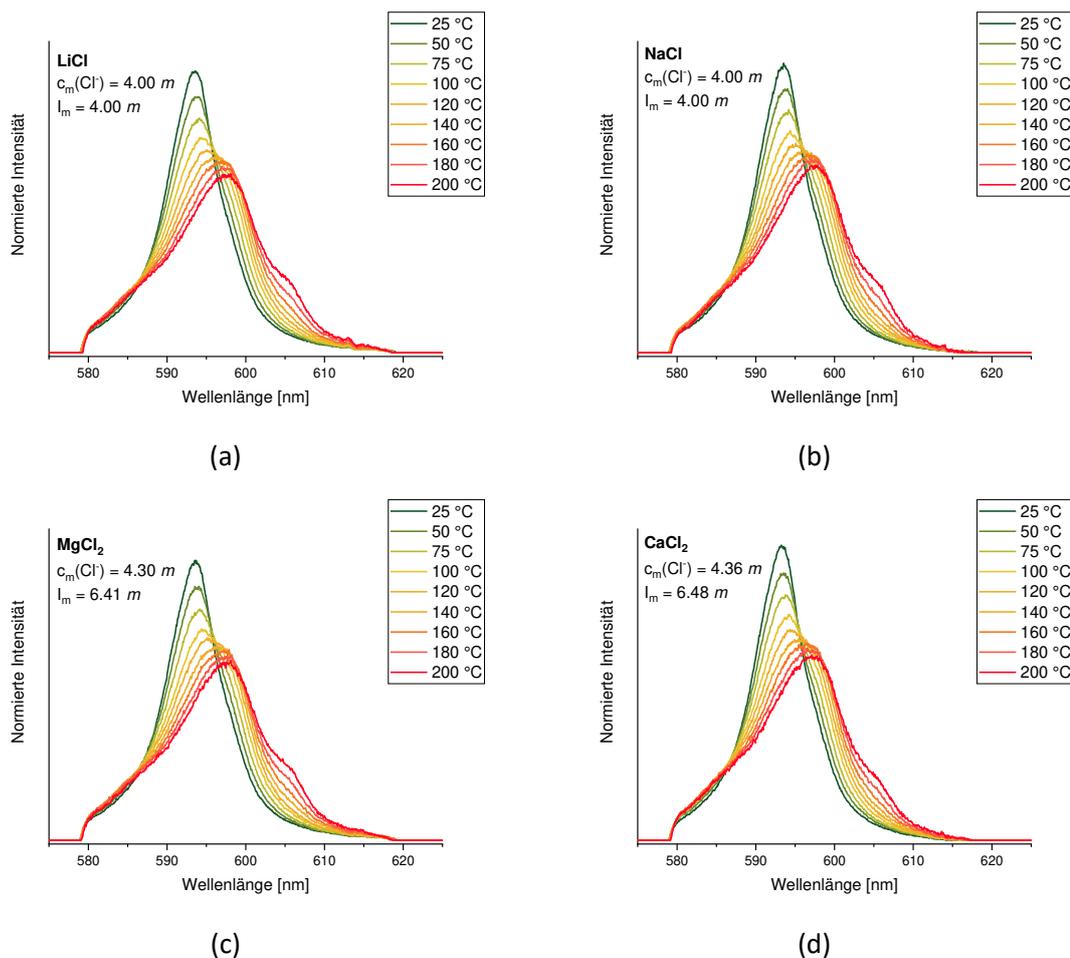


Abbildung 12: Normierte Emissionsspektren von Cm(III) in chlorid-haltiger Lösung in Abhängigkeit der Temperatur und des Elektrolyten. (a) LiCl, $[\text{Cl}^-] = 4.00 \text{ m}$, $I_m = 4.00 \text{ m}$, (b) NaCl, $[\text{Cl}^-] = 4.00 \text{ m}$, $I_m = 4.00 \text{ m}$, (c) MgCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 4.30 \text{ m}$, $I_m = 6.41 \text{ m}$, (d) CaCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 4.36 \text{ m}$, $I_m = 6.48 \text{ m}$.

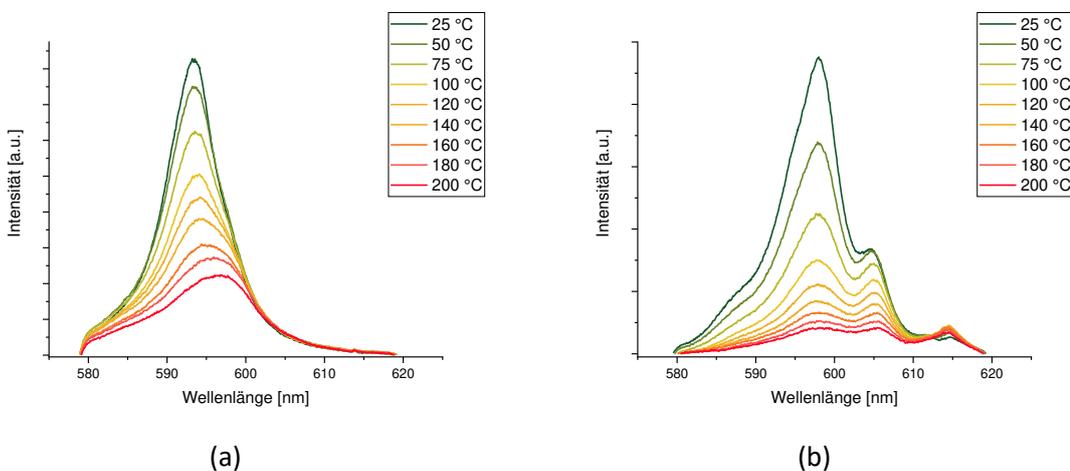


Abbildung 13: Emissionsspektren von Cm(III) in chlorid-haltiger Lösung (LiCl) in Abhängigkeit der Temperatur. (a) $[\text{Cl}^-] = 0.00 \text{ m}$, (b) $[\text{Cl}^-] = 17.9 \text{ m}$.

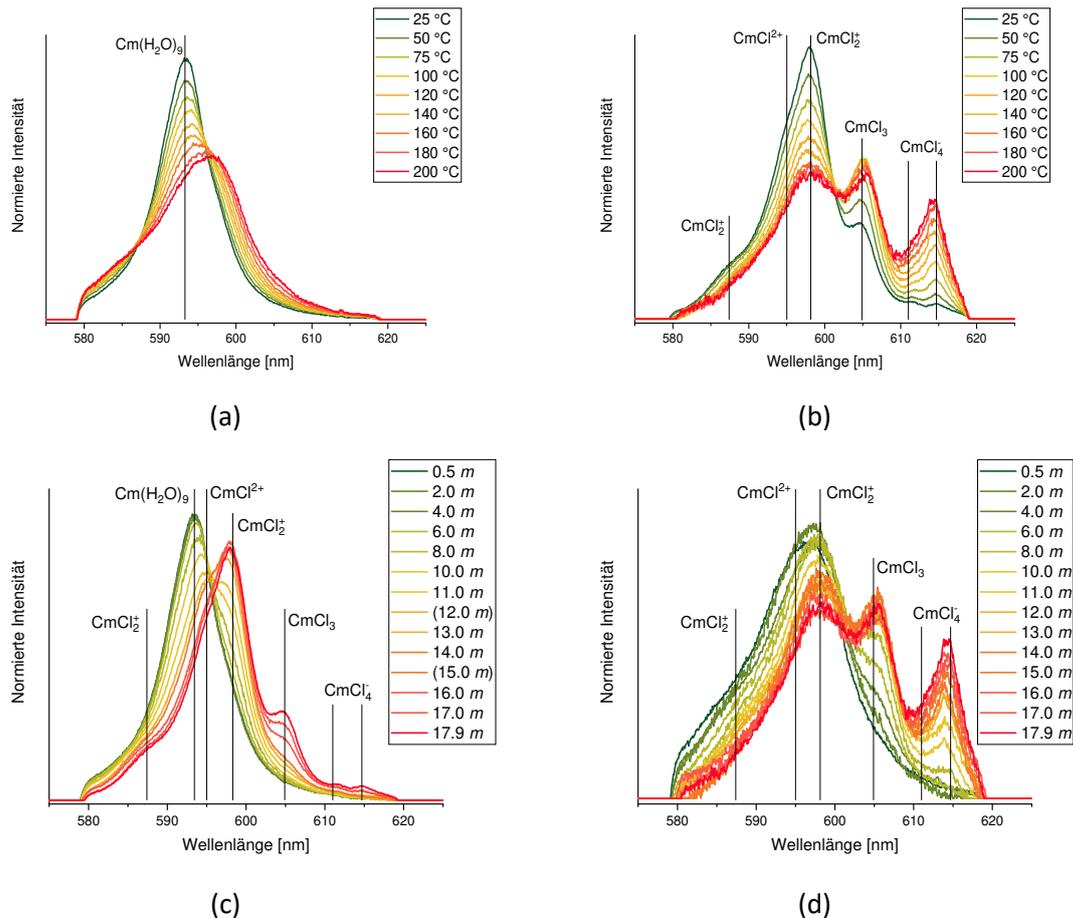


Abbildung 14: Normierte Emissionsspektren von Cm(III) in chloridhaltiger Lösung (LiCl) in Abhängigkeit der Temperatur und der Ligandkonzentration. (a) $[Cl^-] = 0.00\text{ m}$, $T = \text{var.}$ (b) $[Cl^-] = 17.9\text{ m}$, $T = \text{var.}$ (c) $[Cl^-] = \text{var.}$, $T = 25\text{ °C}$, (d) $[Cl^-] = \text{var.}$, $T = 200\text{ °C}$. Die Lage der Emissionsbanden der jeweiligen Komplexspezies ist mit schwarzen Linien dargestellt.

ausgeschlossen werden. Um eine bessere Darstellung und Auswertung zu ermöglichen, werden im weiteren Verlauf der Diskussion die Spektren auf gleichen Flächeninhalt normiert. Abbildung 14 zeigt die Spektren des Cm(III)-Aquoions und von Cm(III) mit $[Cl^-] = 17.9\text{ m}$ in Abhängigkeit der Temperatur.

Das Fluoreszenzspektrum weist mit Erhöhung sowohl der Temperatur als auch der Chloridkonzentration eine bathochrome Verschiebung auf, was auf eine Änderung der Lage der Ligandfeldniveaus und damit auf eine Änderung des Ligandfeldes selbst zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 2.4.2). Im Falle des Cm(III)-Aquoions verschiebt sich mit steigender Temperatur das Emissionsmaximum von 593.4 nm zu 594.3 nm bei kontinuierlicher Verbreiterung der Bande. Dies ist der Verschiebung des Koordinationsgleichgewichts zwischen acht- und neunfach koordinierter Cm(III)-Aquospezies zuzuschreiben.^[13] Im Vergleich zu den Aquospezies weist die Emissionsbande des Cm(III) in $[Cl^-] = 17.9\text{ m}$ bereits bei 25 °C eine deutliche Verschiebung zu etwa 598 nm auf. Dies

resultiert aus einem Ligandenaustausch und Bildung von $\text{CmCl}_n^{(3-n)+}$ Komplexen. Bei $T = 200 \text{ °C}$ treten die Emissionsbanden der höheren Komplexe mit $n = 3, 4$ deutlicher hervor, was auf den endothermen Charakter dieser Komplexierungsreaktionen hinweist.

4.1.2. Peakentfaltung

Ein experimentell detektiertes Spektrum resultiert aus der Linearkombination aller Einzelkomponentenspektren der vorliegenden Spezies, woraus sich die Speziesanteile der verschiedenen Cm(III)-Komplexe ermitteln lassen. Die Entfaltung der Spektren der $\text{CmCl}_n^{(3-n)+}$ Komplexspezies erfolgte mittels Subtraktion der Einzelkomponentenspektren vom Gesamtspektrum. Bei Spektren mit hohem Rauschniveau wurde nach der Subtraktion zusätzlich eine moderate Glättung vorgenommen, wobei für einzelne Emissionsbanden ein Voigt-Profil angenommen wurde. Die Spektrenentfaltung liefert eine Bande für CmCl_2^+ (595.0 nm), sowie jeweils zwei Banden für CmCl_2^+ (587.4 nm, 598.5 nm), CmCl_3 (576.9 nm, 604.9 nm) und CmCl_4^- (611 nm, 614.7 nm). Die Lage dieser Banden stimmt mit der in der Literatur dokumentierten Emissionsbanden des $\text{CmCl}_n^{(3-n)+}$ -Systems sehr gut überein.^[109] Die Position des Emissionsmaximums der jeweiligen Bande bleibt bei steigenden Temperaturen konstant, während sich die Bande leicht verbreitert. Im Rahmen der Auflösung bleiben die Banden auch bei erhöhten Temperaturen symmetrisch. Für die Spektrenentfaltung aller Spektren werden vier Sätze an Einzelkomponentenspektren (25 – 50 °C, 75 – 120 °C, 140 – 180 °C, 200 °C) für verschiedene Temperaturintervalle verwendet. Innerhalb dieser Intervalle ist die temperaturabhängige Änderung der Bandenform weitgehend insignifikant. Als Beispiel sind zwei experimentelle Spektren mit den jeweiligen Anteilen der Einzelkomponentenspektren für 25 und 200 °C bei $[\text{Cl}^-] = 17.9 \text{ m}$ in Abbildung 15 dargestellt.

Bemerkenswert ist, dass beide Emissionsbanden von CmCl_2^+ in ihrem Intensitätsverhältnis bei Temperaturerhöhung nicht konstant sind. Das Verhältnis von bathochromer zu hypsochromer Bande steigt von 2 auf bis zu 6 im Temperaturbereich von 25 bis 140 °C, was nicht einer erwarteten Veränderung im Sinne einer *hot-band* entspricht. Die hypsochrome Bande von CmCl_3 bei 577 nm liegt ausserhalb des betrachteten Wellenlängenbereichs und trägt nicht zum Gesamtspektrum bei. Die hypsochrome Bande von CmCl_4^- bei 611 nm ist im Gesamtspektrum bei 25 °C bereits deutlich zu erkennen, tritt bei 200 °C aber gegenüber der bathochromen Bande bei 614.7 nm in den Hintergrund. Während zwei unabhängige Banden das Spektrum möglicherweise marginal besser repräsentieren würden, wurde stattdessen eine leicht verbreiterte Bande für die Entfaltung verwendet. Entsprechend wurden die hypsochromen Banden von CmCl_3 und CmCl_4^- bei 577 nm und 611 nm nicht in der Peakentfaltung berücksichtigt.

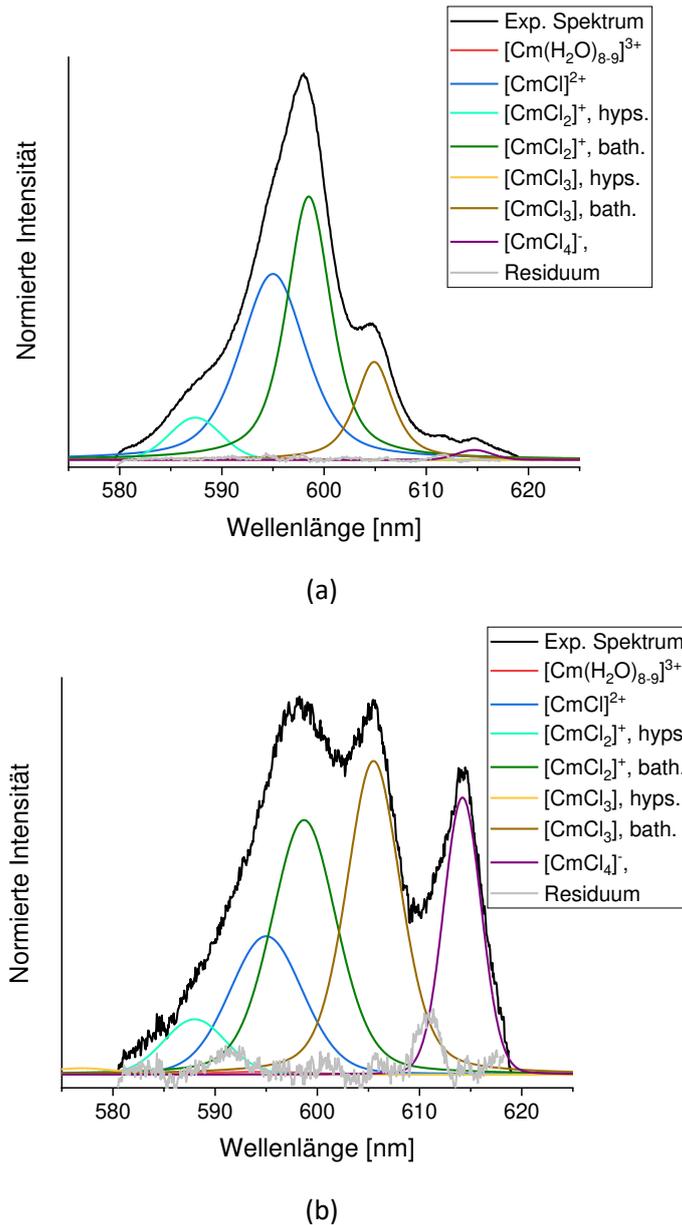


Abbildung 15: Spektrenentfaltung der Cm(III)-Spektren in LiCl-Lösung, $[\text{Cl}^-] = 17.9\text{ m}$. (a) $T = 25\text{ °C}$, (b) $T = 200\text{ °C}$.

Das Auftreten zweier Banden für eine beobachtete Komplexspezies wirft die Frage nach deren Ursprung auf. Die relative Verschiebung der Banden der einzelnen Cm(III)-Chlorospezies $\text{CmCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{8,9}^{3+}$ zueinander ist mit 11.1 nm für $n = 2$ und 28.0 nm für $n = 3$ deutlich zu groß, als dass sie *hot-bands* des A-Niveaus einer einzelnen Komplexspezies sein könnten. Ein wesentliches Argument ist hierbei auch die Änderung der relativen Intensitäten der Banden für $n = 2$, die sich mit steigender Temperatur zugunsten der bathochromen Bande verlagert wird. Dieses Verhalten widerspricht der Natur einer *hot-band* und deutet klar auf zwei verschiedene Komplexspezies hin. Die schwache Wechselwirkung der Chloridionen mit Cm(III), die in Komplexstabilitäten ähnlich denen des Hydratationsequilibriums resultiert, begründet diesen Effekt, der für Cm(III) bisher in

anderen Ligandsystemen nicht beobachtet wurde. Die Doppelbandenstruktur wird deshalb auf das Auftreten von Hydratationsisomeren $\text{CmCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{9-n}^{3+}$ und $\text{CmCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{8-n}^{3+}$ ($n = 2, 3, 4$) zurückgeführt. Die Untersuchung weiterer, schwach mit Cm(III) wechselwirkender Liganden wie Bromid und Thiocyanat soll im Folgenden diese Interpretation untermauern.

4.1.3. Speziation

Die Speziesanteile der vorliegenden Cm(III)-Komplexe wurden aus der Spektrenentfaltung der experimentellen Spektren erhalten. Zur Berechnung der Spezieskonzentrationen aus den Spektrenanteilen sind die aus den Quantenausbeuten resultierenden Fluoreszenzintensitäten der einzelnen Komplexspezies zu berücksichtigen. Hierfür werden Fluoreszenzintensitätsfaktoren (*FI-Faktoren*) bestimmt, die die Fluoreszenzintensität einer Komplexspezies relativ zu dem Aquoion skaliert. Darüber hinaus wurden monoexponentielle Fluoreszenzlebensdauern ermittelt, wobei auch die Spektrenform von der Detektionsverzögerung unabhängig ist (s. Anhang), was auf einen schnellen Ligandenaustausch gegenüber der Zeitskala der Fluoreszenz hinweist. Darüber hinaus erfolgte im vorliegenden Fall keine Zunahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration, woraus sich ein Fluoreszenzintensitätsfaktor von 1 ergibt. Damit wird die Spezieskonzentration direkt aus den Spektrenanteilen erhalten.^[108] Die Unsicherheit der verwendeten Speziationsmethode liegt bei maximal 5%. Die so ermittelten Speziationsdiagramme von Cm(III) in LiCl-haltiger Lösung bei 25 und 200 °C als Funktion von $[\text{Cl}^-]$ sind in Abbildung 16 dargestellt.

Bei Raumtemperatur und geringen Chloridkonzentrationen dominiert das Cm(III)-Aquoion die Speziation der Lösung, während Cm(III)-chlorokomplexe ab etwa $[\text{Cl}^-] > 5 \text{ m}$ in signifikanten Mengen

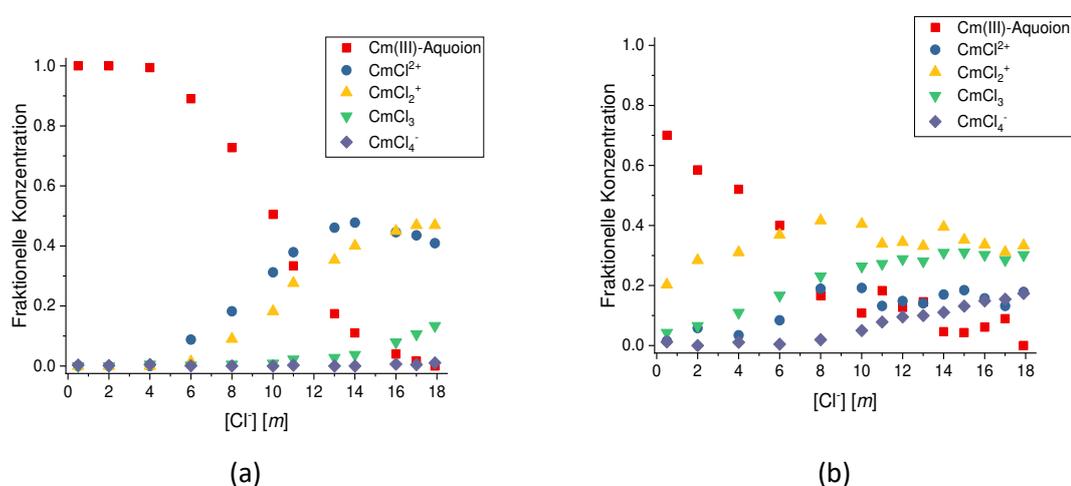


Abbildung 16: Speziation der Cm(III)-Komplexe in chlorid-haltiger Lösung in Abhängigkeit der Ligandkonzentration bei gegebener Temperatur. (a) 25 °C, (b) 200 °C.

auftreten. Bemerkenswert ist die Bildung von CmCl^{2+} und CmCl_2^+ bei sehr ähnlichen Bedingungen. CmCl_3 wird erst bei $[\text{Cl}^-] > 12 \text{ m}$ in merklichen Konzentrationen gebildet, wohingegen CmCl_4^- bei Raumtemperatur bis zur Sättigungskonzentration von LiCl keine Speziesanteile über 5% erreicht. Bei 200 °C sind bereits bei geringen $[\text{Cl}^-]$ die Anteile der Cm(III)-Chlorospezies deutlich erhöht, was auf endotherme Bildungsreaktionen hinweist. Während CmCl^{2+} über den gesamten Konzentrationsbereich nur einen kleineren Anteil der Speziation ausmacht, dominiert CmCl_2^+ bei niedrigen bis mittleren $[\text{Cl}^-]$. CmCl_3 nimmt mit steigender Chloridkonzentration zu und erreicht vergleichbare Speziesanteile wie CmCl_2^+ bei sehr hohen $[\text{Cl}^-]$. CmCl_4^- wird erst ab $[\text{Cl}^-] > 8 \text{ m}$ gebildet. Die Streuung der Datenpunkte in Abbildung 16(b) resultiert aus dem geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Spektren bei erhöhten Temperaturen.

4.1.4. Thermodynamik

Die Elektrolyte liegen in Lösung unter den verwendeten Bedingungen innerhalb des Gültigkeitsbereiches der SIT vollständig dissoziiert vor.^[38, 110-111] Daher wird die Chloridgesamtkonzentration als freie Ligandkonzentration $[\text{Cl}^-]$ angenommen. In stark konzentrierten Elektrolytlösungen kann die Bildung von Chloridkomplexen der Elektrolytionen wie etwa $\text{LiCl}(\text{aq})$, MgCl^+ , CaCl^+ und weiteren nicht ausgeschlossen werden. Stabilitätskonstanten und Reaktionsenthalpien für diese Komplexe sind in der Literatur jedoch nur inkonsistent dokumentiert.^[38, 112] Darüber hinaus liegen temperaturabhängige Interaktionskoeffizienten zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei sehr hohen Ionenstärken, beispielsweise durch das Pitzer-Modell, nicht vor, weshalb der Verlust an freiem Cl^- nicht quantifiziert werden kann. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit eine vollständige Dissoziation der Elektrolyte bei allen Ionenstärken angenommen. Da kleine Änderungen der Spektrenanteile einzelner Spezies zu großen Änderungen

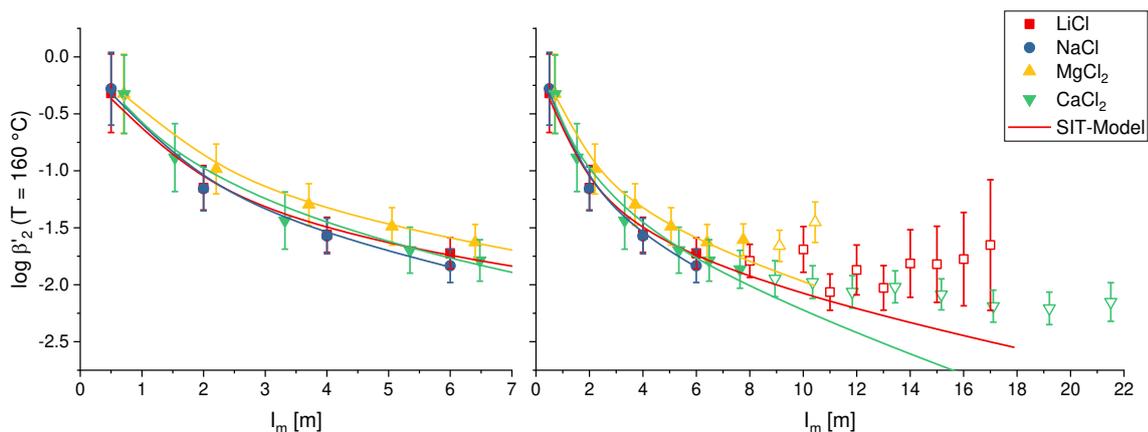


Abbildung 17: Ionenstärkeabhängigkeit der konditionalen Stabilitätskonstante $\log \beta'_2(160 \text{ °C})$ für die Elektrolyten LiCl, NaCl, MgCl_2 und CaCl_2 . Durchgezogene Linien stellen die Anpassung durch das SIT-Modell dar. Daten mit offenen Symbolen wurden in der SIT-Anpassung nicht berücksichtigt.

der resultierenden konditionalen Stabilitätskonstante führen können, insbesondere, wenn diese in sehr geringen oder sehr großen Anteilen auftreten, werden Datenpunkte der Speziation mit relativen Speziesanteilen von weniger als 5% oder mehr als 95% von der thermodynamischen Betrachtung ausgeschlossen. Dieses Kriterium gilt für die Auswertung aller TRLFS-Daten in der vorliegenden Arbeit. Die Werte für die konditionalen Stabilitätskonstanten der $\text{CmCl}_n^{(3-n)+}$ -Spezies $\log \beta'_n(T)$ mit $n = 1 - 4$ wurden für die vier Elektrolytsysteme bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und sind im Anhang aufgeführt. Innerhalb des in der thermodynamischen Auswertung betrachteten Ionenstärkebereichs sind deutliche Trends zu erkennen. Allgemein steigen die $\log \beta'_n(T)$ mit steigender Temperatur bei konstanter $[\text{Cl}^-]$ und I_m . Bei konstanter Temperatur hingegen sinkt $\log \beta'_n(T)$ mit steigender Ionenstärke im Intervall von $I_m = 0 - 6 \text{ m}$, was sich auf die Abnahme der Aktivitätskoeffizienten γ als Funktion von I_m zurückführen lässt. Dieser Trend ist in Abbildung 17 für $\log \beta'_2(160 \text{ °C})$ für alle untersuchten Elektrolyte dargestellt.

Die Anpassung durch das SIT-Modell ist in Abbildung 17 als durchgezogene Linie dargestellt und repräsentiert die Daten im Gültigkeitsbereich von $I_m \leq 6 \text{ m}$ sehr gut, während sie bei höheren I_m erwartungsgemäß von den experimentellen Daten abweicht. Höher parametrisierte Aktivitätsmodelle wie das Pitzer-Modell sind für hohe Ionenstärken besser geeignet, jedoch fehlen für die Anpassung des vorliegenden Systems notwendige Parameter. Dies betrifft insbesondere temperaturabhängige Daten für Actiniden sowie der experimentelle Zugang zu dem Interaktionsparameter $\beta(0)$, der für die Modellierung niedriger Ionenstärken benötigt wird.

Die aus der SIT-Regression erhaltenen Werte für $\log \beta^\circ_2(T)$ sind in Abbildung 18 im Vergleich mit Literaturdaten gezeigt. Werte für $\log \beta^\circ_3(T)$ wurden nur für 160, 180 und 200 °C erhalten, während $\log \beta^\circ_{1,4}(T)$ aufgrund der geringen Speziesanteile von CmCl^{2+} und CmCl_4^- im betrachteten Ionenstärkebereich nicht ermittelt werden konnten. Die Werte der Stabilitätskonstanten $\log \beta^\circ_{2,3}(T)$, sowie die mittleren Ioneninteraktionskoeffizienten $\Delta \epsilon_{02,03}(T)$ sind in Tabelle 18 gegeben.

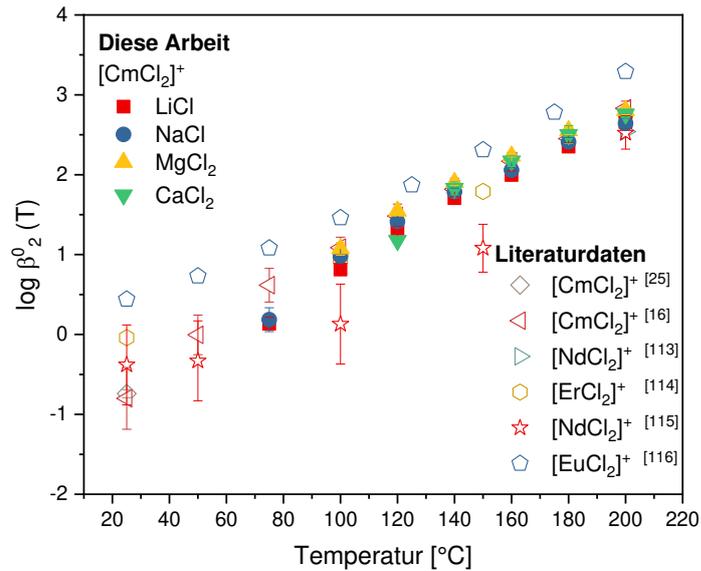


Abbildung 18: Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_2(T)$ als Funktion der Temperatur in den unterschiedlichen Hintergrundelektrolyten im Vergleich zu Literaturdaten.

Tabelle 18: Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_{2,3}(T)$ als Funktion der Temperatur in den unterschiedlichen Hintergrundelektrolyten mit den zugehörigen $\Delta\epsilon_{02,03}(T)$ aus der SIT-Anpassung.

T [°C]	$\log \beta_2(T)$				$\Delta\epsilon_{02}(T)$
	<i>LiCl</i>	<i>NaCl</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>Mittel</i>
75	0.14 ± 0.08	0.19 ± 0.15	-	-	-0.06 ± 0.03
100	0.81 ± 0.01	0.98 ± 0.01	1.07 ± 0.08	-	-0.04 ± 0.01
120	1.32 ± 0.04	1.41 ± 0.01	1.55 ± 0.05	1.18 ± 0.04	0.01 ± 0.01
140	1.70 ± 0.02	1.78 ± 0.05	1.90 ± 0.03	1.83 ± 0.08	0.04 ± 0.01
160	2.00 ± 0.05	2.06 ± 0.03	2.23 ± 0.01	2.17 ± 0.07	0.06 ± 0.01
180	2.35 ± 0.05	2.41 ± 0.06	2.55 ± 0.05	2.50 ± 0.11	0.08 ± 0.02
200	2.66 ± 0.08	2.64 ± 0.06	2.80 ± 0.05	2.76 ± 0.05	0.08 ± 0.02
T [°C]	$\log \beta_3(T)$				$\Delta\epsilon_{03}(T)$
	<i>LiCl</i>	<i>NaCl</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>Mittel</i>
160	-	-	1.94 ± 0.15	-	-0.10 ± 0.10
180	1.72 ± 0.05	1.75 ± 0.15	2.07 ± 0.10	-	-0.06 ± 0.07
200	2.31 ± 0.14	2.34 ± 0.06	2.72 ± 0.09	2.51 ± 0.08	-0.09 ± 0.02

Die erhaltenen $\log \beta_2(T)$ der monovalenten Elektrolyten LiCl und NaCl zeigen einen Anstieg von $\log \beta_2(75\text{ °C}) \approx 0.15$ zu $\log \beta_2(200\text{ °C}) \approx 2.65$ um 2.5 logarithmische Einheiten. Der Vergleich mit den Ergebnissen für die divalenten Elektrolyte zeigt einen schwachen, aber systematischen Trend in den Stabilitätskonstanten je nach Valenz der Kationen im Elektrolyten mit $\log \beta_2(T, M(I)) < \log \beta_2(T, M(II))$. Dieser Effekt wird auf das SIT-Modell zurückgeführt, welches nicht zwischen Anionen in der Außenschale des Komplexes und im Bulkelektrolyten unterscheidet. Gerade bei schwach koordinierenden Ligandsystemen kann dies eine wichtige Rolle spielen. Bei stärker koordinierenden Liganden wurde eine ähnliche Abhängigkeit der Stabilitätskonstante vom Medium bisher nicht beobachtet. Die Daten für alle untersuchten Elektrolytsysteme wurden zunächst getrennt voneinander sowie in einer gemeinsamen Regressionsanalyse betrachtet. Die Anpassung der Standardstabilitätskonstanten nach der van't Hoff-Gleichung (Kap. 2.3.1) weist für alle Elektrolytsysteme einen linearen Zusammenhang zwischen $\log \beta_2(T)$ und $1/T$ auf. Damit ist $\Delta_R C_{p,m}^\circ$ vernachlässigbar klein und $\Delta_R H_m^\circ$ als konstant anzusehen. Die Regressionsgeraden für die einzelnen Elektrolytsysteme und für die gemeinsame Analyse aller Daten sind in Abbildung 19 gezeigt, die Werte für $\log \beta_2(25\text{ °C})$, sowie $\Delta_R H_m^\circ$ und $\Delta_R S_m^\circ(T)$ in Tabelle 19 zusammengefasst.

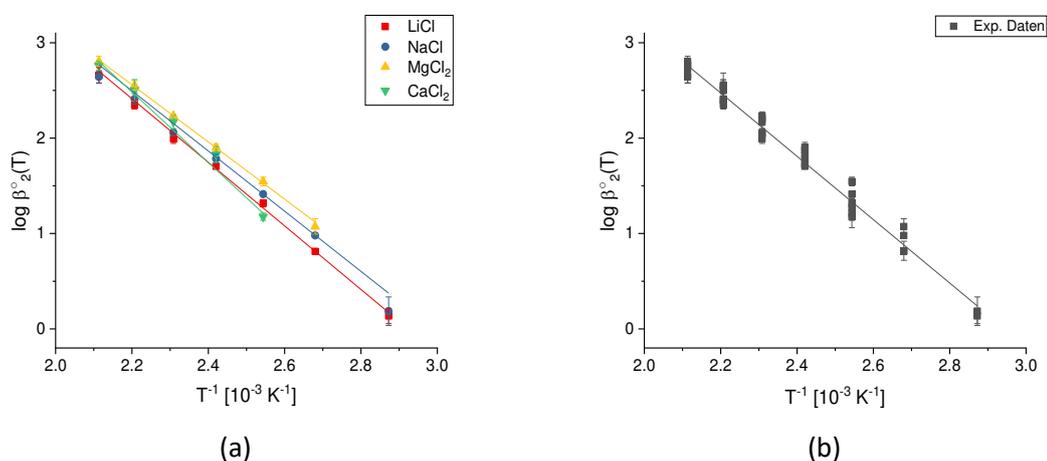


Abbildung 19: Van't Hoff-Regression der Temperaturabhängigkeit der Reaktion $\text{Cm}^{3+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CmCl}_2^+$. (a) Separate Darstellung für die verschiedenen Elektrolyte, (b) Kombinierte Darstellung in einer gemeinsamen Regressionsanalyse.

Tabelle 19: Thermodynamische Konstanten und Funktionen der Reaktion $\text{Cm}^{3+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CmCl}_2^+$.

Elektrolyt	$\log \beta_2(25^\circ \text{C})$	$\Delta_R H_m^\circ$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S_m^\circ(T)$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
LiCl	-1.44 ± 0.07	63.3 ± 1.1	186.6 ± 2.9
NaCl	-1.15 ± 0.07	63.1 ± 0.8	180.7 ± 1.9
MgCl ₂	-0.97 ± 0.06	58.6 ± 0.9	175.4 ± 2.1
CaCl ₂	-1.66 ± 0.49	58.6 ± 4.1	203.3 ± 9.8
Kombiniert	-1.16 ± 0.06	60.5 ± 1.5	180.7 ± 3.9

Die vorliegende Arbeit zeigt gute Übereinstimmung der Stabilitätskonstanten von $\log \beta_2(T > 100^\circ \text{C}, \text{CmCl}_2^+)$ in den verschiedenen Elektrolyten mit vorherigen spektroskopischen Studien mit Cm(III) in NaCl.^[16] Auch sind die $\log \beta_2(T > 100^\circ \text{C}, \text{MCl}_2^+)$ (M = Nd, Er) vergleichbar mit denen dieser Arbeit, wenn auch der Wert für $\log \beta_2(25^\circ \text{C}, \text{ErCl}_2^+) = -0.04$ leicht überschätzt scheint.^[113-114] Eine weitere Studie zu NdCl_2^+ weist deutlich geringere $\log \beta_2(T)$ mit höheren systematischen Fehlern im Intervall von 100 bis 150 °C auf.^[115] Diese Daten zeigen zudem keine lineare Korrelation entsprechend der van't Hoff Gleichung. Im Gegensatz dazu weisen Daten zu EuCl_2^+ deutlich erhöhte $\log \beta_2(T)$ über den gesamten beschriebenen Temperaturbereich auf.^[116]

Der hier erhaltene Mittelwert für $\log \beta_2(25^\circ \text{C}, \text{CmCl}_2^+) = -1.16 \pm 0.06$ ist niedriger als die in früheren spektroskopischen Studien ermittelten Werte mit -0.74 ± 0.05 ^[25, 108, 117] oder -0.81 ± 0.35 .^[16] Dieser Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, dass in den früheren Arbeiten der Speziesanteil von CmCl_2^+ sehr wahrscheinlich unterschätzt wurde. Dies kann eine Folge des stark begrenzten $[\text{Cl}^-]$ - und I_m -Bereichs im NaCl-System sein, der in den Literaturstudien verwendet wurde und in dem CmCl_2^+ und CmCl_2^+ schwer zu differenzieren sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen hingegen auf eine größere Bedeutung von CmCl_2^+ bei niedrigeren Temperaturen hin. Auch im Vergleich zu $\log \beta_2(25^\circ \text{C}, \text{RECl}_2^+)$ im Bereich von 0.42 - 0.53 ist der hier ermittelte Wert von $\log \beta_2(25^\circ \text{C}, \text{CmCl}_2^+)$ deutlich niedriger.^[116]

4.2. Komplexierung von Cm(III) mit Bromid

4.2.1. Spektren

Bromid stellt als nächstschwereres Halogenid eine weichere Lewis-Base als das Chlorid dar, weshalb eine schwächere Koordination des Cm(III) zu erwarten ist. Die beim Chlorid beobachtete Hydratationsisomerie sollte beim Bromid noch deutlicher zutage treten. Der größere Ionenradius des monoatomaren Liganden könnte jedoch aus sterischen Gründen ein einzelnes Hydratationsisomer erzwingen. Das Bromid-Anion ist damit ein geeigneter Ligand zur Untersuchung einer Doppelbandenstruktur, die bereits für das Chloridsystem beobachtet wurde

und auf der schwachen Wechselwirkung des Cm(III) mit dem Liganden beruht. Die Komplexierungsuntersuchungen von Cm(III) mit Bromid wurden im Temperaturbereich von $T = 25\text{ °C}$ bis 200 °C in LiBr durchgeführt. Die Emissionsspektren der Cm(III)-Spezies für $[\text{Br}^-] = 6.0\text{ m}$ und 15.0 m bei $T = 25 - 200\text{ °C}$ sind in Abbildung 20 dargestellt.

Erneut nimmt die Fluoreszenzintensität im betrachteten Temperaturintervall deutlich ab, was auf die gleichen Effekte zurückzuführen ist, die im vorherigen Kapitel beschrieben wurden. Die auf den Flächeninhalt normierten Spektren für $[\text{Br}^-] = 6.0\text{ m}$ und 15.0 m in Abhängigkeit der Temperatur, sowie die Spektren bei $T = 25\text{ °C}$ und 200 °C in Abhängigkeit der Ligandkonzentration sind in Abbildung 21 gezeigt.

Mit steigender Ligandkonzentration ist eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbanden festzustellen, was für alle untersuchten Temperaturen der Fall und auf eine zunehmende Komplexierung mit Br^- zurückzuführen ist. Die Verschiebung mit steigender Temperatur beruht wie im vorherigen Kapitel beschrieben zu einem geringen Anteil auf der Verschiebung der Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions von 593.4 nm zu 594.3 nm durch Verlagerung des Hydratationsgleichgewichts. Jedoch weist die Verschiebung mit zunehmender $[\text{Br}^-]$ auf eine zunehmende Komplexierung mit Bromid und Bildung höherer $\text{CmBr}_n^{(3-n)+}$ Komplexspezies hin. So ist bereits bei 25 °C und $[\text{Br}^-] = 15.0\text{ m}$ eine Schulter an der bathochromen Flanke des Emissionsspektrums zu erkennen, die aus der Bildung von CmBr_2^+ resultiert. Bei erhöhten

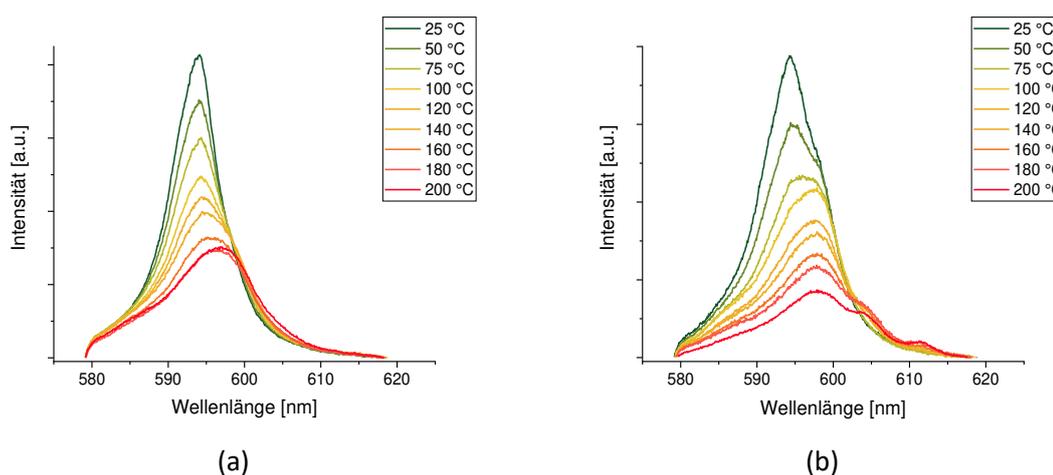


Abbildung 20: Emissionsspektren von Cm(III) in bromid-haltiger Lösung in Abhängigkeit der Temperatur. (a) $[\text{Br}^-] = 6.0\text{ m}$, (b) $[\text{Br}^-] = 15.0\text{ m}$.

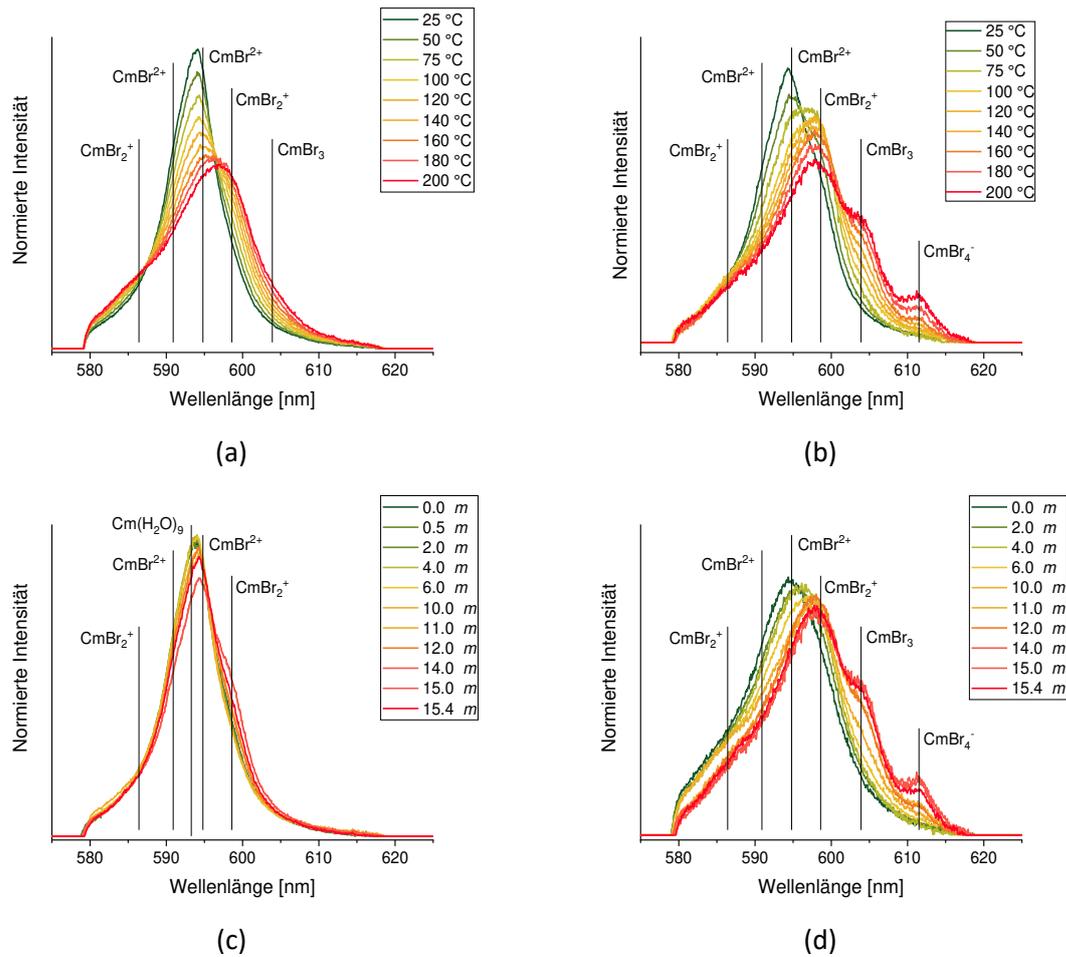


Abbildung 21: Normierte Emissionsspektren von Cm(III) in bromid-haltiger Lösung in Abhängigkeit der Temperatur und der Ligandkonzentration. (a) $[Br^-] = 6.00 \text{ m}$, $T = \text{var.}$ (b) $[Br^-] = 15.0 \text{ m}$, $T = \text{var.}$ (c) $[Br^-] = \text{var.}$, $T = 25 \text{ °C}$, (d) $[Br^-] = \text{var.}$, $T = 200 \text{ °C}$. Die Lage der Emissionsbanden der jeweiligen Komplexspezies ist durch schwarze Linien gekennzeichnet.

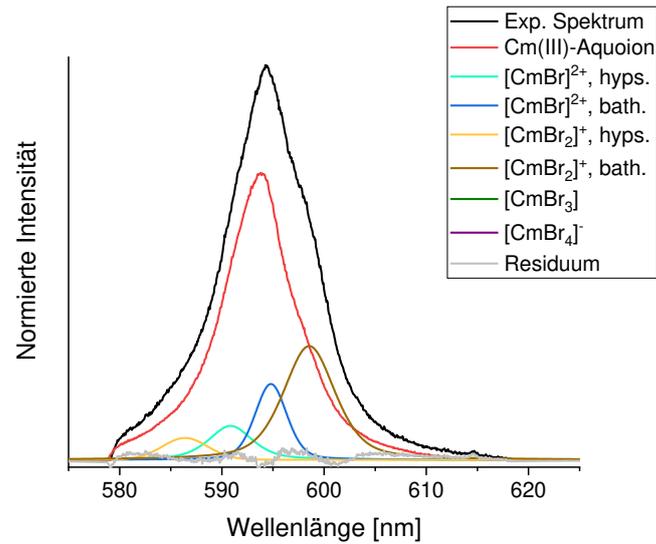
Temperaturen von 200 °C sind Emissionsbanden bei 603.9 nm und 611.5 nm, entsprechend den Banden von $CmBr_3$ und $CmBr_4^-$ deutlich im Spektrum sichtbar. Die Bildung dieser Spezies ist analog den entsprechenden Cm(III)-Chlorokomplexen ebenfalls endotherm. Verglichen mit den fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften der $CmCl_n^{(3-n)+}$ -Komplexe sind die hier beobachteten Verschiebungen der Emissionsbanden geringer, was auf eine geringere Ligandfeldaufspaltung und schwächerer Wechselwirkung zwischen Metallion und Liganden hinweist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem im Vergleich geringeren Ausmaß der Komplexbildung bei gegebener Ligandkonzentration und Temperatur.

4.2.2. Entfaltung

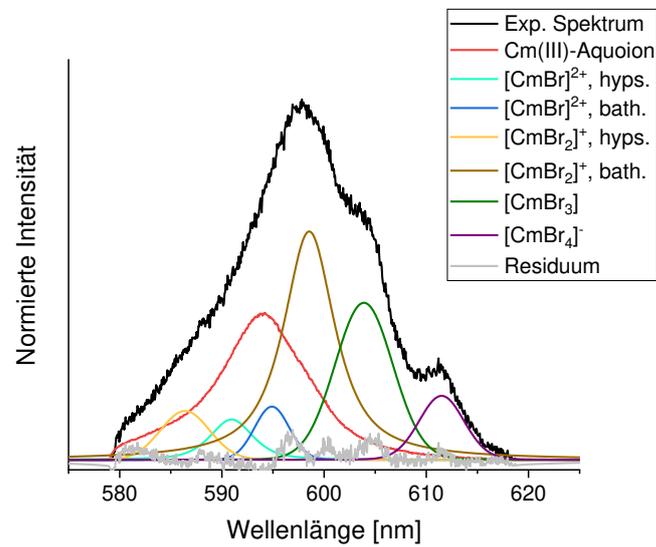
Die Entfaltung der Emissionsspektren der einzelnen Komplexspezies erfolgt erneut subtraktiv aus den experimentellen Spektren. Im Gegensatz zum Cm(III)-Chloridsystem liegen in diesem Fall auch bei gesättigter LiBr-Matrix bei 200 °C noch signifikante Anteile des Cm(III)-Aquoions vor. Im Falle

des Bromid-Systems wurden jeweils zwei Banden für CmBr_2^{2+} (590.9 nm, 594.8 nm) und CmBr_2^+ (586.4 nm, 598.6 nm) erhalten, während für CmBr_3 (603.9 nm) keine hypsochrome Komponente im untersuchten Wellenlängenintervall auftrat und für CmBr_4^- (611.5 nm) nur eine verbreiterte Bande erhalten wurde. Auch in diesem System bleibt die Lage der Emissionsmaxima bei Variation der Temperatur konstant, während bei steigender Temperatur eine leichte Verbreiterung der Banden zu verzeichnen ist. Für die Entfaltung der experimentellen Spektren werden wie zuvor vier Sätze an Einzelkomponentenspektren für die verschiedenen Temperaturintervalle verwendet. In Abbildung 22 sind als Beispiele die Entfaltung der Emissionsspektren bei $[\text{Br}^-] = 15.0 \text{ m}$ für 25 °C und 200 °C gezeigt.

Ähnlich dem vorher diskutierten Cm(III)-Chloridsystem ist die hypsochrome CmBr_2^+ -Emissionsbande bei 586.4 nm kein Resultat thermisch populierter höherer Zustände des A-Zustands. Der Unterschied zwischen bathochromer und hypsochromer Bande entspricht einer relativen Verschiebung von 12.2 nm, die mit der relativen Verschiebung der beiden CmCl_2^+ -Banden von 11.1 nm vergleichbar ist. Das Intensitätsverhältnis beider Banden bleibt mit steigender Temperatur konstant. Der gleiche Effekt wird auch für die beiden Banden der CmBr_2^{2+} -Spezies festgestellt. Eine schwache hypsochrome Bande des CmBr_3 sollte ähnlich der Bande von CmCl_3 bei 577 nm im Bereich von etwa 575 nm auftreten. Diese war nicht nachweisbar, was auf den insgesamt geringen Speziesanteil von CmBr_3 zurückgeführt wird. Die Doppelbandenstruktur der CmBr_4^- -Spezies kann in den erhaltenen Spektren nicht aufgelöst werden, ist jedoch mit einem Schwerpunkt von 611.5 nm etwa 3 nm weniger stark bathochrom verschoben als die entsprechende Emissionsbande des CmCl_4^- -Komplexes. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Komplexspezies von $\text{CmCl}_n^{(3-n)+}$ und $\text{CmBr}_n^{(3-n)+}$ sehr ähnliche Fluoreszenzspektren mit vergleichbaren Intensitätsverhältnissen der hypsochromen und bathochromen Banden aufweisen. Während jedoch die Komplexierung des Cm(III) mit Chlorid bei $[\text{Cl}^-] = 15 \text{ m}$ bereits bei Raumtemperatur deutlich fortgeschritten ist, findet die Komplexierung mit Bromid bei gleichen Konzentrationen erst bei erhöhten Temperaturen statt.



(a)



(b)

Abbildung 22: Spektrenentfaltung der experimentellen Cm(III)-Spektren in LiBr-Lösung, $[\text{Br}^-] = 15.0 \text{ m}$. (a) $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.3. Speziation

Aus der Spektrenentfaltung wurden die Spektrenanteile der Cm(III)- Komplexe ermittelt. Analog dem Chloridsystem sind die FI-Faktoren 1, was bedeutet, dass die Spektrenanteile gleich den Spezieskonzentrationen sind. In Abbildung 23 sind die spektroskopisch ermittelten Speziationsdiagramme in Abhängigkeit von $[\text{Br}^-]$ bei 25 und 200 °C dargestellt.

Das Cm(III)-Aquoion dominiert die Speziation bei 25 °C bei allen eingesetzten Bromidkonzentrationen. Ab $[\text{Br}^-] > 10 \text{ m}$ werden CmBr^{2+} und CmBr_2^+ bis zu 12.5% und 22.5%

gebildet. Die Spezies CmBr_3 und CmBr_4^- treten hingegen bei Raumtemperatur nicht auf. Bei 200 °C ist bereits bei geringen $[\text{Br}^-]$ der Speziesanteil von CmBr_2^+ bei 30% und steigt bis $[\text{Br}^-] = 15 \text{ m}$ auf 40% an. Das Cm(III)-Aquoion liegt bis $[\text{Br}^-] = 10 \text{ m}$ als dominierende Spezies vor. Die Spezies CmBr_2^{2+} zeigt bei dieser Temperatur keine eindeutige Abhängigkeit von $[\text{Br}^-]$ und liegt in Anteilen unterhalb 10% vor. Der Speziesanteil von CmBr_3 nimmt bei hohen Konzentrationen auf bis zu 20% zu, während CmBr_4^- im gesamten Konzentrationsbereich unterhalb von 5% verbleibt.

Auffällig ist der hohe Speziesanteil des Cm(III)-Aquoions bei Raumtemperatur wie auch bei 200 °C und die sehr geringen Anteile des CmBr_2^{2+} -Komplex, was durchaus ein Artefakt darstellen könnte und auf Problemen bei der Spektrenentfaltung beruht. Die Emissionsbanden von CmBr_2^{2+} liegen direkt unter der Emissionsbande des Aquoions. Auch die hypsochrome Bande von CmBr_2^+ überlagert die *hot-bands* des Aquoions, während die bathochrome Bande von CmBr_2^+ nahe der bathochromen Flanke des Aquoions liegt. Da sich die Emissionsbanden der Spezies CmBr_2^{2+} und CmBr_2^+ mit der Bande des Cm(III)-Aquoion überlagern, können die relativen Anteile der Einzelkomponentenspektren nicht eindeutig bestimmt werden. Damit ist die Entfaltung der Spektren problematisch und erzeugt große Unsicherheiten in der Speziation. Aus diesen Gründen wird auf eine quantitative thermodynamische Auswertung des Cm(III)-Bromidsystems verzichtet. Das Auftreten der Doppelbandenstruktur von CmBr_2^{2+} und CmBr_2^+ konnte analog zu den Doppelbanden des Cm(III)-Chloridsystems eindeutig nachgewiesen werden.

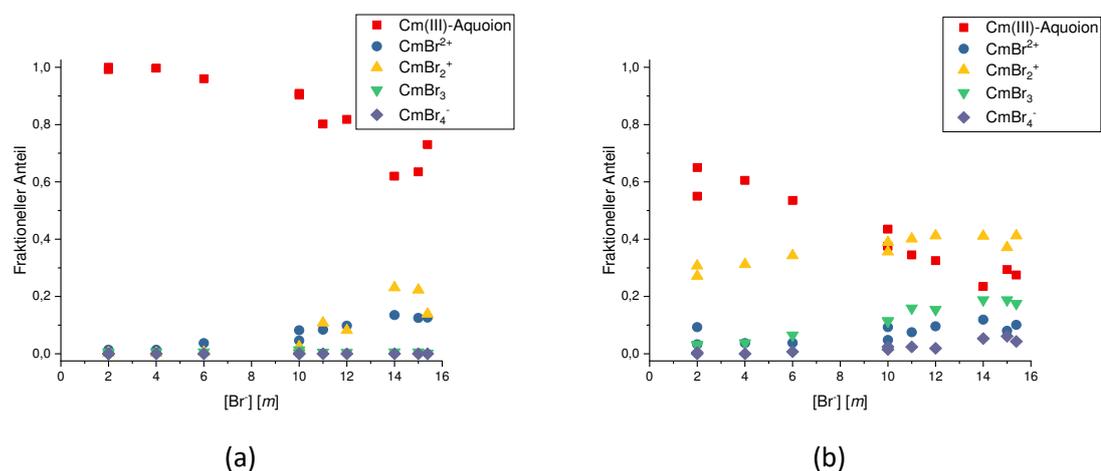


Abbildung 23: Speziation der Cm(III)-Komplexe in bromid-haltiger Lösung in Abhängigkeit der Ligandkonzentration bei gegebener Temperatur. (a) 25 °C, (b) 200 °C.

4.3. Komplexierung von Cm(III) mit Thiocyanat

4.3.1. Spektren

Im Rahmen der Untersuchungen der Komplexierung von Cm(III) mit schwachen Liganden ist das Thiocyanat ein interessantes Anion. Es stellt sich die Frage, ob die beim Chlorid und Bromid beobachtete Hydratationsisomerie auch beim Thiocyanat beobachtet wird. Die dokumentierten Stabilitätskonstanten $\log \beta_1$ für $\text{Am}(\text{SCN})^{2+}$ sind gegenüber dem AmCl^{2+} nur leicht erhöht, jedoch ist das Thiocyanation mit drei Atomen sterisch deutlich anspruchsvoller. Daher ist anzunehmen, dass hier ein Hydratationsisomer gegenüber dem anderen möglicherweise bevorzugt wird.

Die Komplexierung von Cm(III) mit Thiocyanat wurde bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ mit NaClO_4 als Hintergrundelektrolyt bei verschiedenen Ionenstärken quantitativ untersucht. Die Temperaturabhängigkeit bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde nicht betrachtet, da das System aufgrund des benötigten pH_m von 2 und den dadurch auftretenden Sorptionseffekten in der Ti/Pd-Hochtemperaturzelle nicht untersucht werden konnte.

In Abbildung 24 sind die normierten Spektren von Cm(III) mit SCN^- bei $I_m = 6.0 \text{ m}$ gezeigt. Mit steigender Ligandkonzentration verschiebt sich die Fluoreszenzbande bathochrom, was eine Komplexierung durch SCN^- bestätigt. Insgesamt ist die Verschiebung im untersuchten Konzentrationsbereich gering und vergleichbar mit der Verschiebung für das Chloridsystem bei Raumtemperatur. Die Emissionsbande des Spektrums verschiebt sich zu 599 nm bei $[\text{SCN}^-] = 6.0 \text{ m}$.

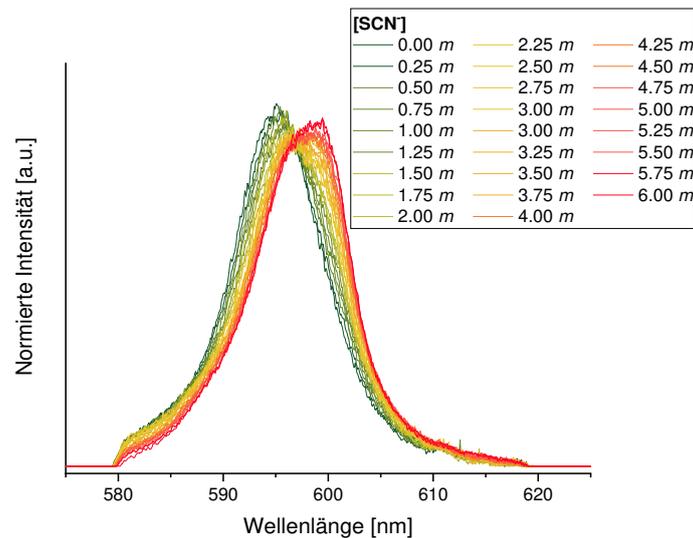


Abbildung 24: Normierte Spektren von Cm(III) in thiocyanat-haltiger Lösung. $[\text{Cm(III)}] = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I_m = 6.0 \text{ m}$.

In diesem Wellenlängenbereich liegen ebenfalls die Emissionsbanden der bathochromen Banden für CmCl_2^+ und CmBr_2^+ . An der hypsochromen Flanke des Spektrums bildet sich mit steigender Ligandkonzentration eine Schulter bei 587 nm aus. Auch dies weist auf eine Koordination durch SCN^- hin, da im gleichen Bereich die hypsochromen Banden von CmCl_2^+ und CmBr_2^+ auftreten.

4.3.2. Entfaltung

Die Einzelkomponentenspektren wurden subtraktiv aus den experimentellen Spektren entfalten. Hieraus folgen eine Bande für $\text{Cm}(\text{SCN})_2^{2+}$ (594.9 nm) mit deutlich asymmetrischer Verbreiterung an der hypsochromen Flanke, zwei Banden für $\text{Cm}(\text{SCN})_2^+$ (588.1 nm, 599.2 nm) sowie eine weitere Bande bei $[\text{SCN}^-] = 12.0 \text{ m}$, die möglicherweise einem dritten Komplex „ $\text{Cm}(\text{SCN})_3$ “ (600.1 nm) zugeordnet werden kann.

Auch in diesem System wird eine Doppelbandenstruktur für den CmX_2^+ -Komplex analog zu dem Chlorid- und Bromid-System erhalten. Dabei liegt die relative Verschiebung beider Komponentenbanden bei 11.1 nm, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Chloridsystem mit ebenfalls 11.1 nm steht. Für die Komplexe $\text{Cm}(\text{SCN})_2^{2+}$ und $\text{Cm}(\text{SCN})_3$ wurden keine Doppelbanden entsprechend CmBr_2^{2+} oder CmCl_3 beobachtet, wenngleich die hypsochromen Flanken beider Spezies Schultern aufweisen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich in letzteren Fällen um *hot-bands* handelt. Diese Beobachtung stützt die Annahme, dass im Cm(III)-Thiocyanatsystem weniger Hydratationsisomere vorliegen und eine Konfiguration bevorzugt wird. In Abbildung 25 sind als Beispiele die Entfaltungen der Emissionsspektren bei $[\text{SCN}^-] = 1.0 \text{ m}$ und 5.75 m und $I_m = 6.0 \text{ m}$ gezeigt.

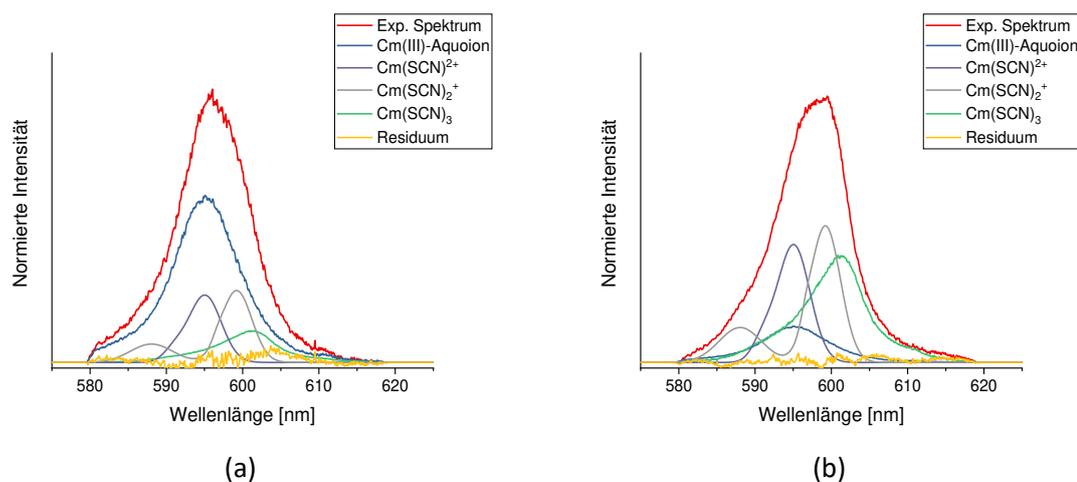


Abbildung 25: Spektrenentfaltung der experimentellen Spektren, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I_m = 6.0 \text{ m}$.
(a) $[\text{SCN}^-] = 1.5 \text{ m}$, (b) $[\text{SCN}^-] = 5.75 \text{ m}$.

4.3.3. Speziation

Aus der Spektrenentfaltung wurden die Anteile der Cm(III)-Spezies erhalten, wobei im Folgenden die Bildung des $\text{Cm}(\text{SCN})^{2+}$ -Komplexes betrachtet wird. Die Steigungsanalyse für $\text{Cm}(\text{SCN})^{2+}$ ist in Abbildung 26 für $I_m = 1.0 - 6.0 \text{ m}$ gezeigt. Für die Speziation mit Speziesanteilen von $\text{Cm}(\text{SCN})^{2+}$ über 5% (geschlossene Symbole) wurde eine Steigung von 1 ermittelt, sowohl für einzelne Ionenstärken als auch für den gesamten Datensatz. Damit ist die korrekte Zuordnung der Einzelkomponentenspektren zu den Spezies belegt. Während die Ionenstärke I_m für die einzelnen Messreihen konstant ist, verändern sich durch den zunehmenden Austausch von ClO_4^- durch SCN^- die Aktivitätskoeffizienten der Reaktanden. Die Steigungsanalyse belegt jedoch, dass die Änderung der Aktivitätskoeffizienten sehr gering ist und im Rahmen dieser Untersuchung vernachlässigt werden kann. Dies ist auch in der Literatur anhand analog evaluierter Datensätze beschrieben.^[118]

4.3.4. Thermodynamik

Im Folgenden werden die Stabilitätskonstanten $\log \beta'_1$ für die Bildung von $\text{Cm}(\text{SCN})^{2+}$ bei verschiedenen Ionenstärken von $I_m = 1.0 - 6.0 \text{ m}$ ermittelt.

Datenpunkte, die aufgrund von Speziesanteilen von $\text{Cm}(\text{SCN})^{2+} \leq 5\%$ nicht in die thermodynamische Auswertung einbezogen wurden, sind in Abbildung 27 mit offenen Symbolen gesondert markiert. Die Mittelwerte für $\log \beta'_1$ für die unterschiedlichen Ionenstärken I_m sind im Vergleich mit Literaturwerten in Tabelle 20 gegeben.

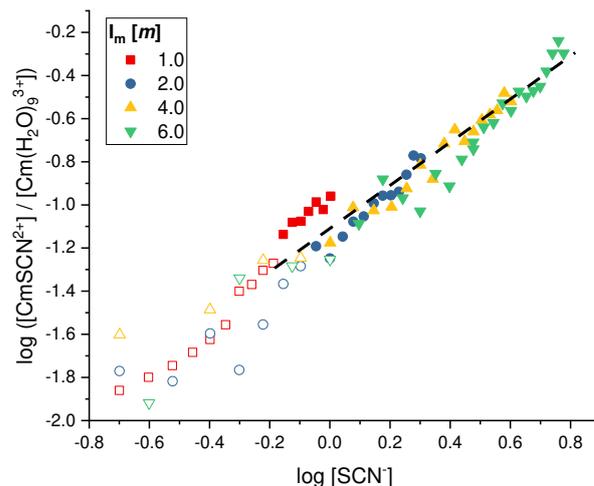


Abbildung 26: Steigungsanalyse für die Reaktion $\text{Cm}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{CmSCN}^{2+}$. Die gestrichelte Gerade markiert die Steigung $n = 1$. Offene Symbole für Speziesanteile von $\text{Cm}(\text{SCN})^{2+}$ von unter 5%.

Tabelle 20: Konditionale Stabilitätskonstanten der Bildung von $\text{Cm}(\text{SCN})^{2+}$ bei $T = 25\text{ °C}$ im Vergleich mit Literaturwerten. Methode: sp = Spektrophotometrie, dis = Solvensextraktion.

$\text{M}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons (\text{SCN})^{2+}$ $T = 25\text{ °C}, \text{pH}_m 2$	Elektrolyt	Methode	I_m [m]	$\log \beta'_1$	Ref.
Cm	NaClO ₄	TRLFS	1.0	0.11 ± 0.01	<i>diese Arbeit</i>
			2.0	0.07 ± 0.01	
			4.0	0.07 ± 0.01	
			6.0	0.07 ± 0.01	
Am	NaClO ₄	dis	1.0	0.50 ± 0.01	[119]
		dis	1.0	0.36 ± 0.02	[120]
		sp	1.0	0.76 ± 0.02	[121]
		dis	5.0	0.60 ± 0.05	[122]

Allgemein ist festzustellen, dass die in dieser Arbeit ermittelten $\log \beta'_1$ keine deutliche Abhängigkeit von I_m aufweisen und um etwa 0.5 logarithmische Einheiten kleiner sind, als die in der Literatur dokumentierten Werte, unabhängig von der eingesetzten Ionenstärke. Die Anpassung mittels SIT-Regression von $\log \beta'_1 + 4D$ ist als Funktion der Ionenstärke in Abbildung 27 gezeigt. Die Werte für $\log \beta^{\circ}_1$ und $\Delta \epsilon_{01}$ sind im Vergleich mit Literaturwerten in Tabelle 21 gegeben.

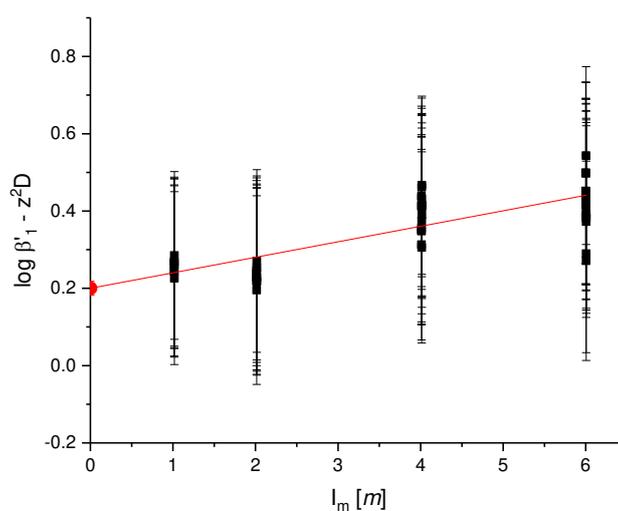


Abbildung 27: SIT-Regression der Stabilitätskonstanten $\log \beta'_1$ der Bildung von $\text{Cm}(\text{SCN})^{2+}$.

Tabelle 21: Standardstabilitätskonstanten der Bildung von $\text{Cm}(\text{SCN})_n^{2+}$ bei $T = 25\text{ °C}$ im Vergleich mit Literaturwerten für Am(III). Methode: sp = Spektrophotometrie, dis = Solvensextraktion.

$\text{M}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons (\text{SCN})_n^{2+}$ $T = 25\text{ °C}$	Methode	$\log \beta_1^\circ$	$\Delta\varepsilon_{01}(T)$ [m^{-1}]	Ref.
Cm	TRLFS	0.19 ± 0.02	0.04 ± 0.01	<i>diese Arbeit</i>
Am	dis	0.50 ± 0.01	-	[119]
	dis / sp	0.36 ± 0.03	-	[120-121]
	dis	0.60 ± 0.05	-	[122]
	dis	0.12 ± 0.07	-	[123]
	Review	1.3 ± 0.3	-0.15 ± 0.05	[118]

Da in der Literatur keine Daten zur Komplexierung von Cm(III) mit Thiocyanat vorliegen, soll im Folgenden der Literaturvergleich anhand von Daten für Am(III) durchgeführt werden.

Im Fall von $\text{Am}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben zur Speziation. Während die einen Studien die Existenz von $\text{Am}(\text{SCN})_2^{2+}$ und $\text{Am}(\text{SCN})_3^{2+}$ bei Abwesenheit von $\text{Am}(\text{SCN})_3$ annehmen,^[119, 121, 123-124] gehen andere Arbeiten von $\text{Am}(\text{SCN})_2^{2+}$ und $\text{Am}(\text{SCN})_3$ bei Abwesenheit von $\text{Am}(\text{SCN})_2^{2+}$ aus.^[122, 125-126] Die Bestimmung der thermodynamischen Daten der Komplexierung von $\text{Am}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ wurde in den meisten Studien mittels Solvensextraktion durchgeführt. Die spektroskopischen Untersuchungen weisen eine hohe Streuung in den Daten auf und wurden von der NEA-TDB nicht berücksichtigt.^[120]

Die Abweichungen der einzelnen Literaturdaten wie auch des von der NEA-TDB^[25] empfohlenen Wertes von $\log \beta_1^\circ(\text{Am}(\text{SCN})_2^{2+}, 25\text{ °C}) = 1.30 \pm 0.30$ von dem in dieser Arbeit ermittelten Wert können auf mehrere Aspekte zurückgeführt werden. Einerseits wurde in den Literaturstudien der Wert von $\Delta\varepsilon_{01}(\text{Pu}(\text{SCN})_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) \approx \Delta\varepsilon_{01}(\text{Am}(\text{SCN})_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = -0.15\text{ kg mol}^{-1}$ angenommen, der deutlich von dem in dieser Arbeit ermittelten $\Delta\varepsilon_{01}(\text{Cm}(\text{SCN})_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = -0.04\text{ kg mol}^{-1}$ abweicht und zu einer stärkeren Ionenstärkeabhängigkeit der Extrapolation auf den Referenzzustand führt. Andererseits ist insbesondere bei schwachen Liganden der Vergleich von spektroskopischen Daten mit Daten aus Extraktionsstudien problematisch, da bei Letzteren nicht zwischen *inner-* und *outer-sphere* Komplexen unterschieden werden kann, wodurch häufig höhere Stabilitätskonstanten ermittelt werden.

4.3.5. EXAFS

Strukturelle Untersuchungen der An(III)-Thiocyanatkomplexe wurden mittels EXAFS-Spektroskopie an Am(III) durchgeführt. Hierbei wurde die Bildung und Struktur von $\text{Am}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ in Abhängigkeit der Ligandkonzentration von $[\text{SCN}^-] = 1.0 - 10.0 \text{ m}$ bei Raumtemperatur untersucht. Die EXAFS-Spektren und ihre Anpassungen sind gemeinsam mit den jeweiligen Fourier-Transformationen in Abbildung 28 dargestellt. Die eingesetzten Ligandkonzentrationen sowie die erhaltenen Strukturparameter aller Proben sind zusammen mit den aus der TRLFS ermittelten mittleren Koordinationszahlen in Tabelle 22 aufgeführt.

Für das Aquoion (Probe 1) werden, wie erwartet, in der ersten Koordinationssphäre 9 Sauerstoffatome im Abstand von 2.47 \AA gefunden. In den Thiocyanat-haltigen Proben können N und O auch in der ersten Schale bei idealen Bedingungen nicht unterschieden werden, da sich die Kernladungszahl Z und damit die Zahl der Elektronen nur um eins unterscheidet. Sollte hingegen S zu signifikanten Anteilen an das Am(III) koordinieren, wäre eine größere Amplitude in der pseudoradialen Verteilungsfunktion in der ersten Schale sowie die Abwesenheit eines Rückstreuers in der dritten Schale zu erwarten. Dies wird jedoch anhand der Spektren klar widerlegt. Daraus resultiert, dass auch in Lösung die Koordination eindeutig über das N-Atom erfolgt. Mit steigender Ligandkonzentration (Proben 2 – 5) sind mehrere Trends zu beobachten. Die Koordinationszahl in der ersten Sphäre nimmt mit steigender Ligandkonzentration von 9 auf 7 bei $[\text{SCN}^-] = 10 \text{ m}$ kontinuierlich ab, während der Abstand konstant bei 2.47 \AA verbleibt. Die abnehmende Koordinationszahl wird auf den Verlust von H_2O in der ersten Koordinationssphäre zurückgeführt. Die Koordinationszahl der zweiten und dritten Sphäre steigt mit steigender Ligandkonzentration von 0.7 bei $[\text{SCN}^-] = 2 \text{ m}$ bis 2.1 bei $[\text{SCN}^-] = 10 \text{ m}$. Dies entspricht im Rahmen der Ungenauigkeit der mittels EXAFS-Spektroskopie bestimmten Koordinationszahlen im Wesentlichen den aus der Cm(III)-TRLFS ermittelten mittleren Ligandanzahlen. Dies ist ein eindeutiger Beleg für die korrekte Zuordnung der Emissionsbanden zu den Cm(III)-Komplexen in der TRLFS. Der Abstand R_5 des Schwefelatoms des Liganden nimmt mit steigender $[\text{SCN}^-]$ zu. Dies deutet auf eine Ausdehnung des Liganden hin. Dies wird damit erklärt, dass das Am(III) mit sinkender Koordinationszahl durch den Verlust von H_2O sterisch weniger belastet ist und SCN^- mit zunehmender M-L-Bindung Elektronendichte an das Metallion abgibt. Damit verliert der Ligand an Bindungsenergie, was in der Ausdehnung des linearen Liganden resultiert.

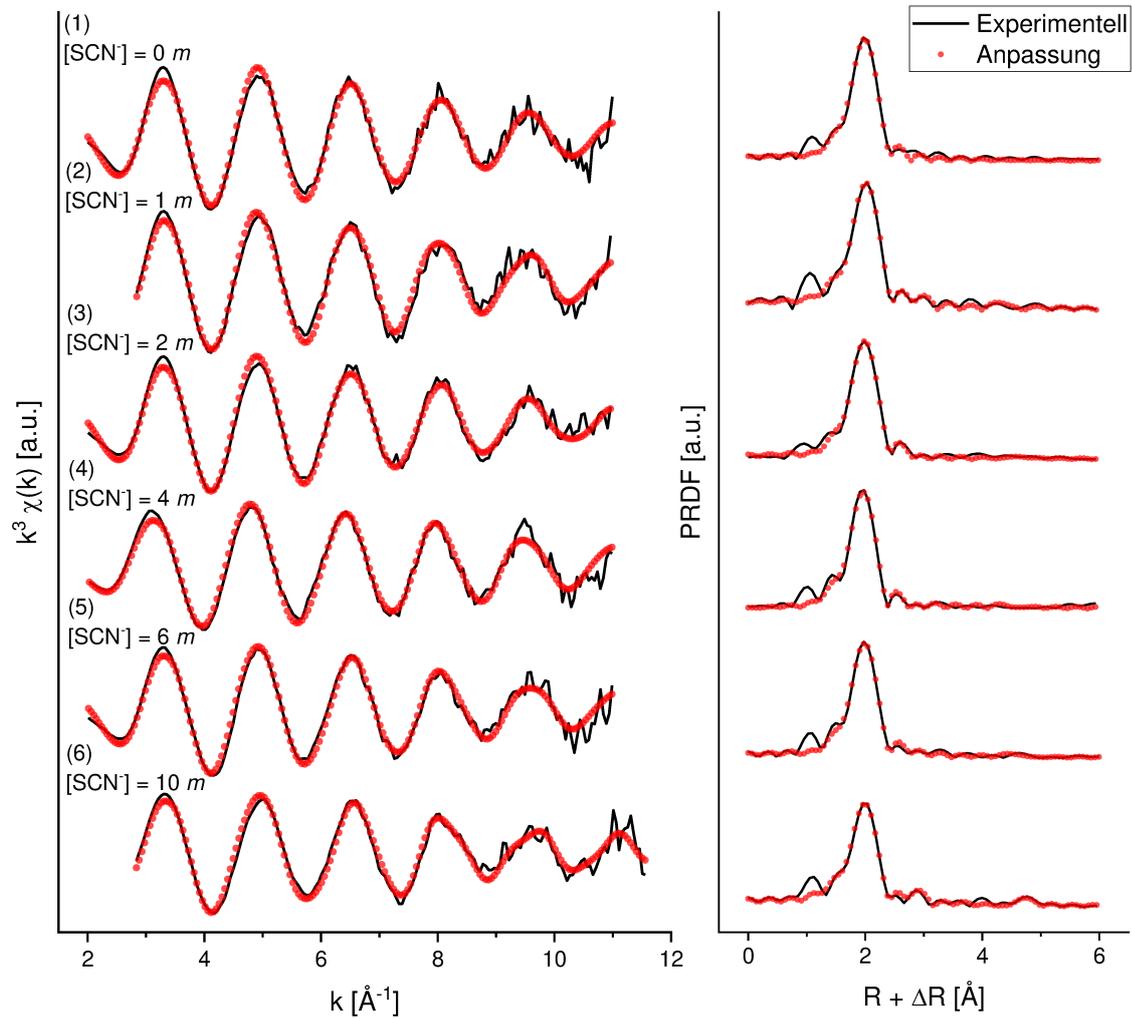


Abbildung 28: Links: EXAFS-Spektren der Komplexierung von Am(III) mit SCN⁻. Rechts: Pseudoradiale Verteilungsfunktionen.

Tabelle 22: Ergebnisse der EXAFS-Spektroskopie von Am(III) in thiocyanat-haltiger Lösung. Mittlere Koordinationszahlen der Komplexierung von Cm(III) mit SCN^- sind zum Vergleich angegeben.

Probe		1	2	3	4	5	6
$[\text{SCN}^-]$ [m]		0	1	2	4	6	10
O/N	N	8.7 (3)	8.5 (3)	8.5 (2)	8.0 (1)	8.0 (3)	7.0 (2)
	R [Å]	2.47 (1)	2.48 (1)	2.47 (1)	2.47 (1)	2.47 (2)	2.46 (1)
	σ^2 [Å ²]	0.008 (1)	0.008 (1)	0.009 (1)	0.007 (1)	0.008 (1)	0.008 (1)
C/S	N	-	1.3 (4)	0.7 (2)	1.0 (3)	1.4 (4)	2.1 (3)
	R _c [Å]	-	3.40 (3)	3.30 (3)	3.32 (3)	3.37 (2)	3.37 (1)
	R _s [Å]	-	4.86 (2)	4.93 (4)	5.09 (3)	5.09 (2)	5.13 (2)
	ΔE_0 [eV]	11.9 (1)	12.7 (2)	11.8 (1)	7.3 (2)	12.1 (2)	12.2 (2)
	Red. Fehler	0.19	0.21	0.13	0.16	0.22	0.17
	k-Bereich [Å ⁻¹]	2.0 - 11.0	2.8 - 11.0	2.0 - 11.0	2.0 - 11.0	2.8 - 12.0	2.8 - 11.5
	N _{C/S} TRLFS	0	0.5	0.8	1.5	1.7	-

5. Hydrolyse von Eu(III) und Cm(III)

Die Untersuchung der Hydrolysereaktion von Cm(III) wurde als gekoppelte Studie aus klassischer Löslichkeitsuntersuchung aus untersättigter Lösung und aquatischer Speziation mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie konzipiert. Hierbei sollte die Probelösung mit zugehörigem kristallinem Bodenkörper unter alkalischen Bedingungen in einer Küvette vorgelegt werden. Nach der Messung von Fluoreszenzspektren und pH_m sollte die Lösungskonzentration $[\text{Cm(III)}]_{\text{tot}}$ durch Probenahme bestimmt werden. Nach Erreichen des Löslichkeitsgleichgewichts sollte der pH_m schrittweise verringert werden. Der Einsatz von $\text{Cm(OH)}_3(\text{s})$ im Überschuss sollte die Metallkonzentration in Lösung entsprechend der Löslichkeit der Festphase maximieren. Hierzu wurde zunächst anhand von inaktivem Eu(III) eine Machbarkeitsstudie zum Aufbau der Messeinrichtung und zur Probenhandhabung durchgeführt.

5.1. Hydrolyse von Eu(III)

5.1.1. Herstellung und Charakterisierung von $\text{Eu(OH)}_3(\text{cr})$

Für die Löslichkeitsstudie von Eu(III) wurde $\text{Eu(OH)}_3(\text{cr})$ synthetisiert. Dieser Ansatz soll wegen der Verwendung einer kristallinen Festphase in der Untersuchung der Cm(III)-Hydrolyse die Vergleichbarkeit zwischen den Studien gewährleisten.

Die hier synthetisierte $\text{Eu(OH)}_3(\text{cr})$ Festphase wurde mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Das entsprechende Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Lage der Reflexe ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Referenz von kristallinem $\text{Eu(OH)}_3(\text{cr})$.^[104] Aus den sehr schmalen Reflexen ist ein hoher Grad an Kristallinität zu entnehmen. Kristalline Verunreinigungen, v.a. Edukte und Nebenprodukte aus der Synthese, beispielsweise Halit, Eu_2O_3 oder EuO(OH) , sind im Pulverdiffraktogramm nicht zu erkennen. Zusätzlich wurde Rasterelektronenmikroskopie an der

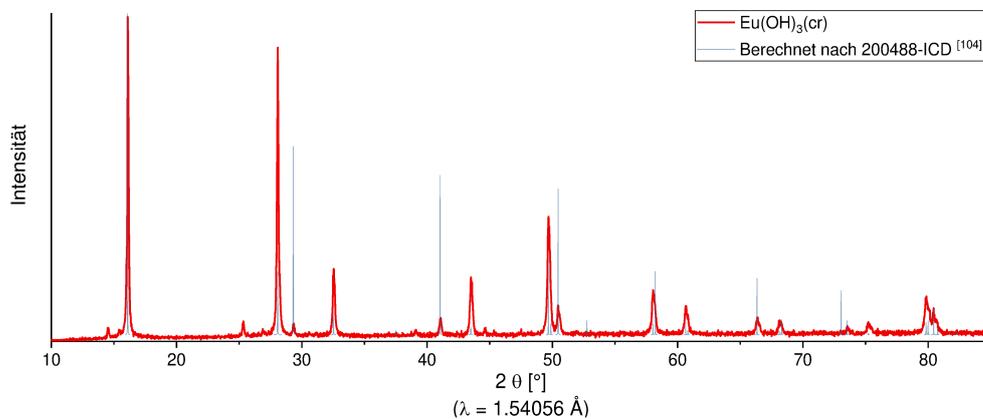


Abbildung 29: Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu(OH)}_3(\text{cr})$. Berechnete Reflexe nach Ref. [104].

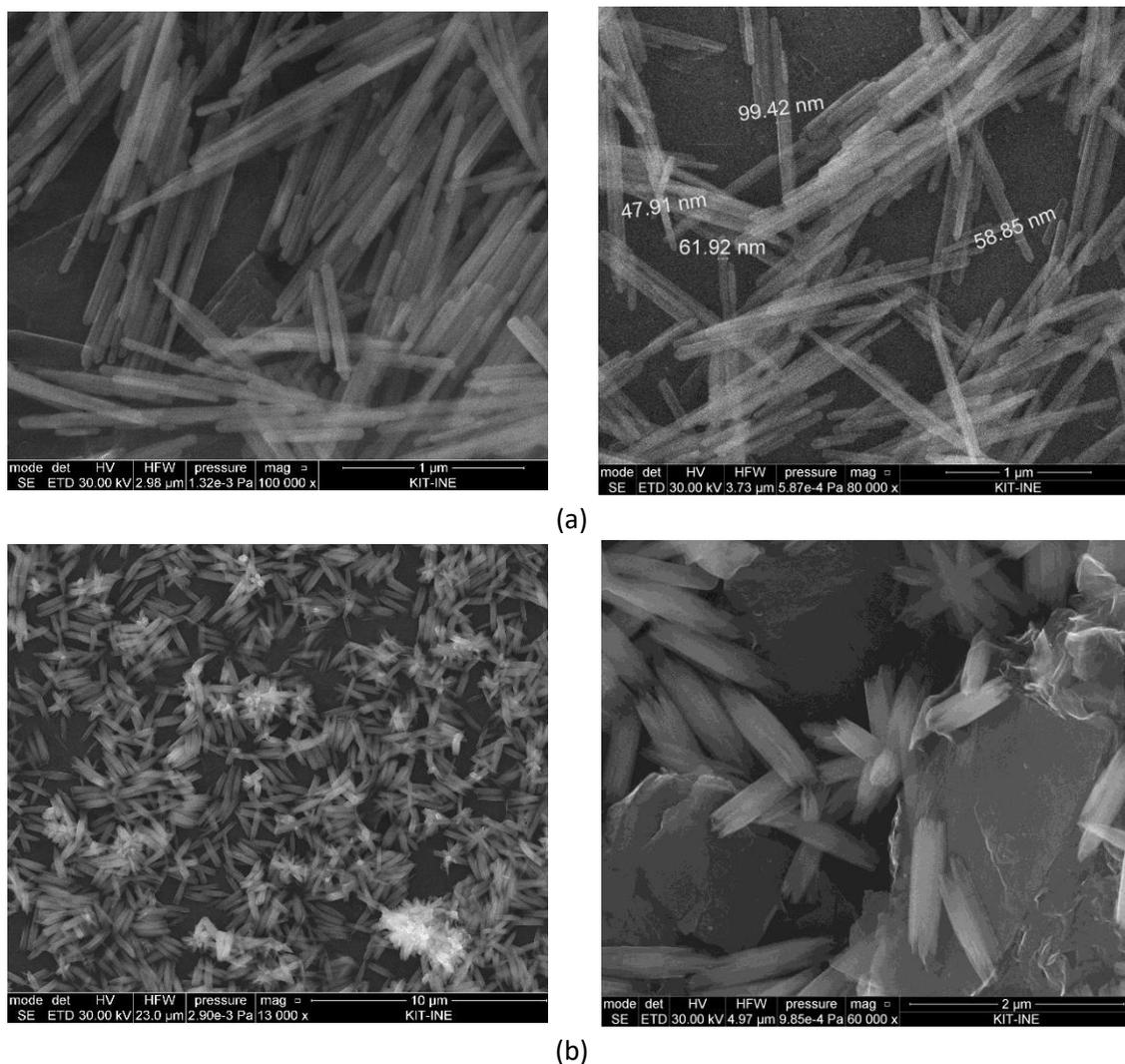


Abbildung 30: SEM-Aufnahmen von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$. (a) nach Thermosynthese, kristallin, (b) frisch gefällt, amorph.

frisch gefällten amorphen sowie der getemperten kristallinen Phase durchgeführt. Die SEM-Aufnahmen beider Proben sind in Abbildung 30 dargestellt. Sie belegen ein einheitliches Bild der Mikrostruktur. Die kristalline Phase in Abbildung 30(a) zeigt einzelne Kristallite in Nadelform mit einer einheitlichen Breite von 45-50 nm und einer Länge von bis zu 1000 nm. Die Aufnahmen der amorphen Phase (Abbildung 30(b)) zeigen eindeutig Agglomerate der beschriebenen uniformen Kristallitstruktur. Die chemische Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) belegt darüber hinaus die Abwesenheit von Natrium und Chlor in der Festphase $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr})$. Aufgrund dieser Ergebnisse soll diese Syntheseroute auch für die Synthese von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ angewandt werden.

5.1.2. Löslichkeit von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ in alkalischer NaCl-Lösung

Auch im Falle einer Löslichkeitsstudie an $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr})$ ist $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ als löslichkeitsbestimmende Phase anzunehmen. Das Auftreten dieser Phase rührt aus der Dynamik chemischer Prozesse. Hierbei folgt auf die Auflösung der kristallinen Phase die Ausfällung von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Transformation der amorphen zur kristallinen Festphase erfolgt mit signifikant geringerer Rate.^[127-128]

Die experimentell bestimmte Löslichkeit von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ in Abhängigkeit des pH_m -Wertes in Lösungen mit $I_m = 0.1 \text{ m}$, 1.0 m , 2.5 m und 5.0 m NaCl ist in Abbildung 31 gezeigt. Zum Vergleich sind experimentelle Daten von Herm et al. sowie Daten von Neck et al. für die Hydrolyse von Nd(III) dargestellt.^[42, 129] Die Datenpunkte dieser Arbeit wurden durch mehrmalige Analyse der Proben

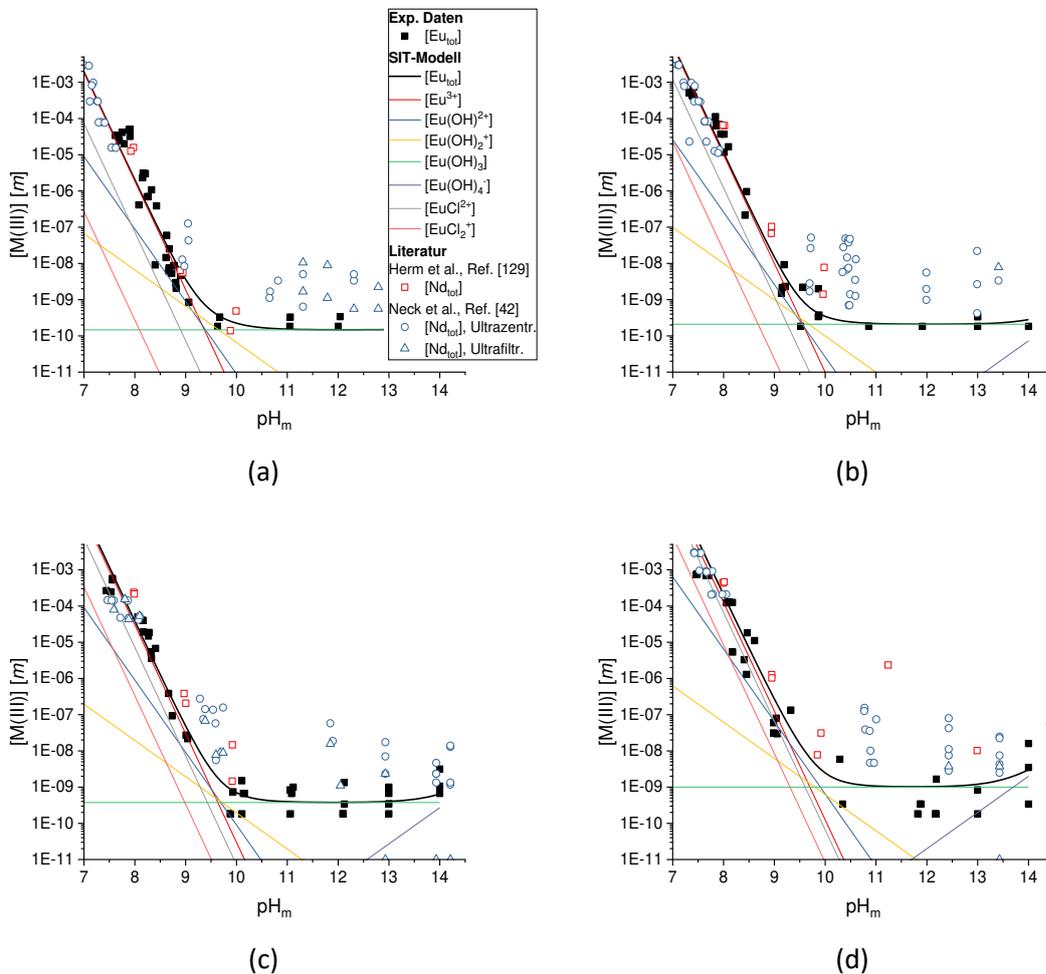


Abbildung 31: Löslichkeit von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ in NaCl-Lösung bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und Ionenstärken von I_m (a) 0.1 m , (b) 1.0 m , (c) 2.5 m , (d) 5.0 m . Berechnete Löslichkeit (Linie) mittels SIT und den Parametern gegeben in Tabelle 23(3). Vergleich mit experimentellen Daten der Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ von Herm et al. und Neck et al. in I_m 0.1 m , 1.02 m , 2.64 m und 5.61 m NaCl.^[42, 129]

über einen Zeitraum von einem Jahr erhalten und zeigen keinen systematischen Trend mit fortschreitender Zeit (konstante Werte für pH_m und $[\text{Eu(III)}]_{\text{tot}}$). Dies deutet auf einen stabilen Gleichgewichtszustand hin. Die Löslichkeitsdaten können durch ein einfaches Speziationsmodell mit mononuklearen Hydrolysespezies $\text{Eu(OH)}_n^{(3-n)+}$ beschrieben werden (vgl. Kapitel 2.2).

Die Anpassung der Daten wurde auf der Basis von fünf Parametern ($\log *K_{s0}^\circ$, $\log * \beta_{1-4}^\circ$) durchgeführt. Als weitere Parameter wurden für $\log K_n^\circ(\text{MCl}_n^{3-n+})$ sowie $\Delta \epsilon_{i,k}$ aller Spezies die Werte für Nd(III) von Neck et al. in der Anpassung verwendet.^[42]

Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Die Anpassung der Messdaten mit fünf unbeschränkten Parametern (Tab. 23(1)) ergibt ein Löslichkeitsprodukt von $\log *K_{s0}^\circ = 17.6 \pm 0.1$, das in hervorragender Übereinstimmung mit dem Literaturwert $\log *K_{s0}^\circ = 17.60 \pm 0.84$ für $\text{Eu(OH)}_3(\text{am})$ steht.^[38, 44] Für die weitere Betrachtung wird dieser Parameter daher konstant gehalten.

Tabelle 23: Residuenanalyse der Anpassung der Hydrolysedaten anhand der fünf Parameter $\log *K_{s0}^\circ$, $\log * \beta_1^\circ$, $\log * \beta_2^\circ$, $\log * \beta_3^\circ$ und $\log * \beta_4^\circ$. Zur Anpassung wurden Werte für $\log K_n^\circ(\text{MCl}_n^{3-n+})$ und $\Delta \epsilon_{i,k}$ für alle Spezies von Neck et al. verwendet.^[42] Konstant gehaltene Parameter sind normal, angepasste Parameter sind kursiv, empfohlene Werte fett geschnitten. (1) Unbeschränkte Anpassung. (2) Schrittweise Bestimmung der Obergrenze von $\log * \beta_{1,\text{max}}^\circ$ (2-1), $\log * \beta_{2,\text{max}}^\circ$ (2-2). (3) Anpassung mit beschränkten Parametern. Vergleich mit Residuen unter Verwendung von Literaturparametern für Eu(III) und Nd(III).^[38, 42]

Reihe	df	$\log *K_{s0}^\circ$	$-\log * \beta_1^\circ$	$-\log * \beta_2^\circ$	$-\log * \beta_3^\circ$	$-\log * \beta_4^\circ$	RSS	%
(1)	5	17.6 ± 0.1	$>10^6$ (div.)	18.4 ± 1.0	27.5 ± 0.1	43.5 ± 0.3	33.9	0.0
	4	17.6	$>10^6$ (div.)	18.3 ± 0.9	27.4 ± 0.1	42.5 ± 0.3	34.0	0.0
(2-1)	0	17.6	10	18.3	27.4	42.5	34.1	0.3
	0	17.6	8.7	18.3	27.4	42.5	36.1	6.4
(2-2)	0	17.6	8.7	20	27.4	42.5	35.9	-0.6
	0	17.6	8.7	17.5	27.4	42.5	38.0	5.3
(3)	5	17.7 ± 0.1	8.9 ± 0.7	17.7 ± 0.4	27.6 ± 0.1	42.5 ± 0.3	37.7	11.1
	4	17.6	8.9 ± 0.7	17.8 ± 0.5	27.5 ± 0.1	42.5 ± 0.3	35.6	0.4
Ref. [38]	0	17.6	7.8	15.7	26.2	40.7	259.8	665.9
Ref. [42]	0	17.2	7.4	15.7	26.2	40.7	134.5	296.6

df Freiheitsgrade. Angepasste Parameter sind *kursiv* geschnitten.

RSS Summe der Residuenquadrate

% Abweichung von der unbeschränkten Anpassung

div. Parameter divergiert

Für die zuverlässige Bestimmung von $\log^* \beta_{1,2}^\circ$ anhand des verwendeten Modells ist die Datendichte im Intervall pH_m 8.5 – 11 zu gering. Die beobachtete Divergenz der Anpassung des Parameters $\log^* \beta_1^\circ < -10^6$ bestätigt dies. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Residuenanalyse durchgeführt, die eine obere Grenze dieser Werte abschätzen soll.

In der Residuenanalyse wird das Residuum der Anpassung gegenüber den Datenpunkten in Form der Summe der Residuenquadrate (RSS) betrachtet. Die zuvor beschriebene unbeschränkte Anpassung mit fünf bzw. vier Freiheitsgraden (1), die in dem kleinsten Residuum resultiert, wird hierbei als Referenz für die Anpassungen mit beschränkten Parametern verwendet. Die Abweichung der jeweiligen Anpassung gegenüber der Referenz wird durch die prozentuale Änderung der RSS gegeben. In dieser Studie wird eine Abweichung im Bereich von 5% als Grenzwert festgelegt, bis zu dem die schrittweise Änderung des angepassten Parameters erfolgt.

Die Parameter $\log^* \beta_{2-4}^\circ$ konvergieren im Rahmen der unbeschränkten Anpassung (1), erzielen jedoch Werte um etwa 1.5 – 2 Größenordnungen unterhalb den für Nd(III) dokumentierten und für Eu(III) akzeptierten Literaturwerten.^[38, 42] Dies wird auch in Abbildung 31 deutlich, da die erzielte Gesamtlöslichkeit $[\text{Eu(III)}]_{\text{tot}}$ deutlich unter der vorheriger Studien mit Nd(III) liegt.^[42, 130] In den Löslichkeitsuntersuchungen von $I_m = 2.5 \text{ m}$ und 5.0 m wird eine leichte Erhöhung der Metallionenkonzentration für $\text{pH}_m > 14$ festgestellt. $\log^* \beta_4^\circ$ bestimmt neben dem Löslichkeitsprodukt die Anpassung der Löslichkeit in diesem pH_m -Bereich. Da die Erhöhung und die Anpassung des Modells jedoch nur auf wenigen Datenpunkten beruht, ist der Wert von $\log^* \beta_4^\circ$ möglicherweise überschätzt und sollte als Maximalwert angesehen werden. Aus den Befunden ergeben sich keine Hinweise auf die Relevanz polynuklearer Spezies, wie früher von Bernkopf postuliert.^[131]

Im Rahmen der Evaluation der thermodynamischen Daten wurde die relative Änderung des Gesamtergebnisses der Anpassung bezüglich $\log^* \beta_1^\circ$ überprüft, indem die erste Hydrolysekonstante $\log^* \beta_1^\circ$ schrittweise erhöht wurde, während die übrigen Parameter konstant gehalten wurden. In Tabelle 23(2-1) ist zu sehen, dass die Summe der Residuenquadrate (RSS) gegenüber der freien Anpassung aller Hydrolysekonstanten bei einer Erhöhung von $\log^* \beta_1^\circ$ von -10^6 bis -10^1 kaum zunimmt. Die Veränderung gegenüber (1) beträgt bei $\log^* \beta_1^\circ = -8.7$ jedoch bereits 6.4%, weshalb dieser Wert als Maximalwert angesehen werden kann, der die experimentellen Daten noch adäquat abbildet. Die schrittweise Erhöhung von $\log^* \beta_2^\circ$ bei sonst konstant gehaltenen Hydrolysekonstanten zeigt zunächst keine merkliche Verschlechterung der Anpassung (Tabelle 23(2-2)). Erst bei $\log^* \beta_2^\circ = -17.5$ erreicht die relative Erhöhung der Residuenquadrate 5.3%. Aus diesem Grund kann auch dieser Wert als maximaler Wert der zweiten Hydrolysekonstanten erachtet werden.

Anschließend wurde eine Anpassung (3) von $\log^* \beta_{1-4}^\circ$ durchgeführt. Hier wurden als Ausgangswert der einzelnen Parameter die Werte aus Reihe (2-2) verwendet. Die gültigen Werte der Anpassung wurden auf ein Intervall von maximal 2σ beschränkt. Dieser Wert wurde gewählt, da so alle Datenpunkte im Konfidenzband der Reihe (1) liegen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23(3) dargestellt. Eine bemerkenswert präzise Anpassung mit einer Abweichung von nur 0.4% gegenüber der unbeschränkten Anpassung wird erreicht, wenn nur $\log^* \beta_1^\circ$ in der Iteration durch die Einschränkung auf -8.9 beschränkt wird. Die SIT-Anpassung der Daten in Abbildung 32 beruht auf diesem Datensatz.

Die aus der SIT-Anpassung der experimentellen Daten erhaltenen thermodynamischen Konstanten werden mit Literaturwerten für Nd(III) von Neck et al. sowie für Eu(III) aus der Thermochemie TDB verglichen. Allgemein lässt sich feststellen, dass die in dieser Arbeit erhaltenen Werte von $\log^* \beta_{1-4}^\circ$ um 1.5 – 2 Größenordnungen geringer sind als die Literaturwerte. Die Verwendung der Literaturwerte für die Modellierung weist für den vorliegenden Datensatz eine deutliche Abweichung von Modell und Messdaten auf. Hier liegt die Erhöhung der Residuenquadrate bei 300% und 665% (s. Tabelle 23). Auf der Basis der experimentellen Studie dieser Arbeit wird diese Abweichung auf die deutlich erhöhte erste und zweite Hydrolysekonstante zurückgeführt, die zu einer fehlerhaften Repräsentation der Löslichkeit insbesondere im Bereich von pH_m 7 – 9 führt. Die mit den Literaturdaten berechnete Löslichkeit im Prävalenzbereich der dritten Hydrolysespezies ($\text{pH}_m \approx 10.0 - 13.5$) verfehlt die experimentellen Daten um etwa eine Größenordnung (vgl. Anhang).

Insgesamt wurde eine sehr gute Anpassung der experimentellen Daten durch die in Tabelle 23(3) gegebenen thermodynamischen Konstanten erreicht, wobei die vorliegende Studie eine weniger starke Hydrolyse von Eu(III) als bisher angenommen impliziert.

5.2. Hydrolyse von Cm(III)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchung der Hydrolyse von Cm(III) in NaCl-haltiger Lösung bei $T = 25 - 85 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Hierbei wird zunächst auf die Gewinnung des Cm(III) für die Hydrolyseuntersuchungen und die Synthese von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ eingegangen, sowie die TRIFS in Anwesenheit der Festphase diskutiert. Danach werden die Ergebnisse der TRIFS in untersättigter Lösung dargestellt.

5.2.1. Recycling von Cm(III) aus verschiedenen Abfällen

Für das experimentelle Konzept einer gekoppelten TRIFS- und Löslichkeitsstudie sind makroskopische Mengen an hydroxidischer Festphase notwendig, um bei allen untersuchten Bedingungen eine mit Cm(III) gesättigte Lösung zu erhalten. Das Cm(III) entstammt der Nuklidcharge B (vgl. Kap. 3.2.1) mit einer Gesamtmasse von $m(\text{Cm(III)})_{\text{tot}} = 5.5 \text{ mg}$. Davon lagen ca. 2.8 mg in

verschiedenen Abfällen mit unterschiedlichen organischen und anorganischen Substanzen vor. Eine Übersicht der Abfälle und ihrer Zusammensetzung ist in Abbildung 32 sowie Tabelle 24 gegeben. Eine Beschreibung der verwendeten Reagenzien zur Aufarbeitung findet sich in Kapitel 3.2.3.

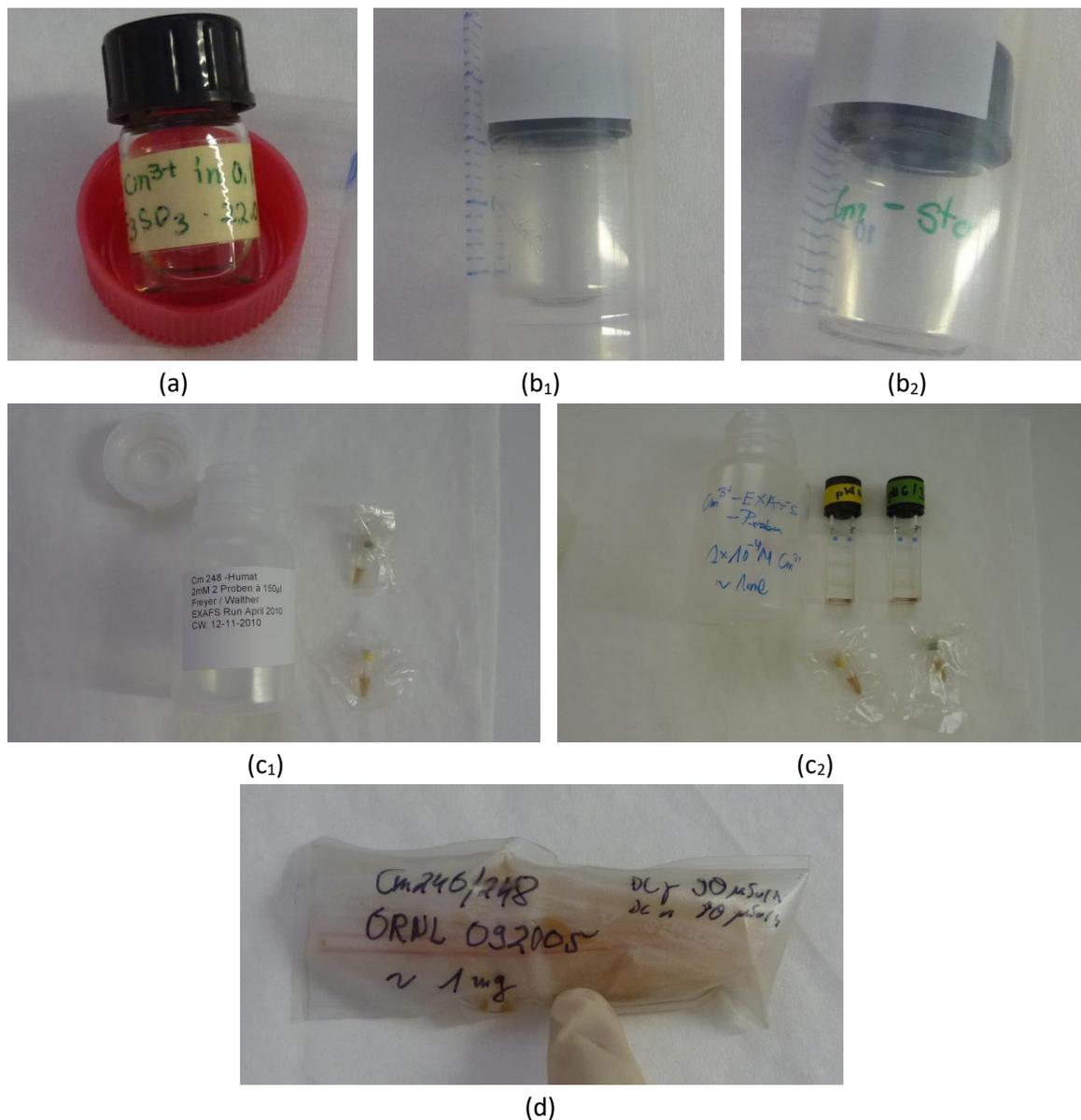


Abbildung 32: Abfälle der Nuklidcharge B zur Gewinnung von Cm(III). (a) Cm(III) in HOTf, (b) Cm(III)-haltige Kristallite unbekannter Matrix, (c) Cm(III) in Huminsäure als Suspension oder getrocknet, (d) Cm(III) in HClO₄.

Tabelle 24: Übersicht der Cm(III)-Abfälle.

Lfd. Nr.	Name	Abbildung	m(Cm(III))	Matrix
1	Cm(OTf)	33(a)	≈ 1.0 mg	Trifluormethansulfonsäure, 0.1 M
2	Cm-Cryst	33(b)	≈ 0.5 mg	<i>Unbekannt, Probe eingetrocknet und kristallin</i>
3	Cm(HA)	33(c)	≈ 0.2 mg	Huminsäure
4	Cm-Leech	33(d)	≈ 1.0 mg	<i>Vermutlich HClO₄, Primärverpackung (Zentrifugengefäß), Sekundärverpackung (Gleitverschlussbeutel), Tertiärverpackung (PE-Folie)</i>

Zur Abtrennung der Anionen wurde ein chromatographischer Ansatz mit HDEHP-Harz und HNO₃ als Eluent gewählt. Hiermit sollte erzielt werden, dass die Anionen entweder die Säule passieren, während Cm(III) zurückgehalten wird (HOTf, HClO₄), oder unter den Bedingungen der Chromatographie unlöslich im Harz zurückbleiben (Huminsäure).

Vorausgehend wurden Surrogatlösungen mit Eu(III) und Trifluormethansulfonsäure beziehungsweise Huminsäure hergestellt und die Trennwirkung des Verfahrens überprüft. Die Lösungen wurden in [HNO₃] = 0.05 M auf die Säule aufgebracht und die stationäre Phase mit Eluent gleicher Konzentration gespült. Zur Elution wurde für das verwendete Harz [HNO₃] = 0.5 M für Eu(III) sowie 0.2 M für Cm(III) eingesetzt.^[132] Abschließend wurde das Harz mit [HNO₃] = 2.0 M von verbleibenden Metallionen befreit. Die Ergebnisse des Vorversuchs sind in Abbildung 33 dargestellt. Im Fall von Eu(III)/OTf wird das Triflat-Anion erwartungsgemäß vollständig eluiert, wobei Eu(III) auf der stationären Phase verbleibt. Die Huminsäure ist im Eluenten unlöslich und wird quantitativ auf der Säule zurückgehalten. In beiden Versuchen konnte das eingesetzte Eu(III) quantitativ zurückgewonnen werden.

Die Aufarbeitung der Cm(III)-Abfalllösung 1 erfolgte ohne Vorbehandlung analog derer des Eu(III)-Triflats. Das Cm(III) wurde quantitativ abgetrennt, wobei im Abfallgefäß und auf der Säule keine signifikante Dosisleistung mehr gemessen werden konnte. Die Kristallite in den Abfallgefäßen 2 wurden mit HNO₃ aufgenommen. Die Gefäße wurden mehrfach mit HNO₃ gewaschen, wobei keine vollständige Dekontamination erreicht werden konnte. Dies wird auf Korrosion des Glasgefäßes und Inkorporation von Cm(III) zurückgeführt. Die Proben- und Waschlösungen wurden eingengt

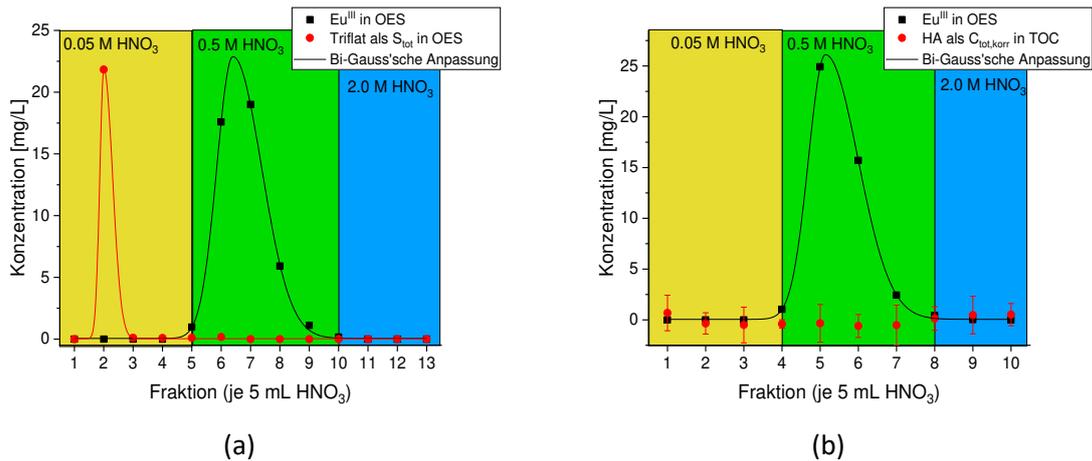


Abbildung 33: Chromatogramme der Auftrennung der Surrogatlösungen mit (a) Eu(III)-Triflat und (b) Eu(III)-Humat.

und das Cm(III) chromatographisch von den unbekannt Matrixkomponenten getrennt. Der Huminstoffrückstand in den Küvetten der Abfalllösungen 3 wurde mit 10 mM NaOH aufgenommen und mit den wässrigen Huminsäurelösungen vereinigt. Die Huminsäure wurde mit HNO₃ gefällt, abzentrifugiert und zweifach gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden chromatographisch aufgetrennt und das Cm(III) quantitativ rückgewonnen. Die Abfallbehälter wiesen eine sehr geringe Restaktivität auf.

Abweichend von dem vorhergehenden Prozedere wurde Abfall 4 vollständig verpackt in kleine Stücke zerschnitten, da alle in der äusseren Folie enthaltenen Innenverpackungen nicht eindeutig sichtbar waren und eine vollständige, kontaminationsfreie Rückgewinnung gewährleistet werden sollte. Die Stücke wurden in eine Kautexflasche überführt und mehrmals mit HNO₃ gewaschen, bis die verwendeten Waschlösungen keine nennenswerte Dosisleistung mehr aufwiesen. Die Waschlösungen wurden abgeraucht bis Cm(III) in konz. HClO₄ vorlag. Das Cm(III) wurde mit konz. NaOH gefällt und in 1 mM NaOH von der Salzlast befreit. Das Cm(OH)₃(s) wurde in HNO₃ aufgenommen und chromatographisch von der Matrixlösung getrennt.

Die Cm(III)-Chargen wurden vereinigt, mit konz. HNO₃ abgeraucht und als Cm(OH)₃(am) gefällt. Anhand der Dosisleistung des hydroxidischen Festkörpers gegenüber der verbleibenden Dosisleistung der Waschlösungen beträgt die resultierende Ausbeute der Aufarbeitung ca. 90%, entsprechend etwa 2.5 mg Cm(III).

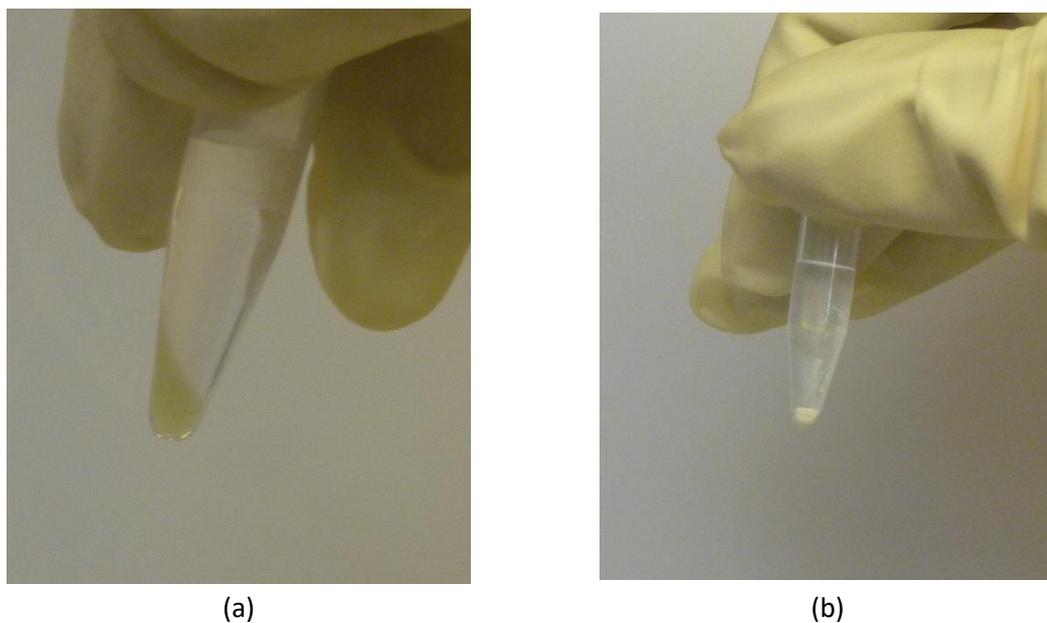


Abbildung 34: $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s})$ Festphase nach Zentrifugation. (a) Frisch gefällt, amorph, (b) nach Thermosynthese, kristallin.

Die Festphase wurde gemäß Kapitel 3.2.3 synthetisiert. Der frisch gefällte, amorphe Festkörper stellte sich als blassgelbes Gel dar, während die kristalline Phase nach Thermosynthese als feindisperser Niederschlag erhalten wurde, der ebenfalls eine gelbliche Färbung aufwies. Fotografien des Präparats nach Zentrifugation sind in Abbildung 34 gegeben. Die Gesamtmasse des $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s})$ beläuft sich auf ca. 5 mg. $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ wurde mittels XRD und EXAFS charakterisiert. Das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 35 enthält alle Reflexe entsprechend der Raumgruppe $\text{P6}_3/m$. Im Vergleich zur Referenz $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr})$ ist aufgrund der vergleichbaren Breite der Reflexe ein ähnlicher Grad an Kristallinität anzunehmen. Weitere Signale sind ausschließlich dem Probengefäß zuzuordnen, was die Abwesenheit von Halit als inkludierte Phase analog zu dem zuvor diskutierten $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr})$ belegt. Gegenüber der Eu(III)-Referenz ist eine Verschiebung der Reflexe zu geringeren Beugungswinkeln zu erkennen. Dies weist auf eine größere Einheitszelle und größere Netzebenenabstände hin. Die abschließende Charakterisierung erfolgt über interatomare Abstände in der Festphase mittels EXAFS.

Die Evaluation des EXAFS-Spektrums erlaubt die Bestimmung der Atomabstände in dem $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$. Das Spektrum ist mit der zugehörigen Anpassung in Abbildung 36 dargestellt, die Ergebnisse der Analyse in Tabelle 25 aufgeführt. Die Auswertung resultiert in einer Koordinationsumgebung des Cm(III) mit sechs Sauerstoffatomen im Abstand von 2.47 Å, sowie je zwei Curiumatomen im Abstand von 3.69 Å und sechs im Abstand von 4.14 Å. Die erhaltenen Daten zur Charakterisierung des Feststoffs entsprechen sehr gut literaturbekannten Werten von Haire et al.^[133]

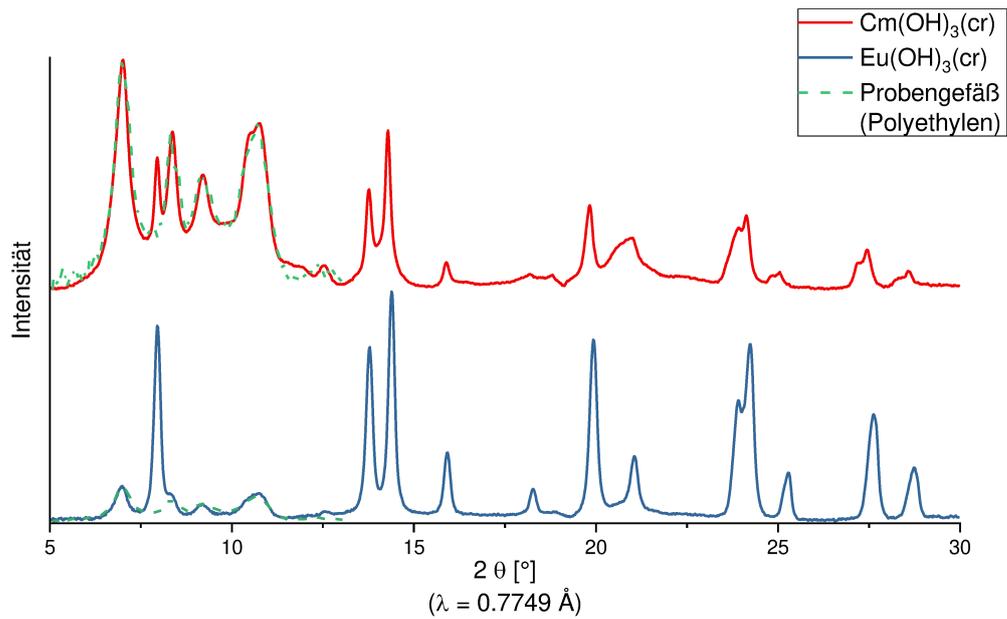


Abbildung 35: Pulverdiffraktogramme von $\text{Cm(OH)}_3(\text{cr})$ und $\text{Eu(OH)}_3(\text{cr})$. Beugungsintensität des Polyethylengefäßes (vgl. Abb. 34(b)) in gestrichelten Linien.

Die Nuklidzusammensetzung der dort eingesetzten Cm(III)-Festphase bestand aus 55% ^{244}Cm , 40% ^{246}Cm mit nur geringen Anteilen ^{245}Cm , ^{247}Cm und ^{248}Cm und resultiert in einer deutlich höheren Aktivität als die der in dieser Arbeit verwendeten Nuklidcharge B (vgl. Kap. 3.2.1). Aufgrund der höheren radiolytischen Zerstörung der Kristallphase sind die dokumentierten Strukturparameter

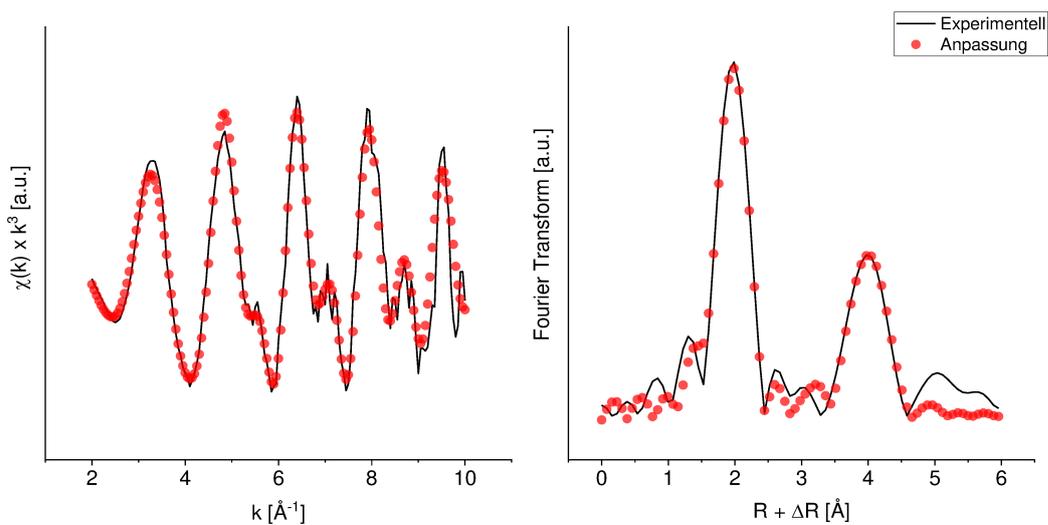


Abbildung 36: Spektren der Charakterisierung von $\text{Cm(OH)}_3(\text{cr})$ mittels EXAFS. Links: EXAFS-Spektrum, rechts: Pseudoradiale Verteilungsfunktion.

Tabelle 25: Ergebnisse der EXAFS-Spektroskopie von Cm(OH)₃(cr). Interatomare Abstände von M(III) zum Vergleich berechnet nach Strukturparametern aus Ref. *[133] und **[104].

Sample	O	M 1	M 2
N _{fix}	6	2	6
²⁴⁸ Cm	2.47 (1)	3.69 (1)	4.14 (1)
R (Å)			
^{244/246} Cm *	2.495	3.710	4.135
Eu **	2.465	3.653	4.097
σ ² (Å ²)	0.008 (1)	0.007 (1)	0.009 (1)
ΔE ₀ (eV)		-2.32	
Red. Fehler		0.20	
k-Bereich (Å ⁻¹)		2.0 - 10.0	

daher mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet.^[133] Der Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen der zitierten Studie mit den hier gewonnenen Aufnahmen von Eu(OH)₃(cr) zeigt, dass die Kristallite eine sehr ähnliche äußere Form aufweisen. Dennoch scheint das ^{244/246}Cm(OH)₃(cr) weniger einheitliche Partikel zu enthalten, die insgesamt fragmentiert erscheinen, was vermutlich auf eine unvollständige Thermosynthese oder auf fortschreitende radiolytische Zersetzung der Kristallite zurückzuführen ist.

Das Fluoreszenzspektrum der Cm(OH)₃(cr)-Festphase ist in Abbildung 37 gezeigt. Hierbei wurden die etwa 5 mg Cm(OH)₃(cr) in der Konusspitze des Zentrifugengefäßes, welches in Abbildung 34(b) dargestellt ist, in den Strahlengang des Excitationslasers justiert. Abbildung 37(a) zeigt die Fluoreszenz des Festkörpers im Vergleich zu der einer Lösung von [Cm(III)] = 10⁻⁷ m, [HClO₄] = 0.1 m in gleicher Proben- und Messgeometrie. Insgesamt beträgt die absolute Fluoreszenzintensität des Festkörpers gegenüber dem Aquoion nur 10%, während die lokale Konzentration im Festkörper gegenüber 10⁻⁷ mol L⁻¹ um mehrere Größenordnungen höher ist. Dieses lässt den Schluss zu, dass im kristallinen Festkörper ein starkes Fluoreszenzquenching erfolgt. Abbildung 37(b) zeigt das Fluoreszenzspektrum von Cm(OH)₃(cr) nach Korrektur um den in (a) sichtbaren Untergrund. Das Emissionsmaximum liegt bei 609.6 nm, wobei zu niedrigeren Wellenlängen zwei ausgeprägte Schultern bei 599.1 nm und 591.0 nm vorhanden sind. Emissionsbanden aquatischer Spezies von Cm(III), wie etwa der Spezies Cm(OH)₂⁺ bei ca. 603.5 nm, werden nicht beobachtet. Die überstehende Lösung der Festkörperprobe wies keine Fluoreszenz auf. Aufgrund des Zentrifugengefäßes aus PE, das als Probenhalter der kristallinen Phase verwendet wurde, wurde

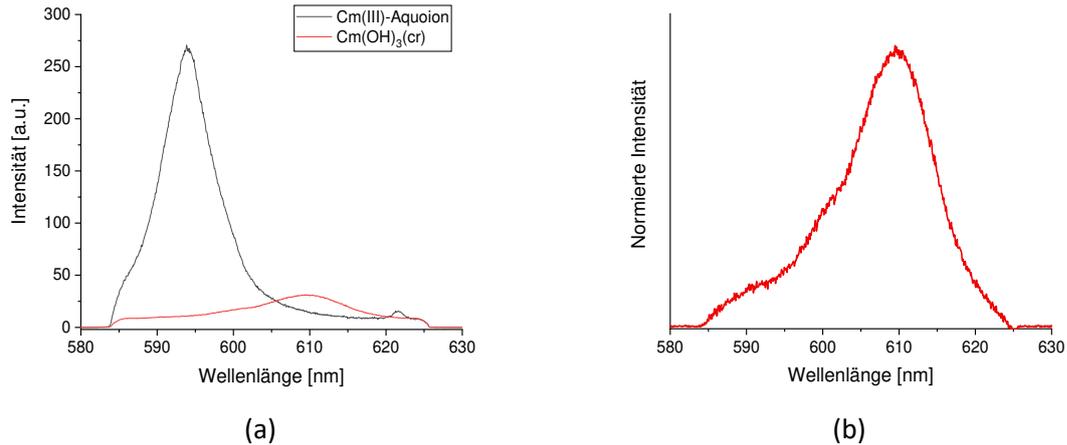


Abbildung 37: Emissionsspektrum von 5 mg $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$. (a) Intensitätsvergleich mit einer $\text{Cm}(\text{III})$ -Lösung mit $[\text{Cm}(\text{III})] = 10^{-7} \text{ m}$, $[\text{HClO}_4] = 0.1 \text{ m}$ in gleicher Messgeometrie. (b) Emissionsspektrum nach Subtraktion des Untergrunds.

ein zeitlich variabler Untergrund erhalten, weshalb eine Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer in dieser Form nicht durchgeführt werden konnte. Aus diesem Grund wurde die Lebensdauer von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ in konzentrierter Suspension bestimmt. Der amorphe Festkörper weist ein zu dem kristallinen identisches Fluoreszenzspektrum auf, die Fluoreszenzlebensdauer beträgt $\tau = 42.9 \pm 1.0 \mu\text{s}$ (s. Anhang) und liegt deutlich unter den dokumentierten Werten für das $\text{Cm}(\text{III})$ -Aquoion.^[90, 134]

Abschließend kann festgestellt werden, dass der Einsatz der kristallinen Festphase $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ in der gekoppelten Löslichkeits- und TRLFS-Studie aufgrund der geringen Fluoreszenz in sedimentierter Suspension möglich sein und der kolloidale oder partikuläre Anteil der Festphase die Aufnahmen der Fluoreszenz der wässrigen $\text{Cm}(\text{III})$ -Spezies nicht stören sollte.

5.2.2. Untersuchung der $\text{Cm}(\text{III})$ -Hydrolyse in Anwesenheit von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$

Die Hydrolysereaktion von $\text{Cm}(\text{III})$ wurde in Anwesenheit von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s})$ als Funktion des pH_m -Wertes unter alkalischen bis neutralen Bedingungen bei $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl) und $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Eine Auswahl an Emissionsspektren ist in Abbildung 38 gezeigt.

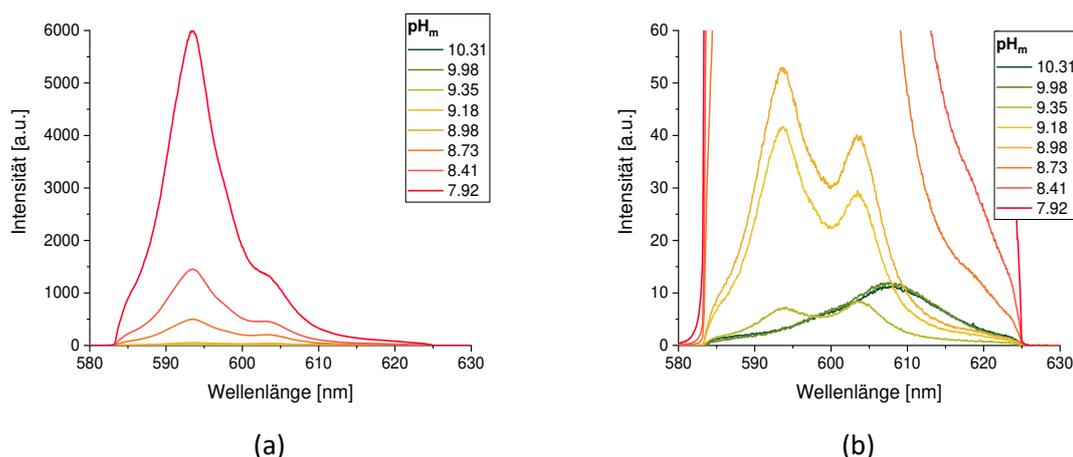


Abbildung 38: Emissionsspektren von Cm(III) in NaCl-haltiger Lösung in Abhängigkeit des pH_m. [Cm(OH)₃(s)_{ini}] = 0.11 g L⁻¹, I_m = 0.1 m (NaCl), T = 25 °C. (a) Gesamtansicht (b) Vergrößerung der Spektren bei erhöhtem pH_m.

Deutlich sichtbar ist die Intensitätszunahme bei sinkendem pH_m, die in erster Linie durch die aus der Auflösung von Cm(OH)₃(s) resultierende steigende Metallionenkonzentration in Lösung bedingt ist. In Abbildung 38(b) ist die im vorherigen Abschnitt beschriebene Fluoreszenz der Cm(OH)₃(s) Festphase bei pH_m > 9.5 klar zu sehen. In diesem Bereich ist die Cm(III)-Konzentration in Lösung zu niedrig, um gegenüber der Emission der Festphase sichtbar zu sein. Dies scheint verwunderlich, da wie in Abbildung 37(a) gezeigt die Fluoreszenzintensität des Festkörpers sehr gering ist. Es ist jedoch anzunehmen, dass nach der Einstellung des chemischen Gleichgewichts durch Auflösung des Cm(OH)₃(cr) und Re-Präzipitation von Cm(OH)₃(am) auch amorphe Partikel der Festphase in Suspension vorliegen. Beide Phasen weisen ein identisches Fluoreszenzspektrum auf, wobei die Lebensdauer der amorphen Phase mit der der aquatischen Cm(III)-Spezies vergleichbar ist. Die Fluoreszenz dieser amorphen Partikel wird auch noch nach fortschreitender Sedimentation über mehrere Tage beobachtet, wobei die Intensität jedoch abnimmt.

Zum einfacheren Vergleich der Spektren sind die normierten Emissionsspektren des Cm(III) im untersuchten pH_m-Bereich in Abbildung 39 dargestellt. Es ist deutlich sichtbar, dass die Fluoreszenz der Festphase bei pH_m 11.75 bis zu etwa pH_m 9.5 nahezu unverändert bleibt und die Emissionsspektren der aquatischen Spezies quantitativ überdeckt. Bei sinkendem pH_m verschiebt sich die Bande unter Abnahme der bathochromen Flanke bei 610 nm zu 604 nm. Gleichzeitig bildet sich ab pH_m 9.1 eine Schulter bei 594 nm aus, die der Fluoreszenz des Cm(III)-Aquoions entspricht.

Diese stellt dann ab pH_m 8.79 die intensivste Bande des Spektrums dar. Die normierten Spektren von pH_m 7.28 bis 8.79 weisen einen isosbestischen Punkt bei 598.5 nm auf, was darauf hindeutet,

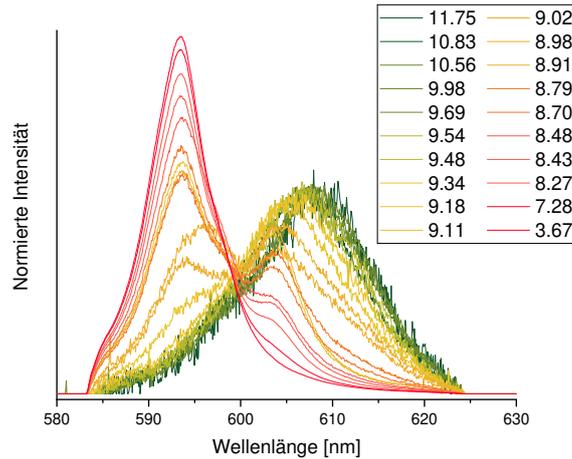


Abbildung 39: Normierte Emissionsspektren von Cm(III) in NaCl-haltiger Lösung in Abhängigkeit des pH_m bei Anwesenheit von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s})$. $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

dass in diesem Bereich zwei Spezies dominieren. Hierbei handelt es sich um das Cm(III)-Aquoion und eine Spezies mit einem Emissionsmaximum bei 604 nm, die vermutlich der zweiten Hydrolysespezies $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ entspricht, deren Emissionsbande laut Literatur bei 603.5 nm liegt.^[43, 135] Im Bereich der literaturbekannten Position der ersten Hydrolysespezies $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ bei 598.8 nm wurde keine signifikante Emission festgestellt,^[43] was nicht der berechneten Speziation der Am(III)/Cm(III)-Hydrolyse unter den vorliegenden Bedingungen entspricht. Diese ergibt für pH 8 einen Speziesanteil von $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ von etwa 40%, wie in Kapitel 2.2 beschrieben und in Abbildung 3(a) dargestellt ist. Dies ist ein erster qualitativer Hinweis darauf, dass die erste Hydrolysekonstante $\log \beta_1^\circ$ in dieser Studie kleiner ist, als in der Literatur dokumentiert und deckt sich mit den Befunden der Hydrolyse von Eu(III) in dieser Arbeit.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Fluoreszenz des Festkörpers über einen weiten pH-Bereich die der Hydrolysespezies in Lösung überlagert. Darüber hinaus kann im Rahmen des experimentellen Konzepts keine vollständige Sedimentation der Partikel erreicht werden, was zu einem nicht-quantifizierbaren Einfluss der Festphasenfluoreszenz auf das Gesamtspektrum führt. Eine quantitative Evaluation der aquatischen Speziation ist somit in Anwesenheit auch geringer Mengen einer teilweise amorphen Festphase nicht möglich.

5.2.3. Untersuchung der Cm(III)-Hydrolyse in Abwesenheit von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$

Der zunächst verfolgte Ansatz der kombinierten TRLFS- und Löslichkeitsstudie ist aufgrund der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Probleme nicht anwendbar. Aus diesem Grund wird die Hydrolyse von Cm(III) in Abwesenheit von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{s})$ bei anfänglicher Cm(III)-Konzentration von $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{ini}} = 5.4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ durchgeführt, sodass Verluste von Cm(III) in Lösung durch Sorption

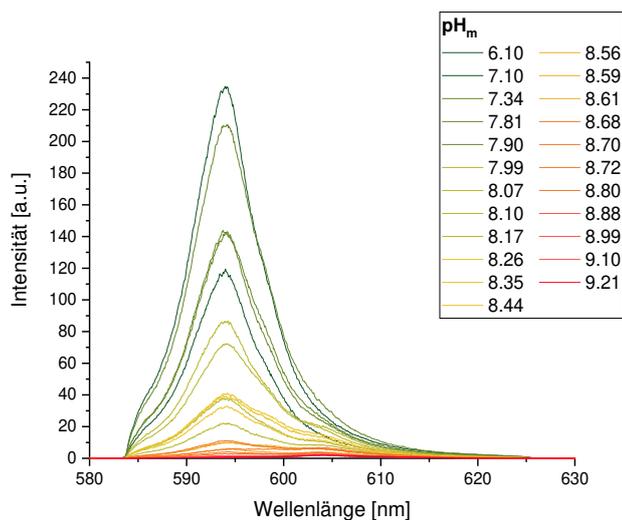


Abbildung 40: Emissionsspektren von Cm(III) in NaCl-haltiger Lösung in Abhängigkeit des pH_m . $[\text{Cm(III)}]_{\text{ini}} = 5.4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

kompensiert werden, jedoch keine signifikanten Mengen einer hydroxidischen Festphase die Fluoreszenzspektroskopie in Lösung behindern. Die Untersuchung wurde als Funktion des pH_m -Wertes bei $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl) und $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Emissionsspektren sind in Abbildung 40 gezeigt.

Die beobachtete Abnahme der Fluoreszenzemission mit steigendem pH_m wird auf die Abnahme der Lösungskonzentration von Cm(III) zurückgeführt. Diese verringert sich aufgrund von Sorption und Fällung von $\text{Cm(OH)}_3(\text{s})$ um mehr als zwei Größenordnungen. Das Detektionslimit liegt dabei bei $[\text{Cm(III)}] = 10^{-11} \text{ m}$, worauf später genauer eingegangen wird. Da die Lösungsspeziation der Hydrolysereaktion unabhängig von der Gesamtkonzentration des Metallions ist, werden die Emissionsspektren für die weitere Auswertung auf gleichen Flächeninhalt normiert. Die normierten Spektren sind in Abbildung 41 dargestellt. Die Fluoreszenzbande weist mit Zunahme des pH_m eine deutliche bathochrome Verschiebung auf, was auf die Bildung von Hydrolysespezies hinweist. Hierbei bildet sich ausgehend vom Cm(III)-Aquoion (593.8 nm) zunächst eine sehr schwache Schulter bei etwa 598 nm aus. Ab pH_m 7.5 wird eine weitere Schulter bei 604.5 nm beobachtet. Ab pH_m 8.7 ist die Emissionsbande zu dieser Wellenlänge verschoben. Ab pH_m 9.0 ändert sich das Fluoreszenzspektrum bis pH_m 9.9 nicht mehr. Höhere pH_m -Werte werden im Zuge der Untersuchung der anionischen Hydrolysespezies Cm(OH)_4^- am Ende des Abschnitts betrachtet.

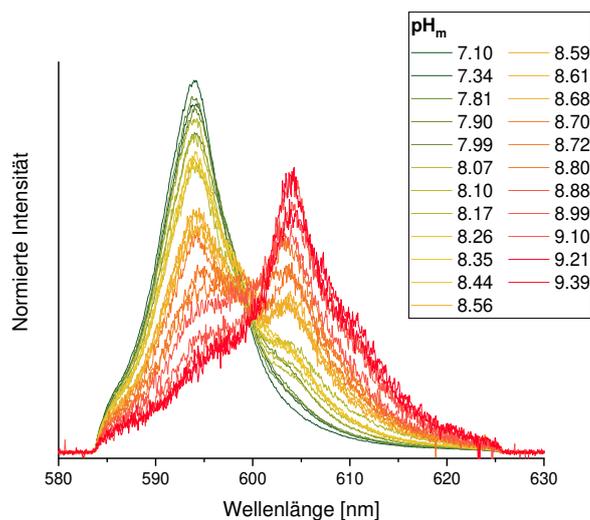


Abbildung 41: Normierte Emissionsspektren von Cm(III) in NaCl-haltiger Lösung in Abhängigkeit des pH_m . $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Durch die Entfaltung der Einzelkomponentenspektren wurden außer dem Aquoion zwei weitere Spezies erhalten. Damit folgte neben dem Cm(III)-Aquoion (593.8 nm) und der zweiten Spezies $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ -Spezies (603.9 nm) noch eine weitere Spezies, die $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ (597.5 nm) zugeordnet wird. Die Einzelkomponentenspektren stehen in guter Übereinstimmung mit in der Literatur dokumentierten Spektren, wobei $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ geringfügig blauverschoben ist und über eine schwächer ausgeprägte bathochrome Flanke verfügt.^[43, 135] Hierbei ist das sehr hohe Signal-zu-Rausch-Verhältnis und damit die exzellente Qualität der Spektren dieser Arbeit im Vergleich zu den Literaturspektren zu bemerken, was eine präzisere Bestimmung der Bandenlagen sowie der charakteristischen Bandenform ermöglicht. Ein Vergleich ist in Abbildung 42 gezeigt.

Abbildung 43 zeigt exemplarisch die Entfaltung zweier Emissionsspektren. Alle Emissionsspektren lassen sich mit den erhaltenen Einzelkomponentenspektren entfalten. Dies belegt, dass keine weiteren fluoreszierenden Cm(III)-Spezies in der Lösung vorliegen.

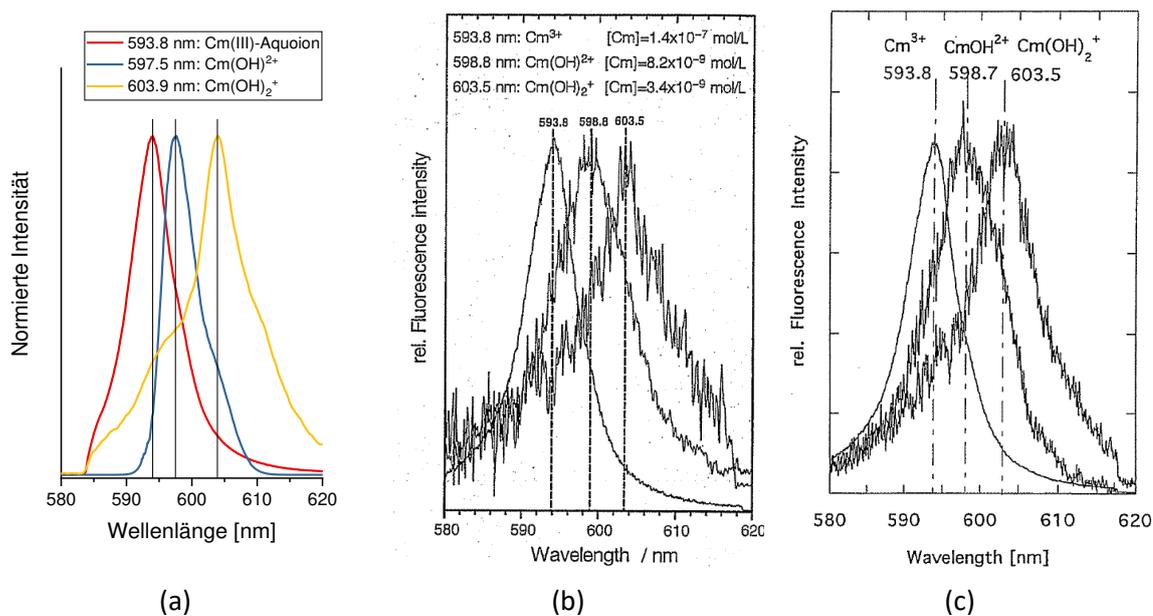


Abbildung 42: Entfaltene Einzelkomponentenspektren der Cm(III)-Hydrolyse bei T = 25 °C. (a) Diese Arbeit, (b) Ref. [135], (c) Ref. [43].

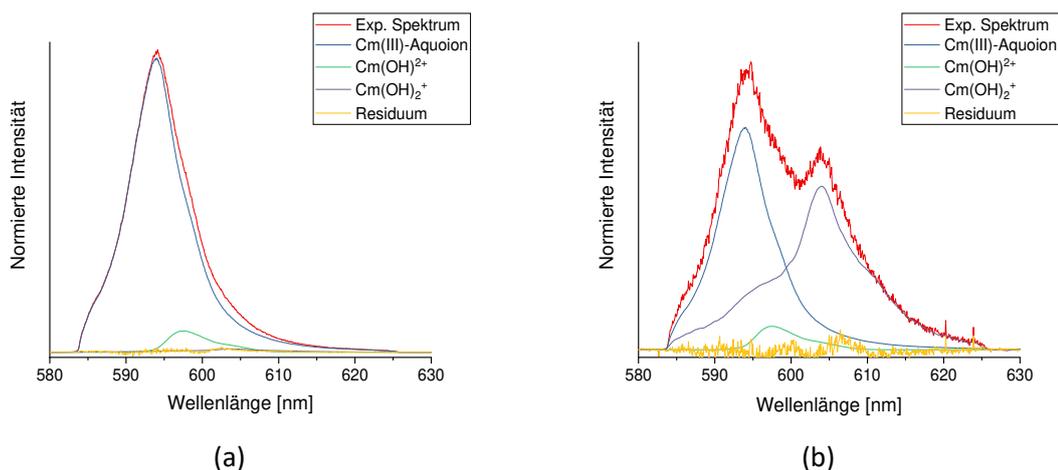


Abbildung 43: Spektrentrennung der experimentellen Emissionsspektren. (a) pH_m 7.19, (b) pH_m 8.59.

Speziation

Durch die Spektrentrennung sollen die Speziesanteile der Cm(III)-Komplexe erhalten werden. Im Falle der Hydrolyse wird ein schneller „Ligandaustausch“ erwartet, der mit der Protolyse des koordinierten Wassers einhergeht. Diese verläuft mit sehr hoher Rate. Aus diesem Grund wird ein monoexponentieller Verlauf der Abnahme der Fluoreszenzintensität über die Zeit für alle Wellenlängenintervalle des Fluoreszenzspektrums beobachtet, was bedeutet, dass keine Veränderungen in den Fluoreszenzintensitäten der verschiedenen aquatischen Spezies berücksichtigt werden müssen. Die chemische Speziation wird direkt aus den relativen Anteilen der Emissionsbanden am Gesamtspektrum erhalten.

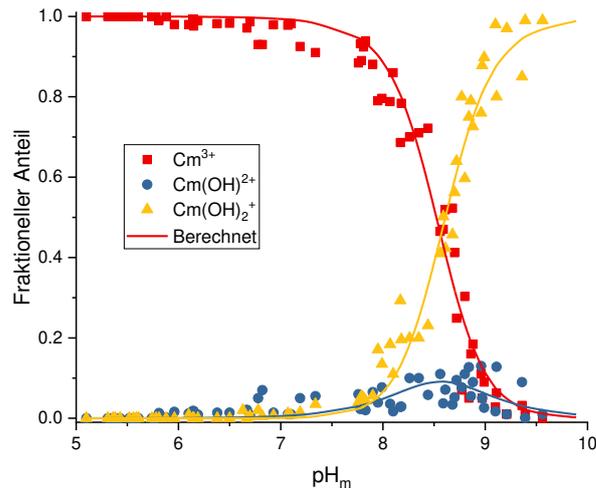


Abbildung 44: Speziation der Hydrolyse von Cm(III) als Funktion des pH_m , $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl).

Die Speziation ist in Abbildung 44 gezeigt. Ab pH_m 7 treten Speziesanteile von $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$, ab etwa pH_m 7.7 von $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ auf. Insgesamt weist die Speziation eine gewisse Streuung der Daten auf. Dies wird auf die teilweise sehr geringen Speziesanteile einzelner Komplexe sowie auf die Unsicherheiten der pH-Messung im pH_m -Bereich von 7 bis 10 in einem ungepufferten aquatischen System zurückgeführt. Allgemein ist festzustellen, dass die erste Hydrolysespezies eine deutlich geringere Speziesfraktion aufweist, als Modellrechnungen auf Basis von in der Literatur gegebenen Stabilitätskonstanten voraussagen. Diese ergeben bei pH_m 8 Speziesanteile von bis zu 45% $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ (vgl. Abbildung 3), was in dieser Arbeit jedoch nicht beobachtet wurde.

In Abbildung 45 sind die Steigungsanalysen beider Hydrolysespezies dargestellt, mit denen die Zuordnung der Einzelkomponentenspektren zu den jeweiligen Komplexspezies bestätigt wurde. Die Streuung in Abbildung 45(a) wird dabei auf den geringen Speziesanteil von $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ zurückgeführt. Im Mittel wurde für alle Anteile dieser Spezies über 5% dennoch eine Steigung von 1 erhalten. Die Steigungsanalyse der Spezies $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ weist eine deutlich geringere Streuung bei einer mittleren Steigung von 2 auf.

Zur Berechnung der konditionalen Stabilitätskonstanten $\log \beta'_{1,2}(25 \text{ °C})$ werden alle Datenpunkte mit Speziesanteilen über 5% und unter 95% berücksichtigt, die auch im Bereich der Anpassung in der Steigungsanalyse (Abb. 45) liegen. Die erhaltenen Werte sind im Vergleich mit Literaturwerten in Tabelle 26 gegeben.

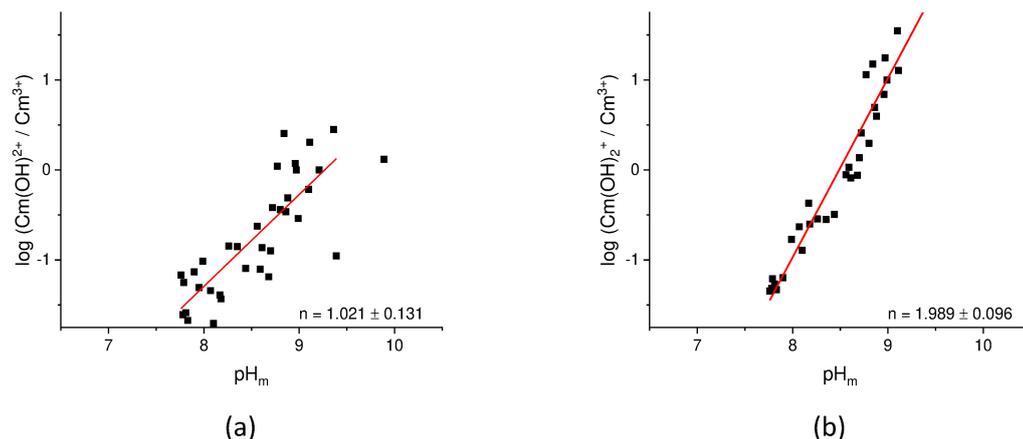


Abbildung 45: Steigungsanalysen der Bildung der Hydrolysespezies $\text{Cm}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ von Cm(III), $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl). (a) $n = 1$, (b) $n = 2$.

Sowohl $\log \beta'_1$ als auch $\log \beta'_2$ dieser Studie sind deutlich niedriger als die in der Literatur dokumentierten Werte. Die Studien von Fanghänel et al.^[43] und Wimmer et al.^[135] beruhen dabei ebenfalls auf TRLFS-Daten von Cm(III). Die aus den experimentellen Spektren gewonnenen Einzelkomponentenspektren entsprechen den in der Literatur gegebenen Spektren sehr gut, die Speziesanteile von $\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ dieser Arbeit sind jedoch deutlich geringer als in der Literatur. Anhand der spektroskopischen Auswertung ist nicht nachvollziehbar, woraus die hohen Speziesanteile in der Literatur resultieren. Die schrittweise Stabilitätskonstante dieser Arbeit $\log K'_2 = 6.0$ liegt hingegen in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten der TRLFS-Studien ($\log K'_2 = 5.3$ und 5.4) und der Empfehlung der NEA-TDB ($\log K'_2 = 5.9$).

Tabelle 26: Konditionale Stabilitätskonstanten der Hydrolyse von Cm(III) in $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl) bei $T = 25 \text{ °C}$ im Vergleich mit Literaturwerten. Der angegebene Fehler der Konstanten dieser Arbeit entspricht dem statistischen Fehler der Regression. * Berechnet mittels SIT mit den empfohlenen Werten für $\log \beta^{\circ}_1$ und $\epsilon(i,k)$ aus Ref. [25, 43].

$\text{M}^{3+} + n \text{ OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ $T = 25 \text{ °C}, I_m = 0.1 \text{ m}$	Methode	Elektrolyt	$\log \beta'_1$	$\log \beta'_2$	Referenz
Cm	TRLFS	NaCl	4.66 ± 0.06	10.69 ± 0.02	diese Arbeit
Cm	TRLFS	NaCl	5.76	11.10	[43]
Cm (NaClO_4)	TRLFS	NaClO_4	6.67 ± 0.18	12.06 ± 0.28	[135]
Cm	pot	KCl	6.3 ± 0.4	-	[48]
Am	sol	NaCl	6.2 ± 0.4	12.6 ± 0.5	[136]
Am/Cm*		NaCl	6.4 ± 0.5	12.3 ± 0.7	[25]
Eu*		NaCl	5.8 ± 0.4	11.7 ± 0.7	[38]

Tabelle 27: Standardstabilitätskonstanten der Hydrolyse von Cm(III) bei T = 25 °C im Vergleich mit Literaturwerten. Der angegebene Fehler der Konstanten dieser Arbeit entspricht dem statistischen Fehler der Regression. * Berechnet mittels SIT mit empfohlenen Werten für $\epsilon(i,k)$ aus Ref. [25].

$M^{3+} + n OH^- \rightleftharpoons M(OH)_n^{(3-n)+}$ T = 25 °C, $I_m = 0$	$\log \beta^{\circ}_1$	$\log \beta^{\circ}_2$	Ref
Cm	5.07 ± 0.06	11.32 ± 0.03	<i>diese Arbeit</i> *
Cm	6.44 ± 0.09	12.3 ± 0.2	[43]
Am/Cm	6.8 ± 0.5	12.9 ± 0.7	[25]
Pu	7.1 ± 0.3	-	[25]
Eu	5.1 ± 0.7	10.2 ± 0.5	<i>diese Arbeit</i>
Eu	6.2 ± 0.4	12.3 ± 0.7	[38]

Die mittels SIT berechneten $\log \beta^{\circ}_{1,2}$ dieser Arbeit sind in Tabelle 27 im Vergleich mit Literaturdaten aufgeführt. Die erhaltenen Werte liegen, wie anhand der konditionalen Stabilitätskonstanten zu erwarten, deutlich unter den von Fanghänel et al. bestimmten Werten. Diese wurden zur Abschätzung der Hydrolysekonstanten für Am(III) und Cm(III) zusammen mit einer großen Auswahl an Löslichkeits- und Extraktionsdaten für Am(III) in der NEA-TDB evaluiert. Der dort empfohlene Wert von $\log \beta^{\circ}_1 = 6.8 \pm 0.5$ liegt 1.7 Größenordnungen über der in dieser Arbeit bestimmten Stabilitätskonstante. Verglichen mit Pu(III) liegt die erste Hydrolysekonstante dieser Studie noch niedriger. Insgesamt zeigt sowohl die TRIFS-Studie an Cm(III), als auch die vorher beschriebene Löslichkeitsstudie an Eu(III) eine verringerte erste und zweite Hydrolysekonstante gegenüber den in der Literatur dokumentierten Werten. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Hydrolysereaktion von Cm(III) und Eu(III) bisher möglicherweise überschätzt wurde. Zur Bestätigung dieser These sind jedoch weitere spektroskopische Studien zur Hydrolyse von trivalenten Actiniden und Lanthaniden notwendig.

Thermodynamik der Cm(III)-Hydrolyse bei erhöhten Temperaturen

Die Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse von Cm(III) in Abwesenheit von $Cm(OH)_3(s)$ wurde im Rahmen dieser Arbeit qualitativ bei $I_m = 0.1 m$ (NaCl) und T = 25, 45, 65 und 80 °C untersucht. Die normierten Emissionsspektren bei $pH_m(25\text{ °C})$ 7.66 und 8.75 sind als Funktion der Temperatur in Abbildung 46 gezeigt.

In beiden Fällen ist mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Emission zu höheren Wellenlängen zu beobachten. Bei den Spektren bei $pH_m(25\text{ °C})$ 7.66 wird mit steigender Temperatur

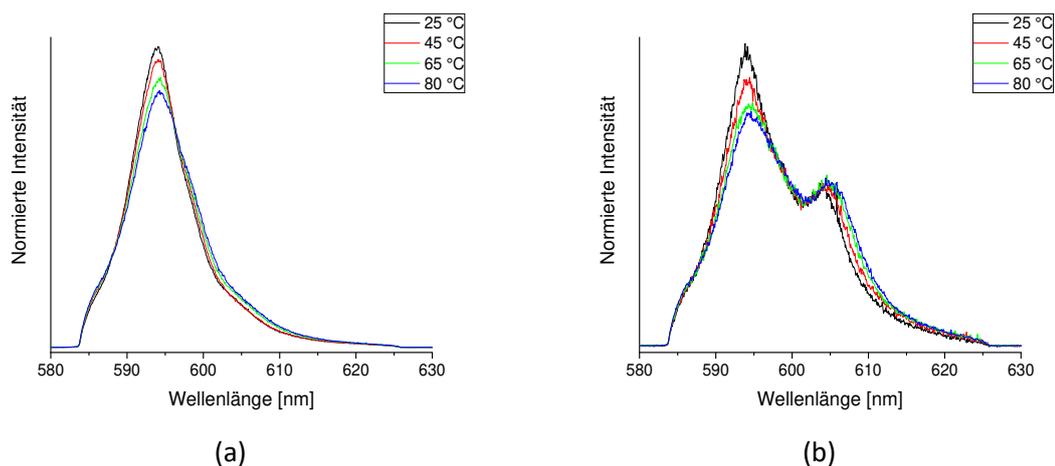


Abbildung 46: Normierte Emissionsspektren der Cm(III)-Hydrolyse in Abhängigkeit der Temperatur, $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl). (a) $\text{pH}_{m,25^\circ\text{C}} 7.66$, (b) $\text{pH}_{m,25^\circ\text{C}} 8.75$.

die Abnahme der Emissionsbande des Cm(III)-Aquoion bei 593.8 nm deutlich, während die gesamte bathochrome Flanke intensiver wird. Diese Verschiebung der Emission weist auf eine zunehmende Komplexierung hin. Eine deutliche Schulter bei 597.5 nm und die Ausbildung eines isosbestischen Punktes bei 596.0 nm weisen auf eine geringe Zunahme des Speziesanteils von $\text{Cm}(\text{OH})_2^{2+}$ hin. Die Spektren bei $\text{pH}_m(25^\circ\text{C}) 8.75$, die bereits höhere Anteile der Hydrolysespezies bei Raumtemperatur aufweisen, zeigen ebenfalls eine deutliche Rotverschiebung mit steigender Temperatur. Hier nehmen nicht nur die relativen Spektrenanteile der Hydrolysespezies gegenüber der Emissionsbande des Cm(III)-Aquoion zu, es ist auch eine kontinuierliche Verschiebung der Fluoreszenzbande von $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ zu erkennen. Diese Verschiebung der Emissionsbande von $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ von 603.9 zu 605.0 nm spiegelt den Trend der Verschiebung des Aquoions mit steigender Temperatur wieder. Auch im Fall dieser Spezies nimmt jedoch die Speziesfraktion in diesem Temperaturintervall nur wenig zu.

Da der pH_m wie auch der pH allgemein eine Funktion von temperaturabhängigen Protolysegleichgewichten und Aktivitätskoeffizienten ist, sind diese ebenfalls temperaturabhängig. Im vorliegenden Fall können unter Berücksichtigung der mit steigender Temperatur sinkenden pH_m -Werte qualitative Aussagen über die Stabilitätskonstanten der Hydrolysespezies getroffen werden. Hierzu wurde der $\text{pH}_m(T)$ ausgehend von $\text{pH}_m(25^\circ\text{C})$ für die vorliegenden Lösungen berechnet. Der pH_m der Lösungen nimmt von 7.66 auf 6.39, sowie von 8.75 auf 7.21 im Temperaturbereich von 25 bis 80 °C ab. Dies bedeutet, dass in 0.1 m NaCl bei $\text{pH}_m 6.39$ und 80 °C eine ähnliche Speziesverteilung auftritt, wie bei $\text{pH}_m 7.66$ und 25 °C. Damit ist klar eine endotherme Reaktion der Hydrolyse zur Bildung der Spezies $\text{Cm}(\text{OH})_2^{2+}$ und $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ festzustellen. Die konditionalen Stabilitätskonstanten $\log \beta'_1(T)$ nehmen im untersuchten Temperaturintervall um etwa 1.5 zu. Dies lässt sich mit temperaturabhängigen Hydrolysekonstanten anderer Actiniden vergleichen, wobei

keine Daten zu trivalenten Actiniden vorliegen.^[137] So wurde für U(VI) und Pu(VI) eine Zunahme um 1 bis 2 Größenordnungen im Temperaturbereich von 10 bis 85 °C festgestellt, wobei Pu(VI) bei gleicher Temperatur eine geringere Tendenz zur Hydrolyse zeigt als U(VI).^[137] Die erste Hydrolysekonstante von Np(V) steigt im gleichen Temperaturbereich um etwa 1, während $\log \beta_2^{\circ}(T)$ um beinahe drei Größenordnungen zunimmt.^[137] Die polynuklearen Hydrolysespezies von Th(IV) zeigen ebenfalls eine deutliche Zunahme der Stabilitätskonstanten mit steigender Temperatur, wobei die höheren Hydrolysespezies eine stärkere Temperaturabhängigkeit aufweisen.^[137] Da Cm(III) als trivalentes Actinid eine ähnliche Ladungsdichte aufweist wie An(VI), lässt sich der Anstieg der Hydrolysekonstanten am besten mit dem von U(VI) und Pu(VI) vergleichen. Die qualitativ abgeschätzte Zunahme der logarithmischen Stabilitätskonstanten von $\text{Cm}(\text{OH})_2^{2+}$ und $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$ von 1.5 im Temperaturintervall von 25 bis 80 °C steht damit im guten Übereinstimmung mit den verfügbaren Literaturdaten für An(VI).

Zur Existenz von $\text{Cm}(\text{OH})_4^-$

Die vierte Hydrolysespezies trivalenter Actiniden $\text{An}(\text{OH})_4^-$ wurde in stark alkalischen Lösungen mit hohem I_m im Falle von Ca^{2+} -haltigen Medien als $\text{Ca}_p[\text{Cm}(\text{OH})_n]^{(2p+3-n)+}$ ($p, n = 1, 3; 2, 4; 3, 6$) beobachtet, sowohl in Löslichkeitsstudien mit Am(III),^[42, 51] als auch in TRLFS-Studien mit Cm(III).^[52] Die Fluoreszenz dieser ternären Spezies weist dabei eine sehr hohe Intensität auf. Neuere Modellrechnungen postulieren auch zunehmende Speziesanteile von $\text{Cm}(\text{OH})_4^-$ in NaCl-haltigen Lösungen,^[42] vor allem bei hohem pH und steigender Temperatur.^[138] Dies sollte im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden. Mithilfe der TRLF-spektroskopischen Untersuchungen wurde eine belastbare Abschätzung der Konzentration einer solchen Cm(III)-Hydrolysespezies in stark alkalischer Lösung durchgeführt. Abbildung 47 zeigt die Emissionsspektren der Cm(III)-Hydrolyse in Abhängigkeit der Temperatur bei zwei verschiedenen Ionenstärken: (a) $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{tot}} = 3.1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, $I_m = 1.0 \text{ m}$ und $[\text{NaOH}] = 1.0 \text{ m}$ und (b) $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{tot}} = 2.9 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, $I_m = 5.0 \text{ m}$ und $[\text{NaOH}] = 1.0 \text{ m}$ in NaCl-haltiger Lösung bei 25, 45, 65 und 85 °C. Die Emissionsspektren wurden um die Zahl der Akkumulationen und die Energie des Excitationspulses korrigiert. Der Abbildung kann entnommen werden, dass bei den gewählten Lösungsbedingungen die Spektren keine deutlichen Merkmale der Fluoreszenz einer $\text{An}(\text{OH})_4^-$ Spezies aufweisen. Die leicht erhöhte Intensität bei 610 - 611 nm resultiert von Streulicht.

Um eine quantitative Aussage zur Cm(III)-Konzentration der Probe (b) zu geben, ist das Spektrum der Probe in Abbildung 47(c) zusammen mit dem Emissionsspektrum bei bekannter $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{tot}} = 9.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ in Lösung dargestellt. Aufgrund des Peak-zu-Rausch-Verhältnisses können Cm(III)-Konzentrationen von 10^{-11} m eindeutig detektiert werden. Anhand der Modellrechnungen wird bei $I_m = 5.0 \text{ m}$, pH 14 und 25 °C $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{tot}} = 7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ in Lösung erwartet. Bei erhöhter Temperatur

von 80 °C sollten je nach gewähltem Modell sogar $[\text{Cm(III)}]_{\text{tot}}$ im Bereich von $2 \cdot 10^{-9} m$ bis $5 \cdot 10^{-7} m$ vorliegen.^[139] Es ergeben sich zwei Interpretationsmöglichkeiten: Eine Möglichkeit ist, dass Cm(OH)_4^- entsprechend dem Modell gebildet wird, es jedoch keine Fluoreszenzeigenschaften aufweist. Dies ist jedoch nicht zu erwarten, da alle $\text{Cm(OH)}_n^{(3-n)+}$ (aq) mit $n = 0, 1, 2$ als ionische Lösungsspezies deutlich fluoreszieren und somit auch Cm(OH)_4^- eine ausgeprägte Fluoreszenzemission aufweisen sollte. Sollte Cm(OH)_4^- hingegen erwartungsgemäß fluoreszieren, wäre es ein Beweis dafür, dass die Konzentration der Spezies unterhalb etwa $10^{-11} m$ liegt. Damit konnte die Bildung von Cm(OH)_4^- entsprechend der vorhandenen Modelle im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

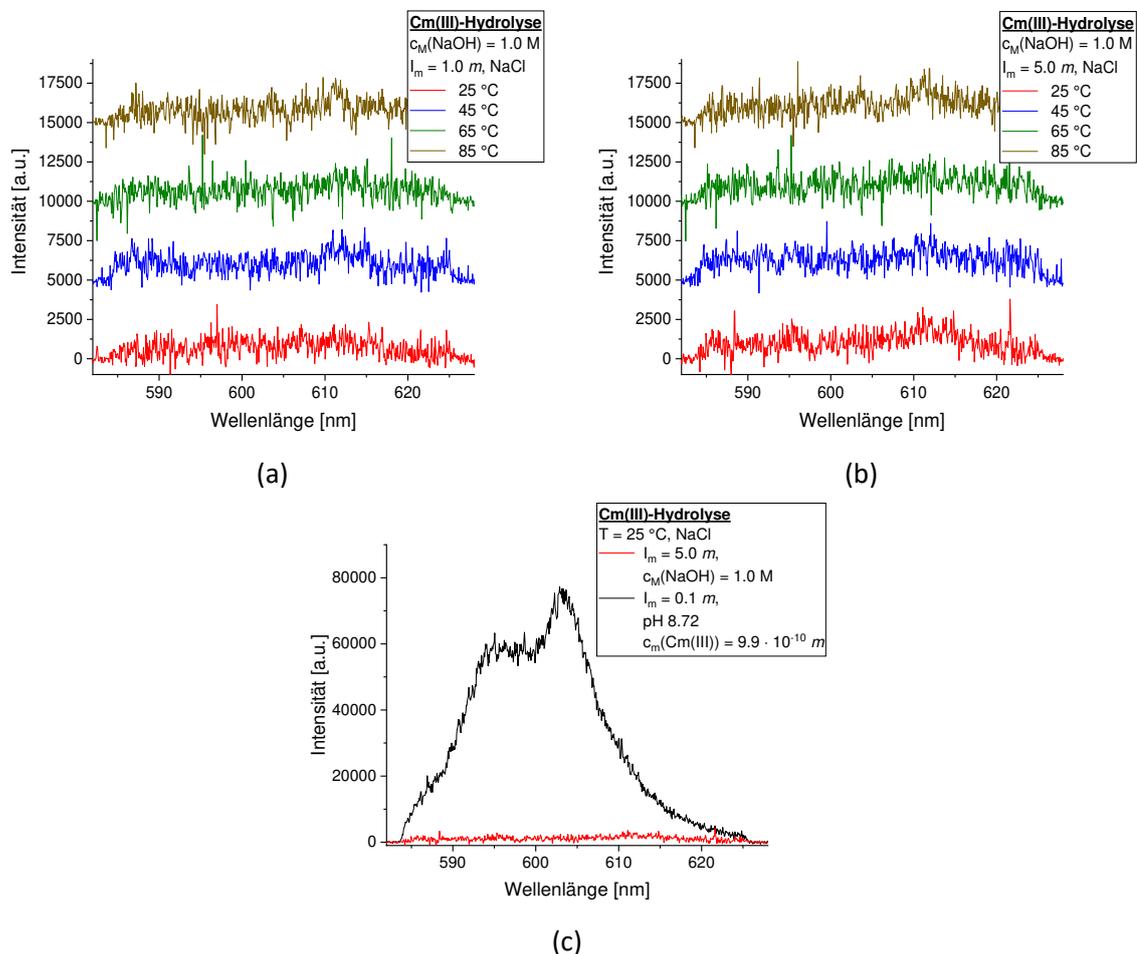


Abbildung 47: Emissionsspektren der Cm(III)-Hydrolyse in NaCl-haltiger Lösung bei hohem pH_m in Abhängigkeit der Temperatur. (a) $I_m = 1.0 m$, $[\text{NaOH}] = 1.0 m$, $[\text{Cm(III)}]_{\text{tot}} = 3.1 \cdot 10^{-7} m$. (b) $I_m = 5.0 m$, $[\text{NaOH}] = 1.0 m$, $[\text{Cm(III)}]_{\text{tot}} = 2.9 \cdot 10^{-7} m$. (c) Vergleich von (b) mit dem Spektrum in Lösung bei $I_m = 0.1 m$, pH 8.72, $[\text{Cm(III)}]_{\text{tot}} = 9.7 \cdot 10^{-10} m$.

6. Entwicklung einer neuen Hochtemperatur-Spektroskopiezelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Hochtemperatur-Spektroskopiezelle entwickelt. Dabei sollten die Mängel und Beschränkungen der bestehenden Hochtemperatur-Spektroskopiezelle, die in Kapitel 4.1 und 4.2 für Halogenidsysteme verwendet wurde, behoben werden und so Zugang zu Hochtemperaturuntersuchungen bei erhöhten pH-Werten, wie bei dem in diesem Kapitel diskutierten Cm(III)-Fluoridsystem, ermöglicht werden.

6.1. Anforderungen und Konstruktion

Die bisher verwendete Hochtemperatur-Spektroskopiezelle ist aus Ti/Pd gefertigt und weist in der Anwendung zur Spektroskopie aquatischer Systeme einige Nachteile auf. Eine detaillierte Beschreibung der Zelle befindet sich in Kapitel 3.1.3.

Ein gravierender Mangel besteht darin, dass die Probenlösung in direktem Kontakt mit dem Ti/Pd-Zellkörper sowie den Quarzfenstern und der Fluorpolymerdichtung steht. Der Körper selbst ist aus einem Stück gefräst, was in einer unpolierten, großen Oberfläche im Kontakt mit der Lösung resultiert. Eine Verwendung bei pH-Werten größer 1 ist damit weitgehend ausgeschlossen, da die Oberfläche deprotoniert wird und die zu untersuchenden Metallionen adsorbieren. Dies stellt den größten Nachteil dar, da eine Vielzahl an Liganden in aquatischen Medien im Gegensatz dazu bei diesem pH protoniert sind und somit das Metallion nicht koordinieren.^[61] Die Fluorpolymerdichtungen sind chemisch beständig und dichten die Zelle auch bei 200 °C ab, wobei sich herausgestellt hat, dass sie nach nur 10 Heizzyklen von 20 °C auf 200 °C und den einhergehenden Druckänderungen ihre Elastizität verlieren. Dies hat dann den Verlust der Dichtigkeit zur Folge. Neben den offensichtlichen Folgen einer Kontamination durch die austretende Actinidlösung, tritt die meist salzhaltige Lösung auch in Kontakt mit den chemisch nicht beständigen Bauteilen der Fensterhalter. Diese korrodieren bereits bei Kontakt mit sehr kleinen Mengen an Salzlösung und setzen die austauschbaren Bauteile im Ti/Pd-Körper fest. Bisher hatte dies zur Folge, dass zum Austausch der Fenster die Fensterhalter inklusive der Fenster mechanisch zerstört werden mussten.

Ein weiterer negativer Aspekt ist, dass das interne Volumen der Zelle inklusive der PEEK-Leitungen mit etwa 2 mL, verglichen mit dem in Transmission/Reflexion detektierten Volumen von nur etwa 70 µL, extrem groß ist. Für das blasenfreie Befüllen der Zelle ist sogar ein Probenvolumen von 2.5 mL notwendig. Im Rahmen der Untersuchung von Cm(III) mit Halogeniden wurde bei Verwendung des in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Aufbaus eine Nuklidkonzentration von $[Cm] = 10^{-7} m$ eingesetzt. Mit Hinblick auf die benötigten Volumina ist der Verbrauch an Actiniden relativ hoch. Das Entladen

der Zelle ist aufgrund der Benetzung der Gefäßwände und des Zurückbleibens von Tropfmengen vor den Quarzfenstern nicht vollständig möglich. Damit ist eine verlässliche Titration durch schrittweise Änderung der Lösungszusammensetzung ausgeschlossen, da nicht die gesamte Probenlösung in jedem Schritt zugänglich ist. Aus diesem Grund ist jede Probe nur für eine einzelne Messung zu verwenden. Sollte es zusätzlich zur Bildung von Niederschlägen in der Zelle kommen, wie es bei hohen Nuklid- und Ligandkonzentrationen in der EXAFS-Spektroskopie der Fall sein kann, ist ein Entladen und Reinigen der Zelle sehr aufwändig.

Des Weiteren ist eine verlässliche Dekontamination der Zelle nicht möglich. Da der Innenraum der Zelle für Wischtests nicht zugänglich ist, wurde die Zelle zur Reinigung bisher vollständig zerlegt und der Ti/Pd-Körper in salzsaurer Lösung und Isopropanol im Ultraschallbad gewaschen. Darüber hinaus ist das Material der Zelle teuer und nur aufwändig zu bearbeiten, sodass Reparaturen an nicht austauschbaren Teilen sehr schwer vorzunehmen sind.

Die genannten Mängel der bestehenden Hochtemperatur-Spektroskopiezelle stellen damit die folgenden Anforderungen an den Entwurf der neuen Zelle:

- (A) Die Menge an Radionuklid je Probe muss verringert werden
- (B) Die Probe darf nicht in direktem Kontakt mit empfindlichen Teilen der Zelle stehen, um ein Austreten bei Leckage zu vermeiden
- (C) Die Probe muss in einem chemisch inerten Behälter bekannter Oberfläche gehalten werden
- (D) Eine vollständige Dekontamination muss ermöglicht werden
- (E) Bestehende Infrastruktur (Heizungen, Quarzfasern) sollte verwendet werden können
- (F) Der Prototyp sollte möglichst kostengünstig sein

Der neuen Hochtemperaturzelle liegt das Funktionsprinzip eines Autoklaven mit einem Probenhalter für spektroskopische Untersuchungen zugrunde. Eine Darstellung der neuen Zelle im Querschnitt ist in Abbildung 48 gezeigt.

Hierzu wird ein Autoklav, wie er am KIT-INE typischerweise zur Hydrothermalsynthese eingesetzt wird, mit Durchgängen für optische Fenster ausgestattet. Wie in Abbildung 48 gezeigt ist, wird der Deckel (1) mittels Zylinderschrauben (2) an den Hauptkörper (3) befestigt. In den Deckel ist eine Rohrverschraubung (4) eingeschweißt, die den Anschluss weiterer Bauteile zur Druckregulation ermöglicht. Diese Anordnung aus dem Hauptkörper und dem zugehörigen Deckel bildet den Überbehälter und wurde aus Edelstahl (W Nr. 1.4571) in der Feinmechanikwerkstatt des KIT-INE gefertigt. Optische Fenster aus Quarz oder Saphir der Größe OD 8 mm x 2 mm wurden analog zu der bestehenden Zelle in die gezeigten Innengewinde (5) im mittleren Bereich des Hauptkörpers

eingesetzt. Die beiden Strahlgänge, die im Winkel von 90° angeordnet sind, weisen analog zur vorherigen Zelle einen Durchmesser von 3.5 mm mit Durchführung im Hauptkörper auf (6). Der Autoklav wird analog zu der alten Hochtemperaturzelle mittels Düsenheizbändern geheizt und die Temperatur mit Thermoelementen überwacht, die mit den vorhandenen Temperaturreglern betrieben werden können. Die Proben der TRLFS werden in einer Küvette vorgelegt, die in den im Hauptkörper befindlichen Küvettenhalter (7) eingesetzt wird. Für weitere Anwendungen können andere Probenhalter in eine dafür vorgesehene Aufnahme (8) eingebracht werden. Hierauf wird im späteren Verlauf genauer eingegangen.

Da die Fenster und die zugehörigen Dichtungen nicht mehr mit der Probe in Kontakt stehen, ist chemische Beständigkeit nicht mehr im gleichen Ausmaß notwendig. Stattdessen kann der Fokus auf thermische Stabilität gesetzt werden. Die Perfluorkautschukdichtungen, die bisher zum Einsatz kamen, können aus diesem Grund durch Teflon ersetzt werden. Der Behälter kann damit erfolgreich abgedichtet werden, ohne dass es zum Bruch der Fenster kommt. Das geringe

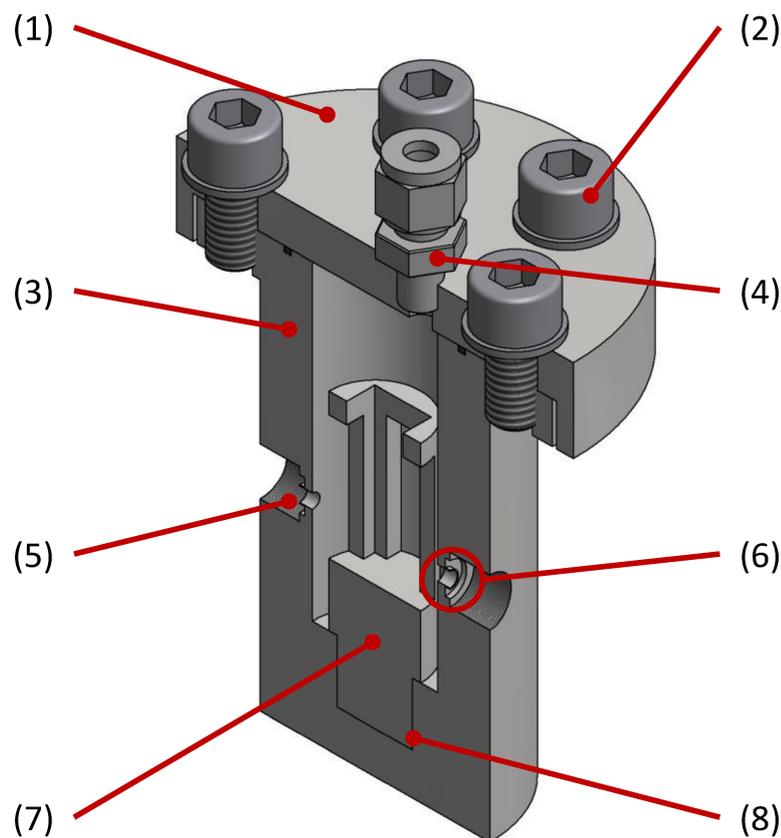


Abbildung 48: Vertikaler Schnitt der isometrischen Darstellung der neuen Hochtemperaturzelle. (1) Deckel, (2) Zylinderschraube M10, (3) Rohrverschraubung Swagelock®, (4) Hauptkörper, (5) Innengewinde für Fensterhalter, (6) Durchführung für Strahlgang ID 3.5 mm, (7) Küvettenhalter, (8) Aufnahme für Probenhalter.

Fließverhalten des Teflon bei 200 °C beeinflusst die Dichtigkeit der Zelle nicht. Die Dichtungen der Fenster sind selbst nach über 60 Heizzyklen vollständig intakt. Ein weiterer Vorteil ist der deutlich geringere Preis von Teflondichtungen gegenüber den O-Ringen aus Perfluorkautschuk. Die Dichtungen wurden aus dem Vollmaterial ebenfalls in der INE Feinmechanikwerkstatt gefertigt.

Die Art der Probe und deren Behältnis kann nach Bedarf gewählt werden, da der Behälter mit einer quadratischen Aufnahme für Probenhalter versehen ist (Abb. 48(8)). Auf diese Weise können unterschiedliche Probenhalter mit geringem Aufwand aus Edelstahl gefertigt werden und ermöglichen somit die Messung von verschiedenen Proben mit optischer Spektroskopie und Röntgenspektroskopie in Lösung oder Festphase. Während der Autoklav fest im Strahlengang des Spektrometers verbaut ist, kann die Probe leicht gewechselt werden, was die Handhabung vereinfacht. In dieser Arbeit wurden handelsübliche 10 mm x 10 mm Fluoreszenzküvetten aus Quarzglas als Probengefäße, die eine gut definierte und chemisch inerte Oberfläche aufweisen, verwendet. Der Küvettenhalter (Abb. 48(7)) positioniert die Küvette so, dass sich die Mitte des Strahlgangs 10 mm über der Stellfläche des Küvettenhalters befindet. Hierdurch reduziert sich das benötigte Probenvolumen bei Verwendung einer 10 mm x 10 mm Küvette auf etwa 1.0 mL bei einer optischen Weglänge von 10 mm in der Probe. Die Verwendung einer Mikroküvette von 10 mm x 2 mm würde bei gleicher Weglänge das Probenvolumen auf nur 400 µL verringern. Ein weiterer Vorteil der festen Positionierung der Zelle im Laserstrahl ist eine hohe Excitationsintensität, da kein Faserbündel zur Anregung eingesetzt werden muss. Die erhöhte Intensität resultiert in einer höheren Sensitivität der neuen Zelle. Dadurch kann die eingesetzte Konzentration des zu untersuchenden Actinids deutlich verringert werden.

Als letzter Aspekt ist die einfach auszuführende Dekontamination zu erwähnen. Die Probe befindet sich innerhalb des Autoklaven in einem inneren Behältnis. Sollte es zu einem Austreten aus dem inneren Behältnis kommen (beispielsweise durch spontanes Sieden nach Druckverlust), sind alle Flächen im Innenbereich des Autoklaven für eine Reinigung zugänglich. Der wechselbare Probenhalter sowie die Fensterhalter sind leicht und günstig zu ersetzen, falls deren Dekontamination nicht möglich sein sollte.

Eine Fotografie der neuen Hochtemperaturzelle als Teil des Aufbaus für die TRLFS ist in Abbildung 49 gezeigt. Der Laserstrahl wird dabei durch das Fenster (1) eingekoppelt. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgt im Winkel von 90° zum eingehenden Laserstrahl über ein Faserbündel (2), während die Energie des Laserstrahls in Transmission nach Durchgang durch das zweite Fenster mit einem pyroelektrischen Sensor (3) gemessen wird.

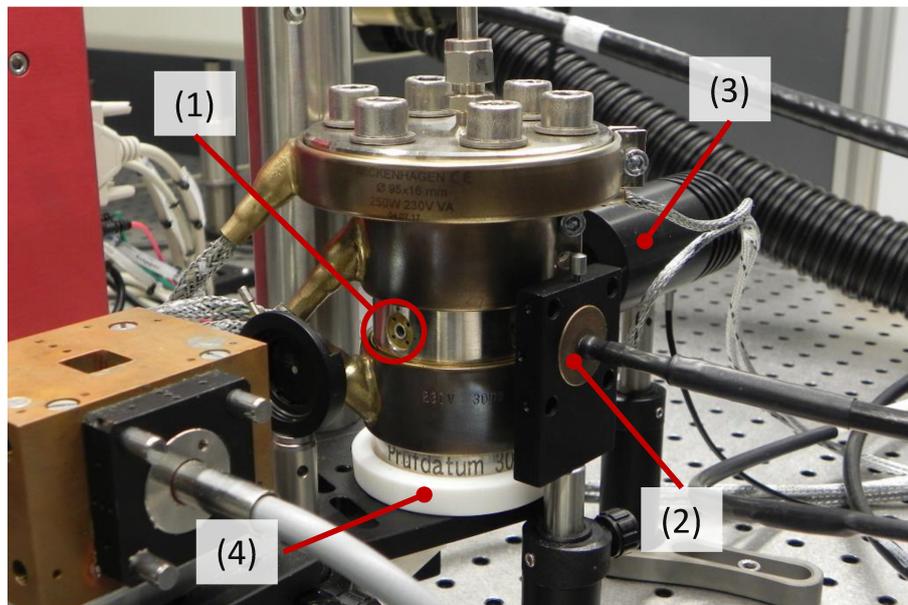


Abbildung 49: Fotografie der neuen Hochtemperaturzelle im Strahlengang des Lasersystem 3. (1) Einkopplung des Laserstrahls durch den Fensterhalter, (2) Detektion des Fluoreszenzlichts mittels eines Faserbündels, (3) Pyroelektrischer Energiesensor, (4) Unterlage aus Teflon.

6.2. Inbetriebnahme der neuen Hochtemperaturzelle

Die Installation der neuen Hochtemperatur-Spektroskopiezelle im Strahlengang des Lasersystems erfolgte auf einem Stativ. Zur thermischen Isolation von Stativ und den damit verbundenen Metallteilen wurde die Zelle auf einer Unterlage aus Teflon platziert (vgl. Abb. 49(4)). Der Heizvorgang über ein Intervall von 25 °C ist in etwa einer Minute beendet, der Heizvorgang von 20 °C auf 200 °C dauert etwa drei Minuten. Das Abkühlen der Spektroskopiezelle von 200 °C verläuft ohne weitere Maßnahmen innerhalb von 180 min auf 30 °C. Bei dieser Temperatur kann die Zelle gehandhabt und entladen werden. Durch aktive Kühlung mittels Kühlakkus kann die Zeit bis zur Entladung der Zelle auf etwa eine Stunde reduziert werden.

Um die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Hochtemperaturzelle mit denen der bestehenden Ti/Pd-Zelle zu vergleichen, wurde die Fluoreszenz von Cm(III) in saurer Lösung als Aquoion sowie bei Komplexbildung mit Sulfat qualitativ untersucht. In Abbildung 50 sind die gemessenen und um Messparameter (Excitationsenergie, Akkumulationen) korrigierten Spektren des Cm(III)-Aquoions in beiden Messzellen (a,b), sowie die entsprechenden Baseline-korrigierten und flächennormierten Spektren (c,d) dargestellt. Positiv festzustellen ist, dass der invariante Untergrund, der bei Messungen in der alten Zelle auftritt und vor der Entfaltung der Spektren

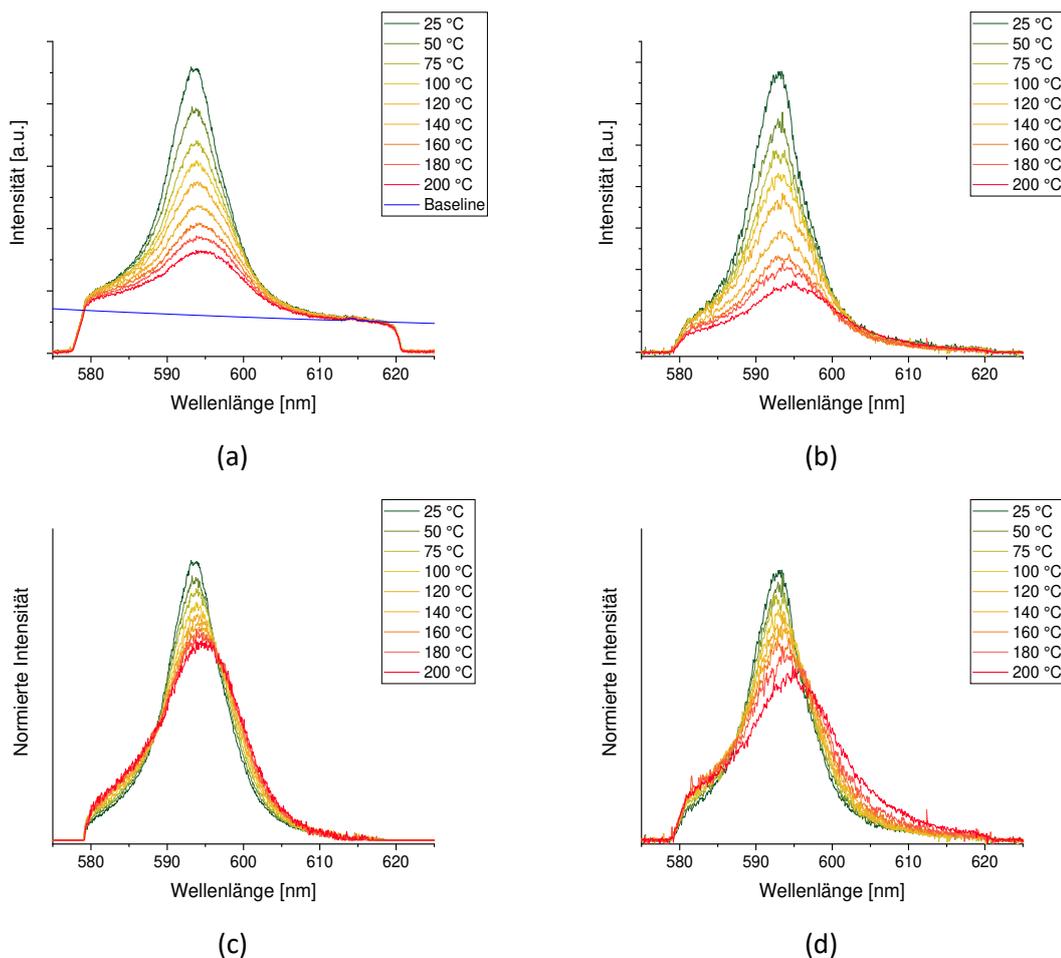


Abbildung 50: Vergleich der Emissionsspektren des Cm(III)-Aquoions als Funktion der Temperatur gemessen in der alten Ti/Pd-Zelle und der neu entwickelten Hochtemperatur-Spektroskopiezelle. (a,c) Ti/Pd-Zelle, $V_{\text{Probe}} = 2.5 \text{ mL}$, $[\text{Cm}] = 10^{-7} \text{ m}$, Excitation und Fluoreszenzdetektion durch Faserbündel. (b,d) $V_{\text{Probe}} = 1.5 \text{ mL}$, $[\text{Cm}] = 10^{-8} \text{ m}$, Excitation durch direkte Lasereinstrahlung, Fluoreszenzdetektion durch Faserbündel. (a,b) Intensität nach Korrektur um Messparameter. (c,d) Normierte Spektren.

abgezogen werden muss, bei Verwendung der neuen Hochtemperaturzelle nicht auftritt. Ein direkter Vergleich der beiden Messsysteme ist schwierig, jedoch ist in der neuen Hochtemperaturzelle die Fluoreszenzausbeute deutlich höher. Obwohl die Konzentration des Cm(III) nur 10^{-8} m beträgt, sind die Spektren qualitativ vergleichbar mit der Fluoreszenz der 10^{-7} m Cm(III)-Lösung in der alten Hochtemperaturzelle (vgl. Abb 50 (c,d)). Das geringere Probenvolumen von 1.5 mL gegenüber 2.5 mL und die bessere Fluoreszenzausbeute resultiert schließlich in einer Reduktion des benötigten Cm(III) auf nur 6% des ursprünglichen Bedarfs.

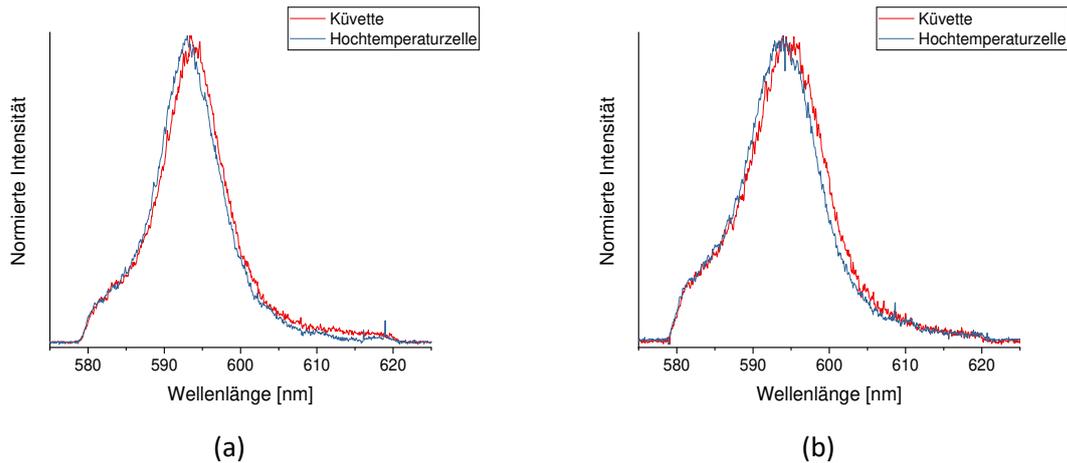


Abbildung 51: Normierte Emissionsspektren von Cm(III) in Acetat-haltiger Lösung gemessen in der neuen Hochtemperaturzelle verglichen mit denen in einer Küvette gemessenen. $[Cm] = 10^{-7} m$, $[OAc^-] = 50 mm$, $l_m = 0.5 m$. (a) 25 °C, (b) 90 °C.

Der Vergleich von Spektren gemessen in der neuen Hochtemperaturzelle mit Spektren, die in einer Küvette ausserhalb der Hochtemperaturzelle gemessen wurden, ist in Abbildung 51 gezeigt. Die Spektren in der neuen Zelle zeigen eine relative Blauverschiebung von 1.5 nm. Diese ist konstant bei Temperaturen von 20 °C bis 90 °C und wird auf die Reflektivität der Innenseite der Hochtemperaturzelle zurückgeführt.

Ein qualitativer Vergleich der Fluoreszenzspektren von Cm(III) in sulfathaltiger Lösung, gemessen in der alten Hochtemperaturzelle^[15] und in der neuen Zelle ist in Abbildung 52 dargestellt. Die Sulfatkonzentration und Ionenstärke beider Lösungen sind ähnlich, jedoch wurde in der früheren Studie (Abb. 52(a)) die zehnfache Konzentration an Cm(III), verglichen mit der Messung in der neuen Hochtemperaturzelle (Abb. 52(b)), eingesetzt. Ähnlich wie im Fall des Aquoions sind trotz der deutlich geringeren Metallkonzentration die normierten Spektren qualitativ weitgehend identisch. Die konstante Blauverschiebung wird auch in diesem System beobachtet, hat aber keinen Einfluss auf die Speziation. Diese Ergebnisse zeigen, dass die neue Hochtemperaturzelle zur Spektroskopie und anschließender thermodynamischer Evaluation wässriger Systeme erfolgreich eingesetzt werden kann.

Im Gegensatz zu der vorherigen Hochtemperaturzelle befindet sich die Probe innerhalb des Edelstahlgehäuses in einem offenen Probengefäß. Dies ist nötig, da mit steigender Temperatur der Druck in der Zelle zunimmt und somit aufgrund des steigenden Dampfdrucks flüssiger Proben im Fall einer geschlossenen Küvette als Probengefäß mit ihrem Bersten zu rechnen ist, da der Druck innerhalb der Küvette stärker steigt als im übrigen Innenvolumen der Hochtemperaturzelle. Im Fall

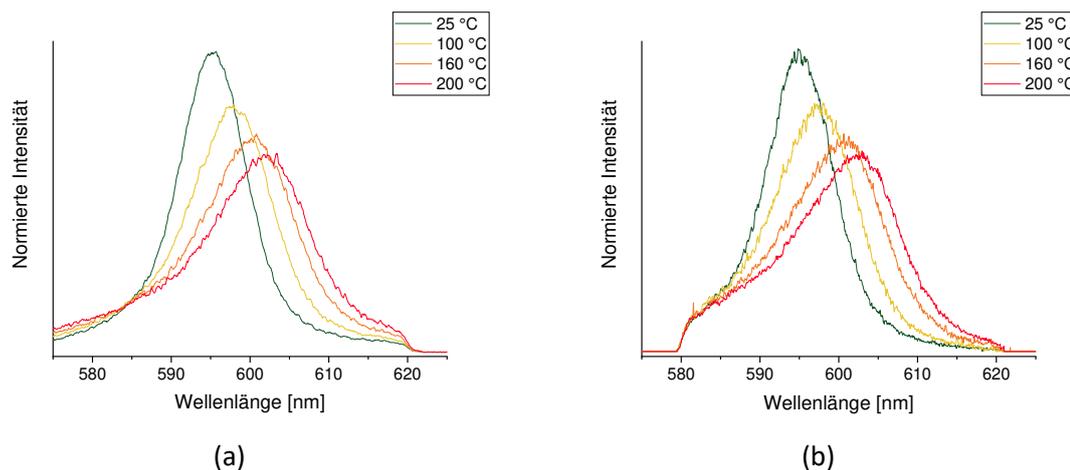


Abbildung 52: Vergleich der normierten Emissionsspektren von Cm(III) in sulfathaltiger Lösung als Funktion der Temperatur. (a) $[Cm] = 10^{-7} m$, $[SO_4^{2-}] = 31 mm$, $l_m = 2.0 m$, Excitation und Fluoreszenzdetektion durch Faserbündel, Ref. [15], (b) $[Cm] = 10^{-8} m$, $[SO_4^{2-}] = 40 mm$, $l_m = 1.0 m$, Excitation durch direkte Lasereinstrahlung, Fluoreszenzdetektion durch Faserbündel, diese Arbeit.

der offenen Probe steht diese jedoch im Kontakt mit einem signifikant größeren Gasvolumen. In wässrigen Proben erfolgt demnach ein Verdunsten von H_2O bei Erhöhung der Temperatur, wobei der Druck in der Zelle entsprechend dem Dampfdruck und dem umgebenden Gasgemisch (feuchte oder trockene Luft, Argon etc.) steigt. Um ein Sieden der wässrigen Phase bei hohen Temperaturen und ein übermäßiges Verdunsten zu vermeiden, wird die Zelle nach Einsetzen der Probe und Verschließen des Behälters mit einem Überdruck von $p_{ini} = 20 bar$ beladen. Abbildung 53 zeigt einen Zusammenhang zwischen Druck und der Evaporation von H_2O mit ansteigender Temperatur als Ergebnis einer Modellrechnung mit PHREEQC bei definierter Lösungs- und Gasphasenzusammensetzung in einem beschränkten Gasvolumen. In der Grafik ist zu sehen, dass der Wassergehalt der Lösung in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration auf minimal 82% der anfänglichen Masse abnimmt, wenn die Temperatur auf 200 °C erhöht wird. Damit ist die Konzentration der Elektrolyte, der Metall- und Ligandkonzentrationen gut zu berechnen und im Rahmen der Ungenauigkeit thermodynamischer Untersuchungen mittels TRLFS keine signifikante Fehlerquelle.

In einer früheren Ausführung der Hochtemperaturzelle ohne separat beheizten Deckel fand eine vollständige Evaporation des Wassers in der Probe statt, wobei die Rekondensation am Deckel erfolgte. Dieser wies bei 200 °C Regeltemperatur laut Messung mit einem externen Thermoelement nur 140 °C auf. Durch den Einsatz eines weiteren Heizelements zum aktiven Beheizen des Deckels

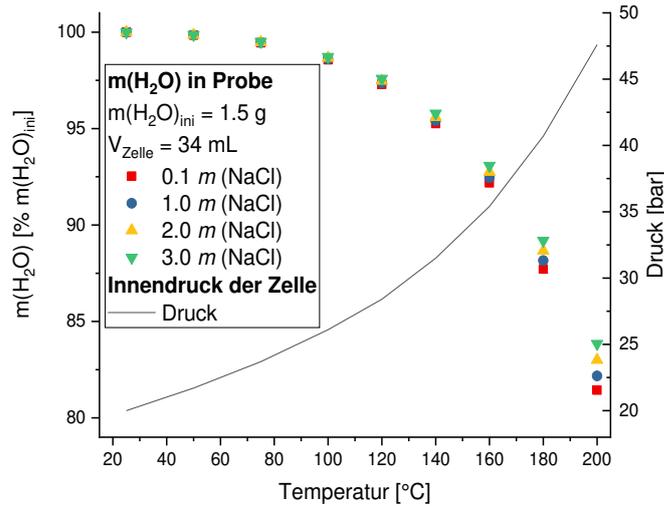


Abbildung 53: Zusammenhang zwischen Druck und Evaporation in der Hochtemperatur-Spektroskopiezelle als Funktion der Temperatur. Linke Ordinate: Gesamtgehalt $m(\text{H}_2\text{O})$ in NaCl-Lösung relativ zur initialen Masse. Rechte Ordinate: Behälterinnendruck bei initialem Überdruck von 20 bar.

konnte eine uniforme Temperatur des Autoklaven erhalten und das Problem vollständig behoben werden. Eine zusätzliche Kondensation trat auch in den Rohrleitungen auf, über die die Zelle mit einem Initialdruck beladen wird. Die Verkürzung der Rohrleitungen und der Einsatz eines Sperrventils konnte auch diesen Effekt unterdrücken.

Das Wiegen der Probe nach Entladen der Zelle bestätigt den Massenverlust von etwa 20% infolge eines Heizzyklus bis zur maximalen Temperatur von 200 °C. Unklar bleibt indes, wann der beobachtete Wasserverlust auftritt. Dieser kann beispielsweise durch Evaporation während der Heizphase erfolgen, wenn die Sättigung der Gasphase mit Wasser bereits mit Erreichen der Zieltemperatur eintritt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass der Verlust vor allem während der Abkühlung durch Kondensation am graduell kühleren Edelstahlkörper bei fortwährendem Verdampfen aus der wärmeren Probe erfolgt. Ein Ansatz zur Aufklärung dieser Fragestellung ist das Vorlegen eines zusätzlichen Wasserreservoirs in der Zelle, um die Atmosphäre nicht quantitativ mit dem Wasser aus der Probe zu sättigen.

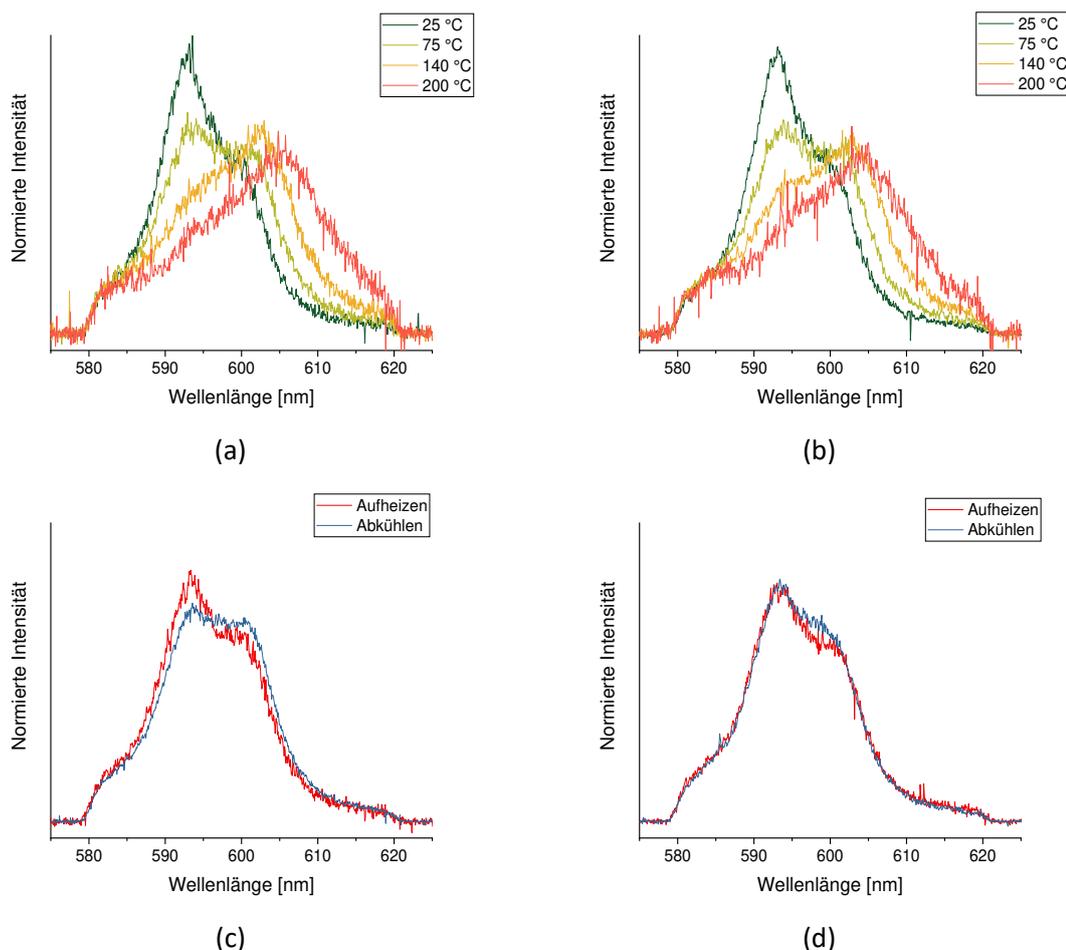


Abbildung 54: Normierte Emissionsspektren von Cm(III) in fluoridhaltiger Lösung, $[F^-]_{\text{tot}} = 0.91 \text{ mm}$, $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl). (a,b) Spektren in Abhängigkeit der Temperatur während der Heizphase. (c,d) Vergleich der Spektren bei $T = 50 \text{ °C}$ während der Heizphase und der Abkühlphase. (a,c) $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{Probe}} = 1.5 \text{ g}$, $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{Zelle}} = 0 \text{ g}$. (b,d) $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{Probe}} = 1.5 \text{ g}$, $m(\text{H}_2\text{O})_{\text{Zelle}} = 4.5 \text{ g}$.

Hierzu zeigt Abbildung 54 Spektren der Komplexbildung von Cm(III) mit Fluorid, wobei bei den in Abbildung 54(a,c) dargestellten Spektren kein Wasser, in Abbildung 54(b,d) 4.5 g H_2O im Zellkörper vorgelegt wurden. Anhand der nur wenig intensiveren Schulter bei 593 nm und dem damit höheren Speziesanteil des Cm(III)-Aquoions in Abbildung 54(b) bei 140 °C kann im Vergleich zu Abbildung 54(a) auf einen marginal geringeren Wasserverlust in der Probe während des Aufheizens geschlossen werden. Die Überprüfung der Reversibilität der Reaktion in Abbildung 54(c,d) bei 50 °C vor und nach dem Heizzyklus zeigt ebenfalls keine deutliche Verschiebung der Emissionsbande zum Cm(III)-Aquoion nach dem Abkühlen, wenn Wasser in der Zelle vorgelegt wurde. Das Einbringen von zusätzlichem Wasser in die Zelle hat somit nur geringe Auswirkungen auf die Fluoreszenzspektren des Cm(III)-Fluoridsystems, die im Rahmen der Ungenauigkeit der Spektrenentfaltung liegen. Da in diesem Fall die Ionenstärke der Lösungen nur $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl) beträgt, tritt auch keine Diffusion von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ in die saline Lösung auf.

Aus diesem Grund ist es für thermodynamische Untersuchungen sinnvoll, den Wasserverlust ausschließlich durch eine Modellrechnung zu berücksichtigen und die Konzentration der Elektrolyten entsprechend zu korrigieren. Dieses Vorgehen liefert sehr konsistente Ergebnisse bei geringer Ungenauigkeit und vermeidet die Einführung weiterer experimenteller Parameter, wie der Masse des zusätzlich vorgelegten H_2O in das System. Die Abweichung der erhaltenen Stabilitätskonstanten im Vergleich zu den unkorrigierten Systemen mit konstanter $m(\text{H}_2\text{O})$ liegen dabei im Rahmen des Fehlers der spektroskopischen Speziation.

Die hier diskutierte Inbetriebnahme der neuen Hochtemperaturzelle zeigt eindrücklich, dass der entwickelte Prototyp für spektroskopische und thermodynamische Untersuchungen erfolgreich eingesetzt werden kann. Hierbei wurden viele Nachteile in der Handhabung und spektroskopischen Anwendung der bisherigen Ti/Pd-Zelle überwunden und ein Zugang zur Untersuchung von Actinidlösungen bei höheren pH-Werten geschaffen. Darüber hinaus wurde die Handhabung der Zelle stark vereinfacht. Als erste quantitative Studie wird die Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid bei Temperaturen bis 200 °C untersucht, was in der Ti/Pd-Zelle bisher nicht möglich war.

6.3. Spektroskopische Untersuchung der Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid bei erhöhten Temperaturen

Die Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid wurde bei Temperaturen von $T = 25\text{ °C}$ bis 200 °C in der neuen Hochtemperatur-Spektroskopiezelle untersucht.

Für diese Untersuchung ist ein $\text{pH} > 3$ notwendig, um F^- als deprotonierten Liganden für die Koordination des Metallions zu erhalten, was in der alten Ti/Pd-Hochtemperaturzelle zu einer quantitativen Sorption bei erhöhten Temperaturen führen würde. Aus diesem Grund wurden bisherige Untersuchungen an diesem System nur in Küvetten bei Temperaturen bis 90 °C durchgeführt.^[35] Die Verwendung der neuen Hochtemperatur-Spektroskopiezelle soll nun eine quantitative Untersuchung mittels TRLFS bei Temperaturen bis 200 °C ermöglichen.

Die Untersuchungen wurden zum einen unter Variation der Fluoridkonzentration und Temperatur bei konstanter Ionenstärke $I_m = 0.1\text{ m}$ in NaCl, zum anderen durch Variation der Ionenstärke und Temperatur bei konstanter Fluoridkonzentration im Prävalenzbereich der Spezies CmF^{2+} durchgeführt.

6.3.1. Fluoreszenzspektren

Die Emissionsspektren von Cm(III) für $[\text{F}]_{\text{tot}} = 2.64\text{ mM}$ bei $T = 25\text{ °C}$ bis 200 °C sind in Abbildung 55 gezeigt. Wie in Abbildung 55(a) dargestellt nimmt die Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur um etwa 80% ab. Dies lässt sich durch die thermische Besetzung höherer, kurzlebiger Energieniveaus erklären (vgl. Kapitel 2.4.2).^[83]

Bei 25 °C ist in dem Emissionsspektrum neben der Bande des Aquoions bei 592.8 nm eine zweite Emissionsbande bei 600.5 nm zu erkennen. Während die Intensität der Emissionsbande des Aquoions mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt, wird das gesamte Spektrum zunehmend rotverschoben bis zu 606.6 nm bei 200 °C. Die sowohl mit steigender Fluoridkonzentration als auch Temperatur auftretende Rotverschiebung resultiert aus der Bildung von Komplexspezies $\text{CmF}_n^{(3-n)+}$.

6.3.2. Peakentfaltung

Die Entfaltung der Einzelkomponentenspektren wurde bei jeder Temperatur durchgeführt, da mit steigender Temperatur eine merkliche bathochrome Verschiebung der Einzelkomponentenspektren auftrat. Für die erste Komplexspezies CmF_2^+ wurde eine Bande erhalten, deren Emissionsmaximum von 600.6 nm bei 25 °C zu 602.3 nm bei 180 °C verschoben ist. Mit steigender Temperatur bildet sich eine stärker werdende Schulter an der hypsochromen Bandenflanke aus, die sich von 596.3 nm bei 75 °C auf 598.3 nm bei 180 °C verschiebt. Die temperaturabhängige Verschiebung der Emissionsbande von CmF_2^+ liegt mit etwa 1.7 nm in der gleichen Größenordnung wie die des Cm(III) -Aquoions. Signifikante Anteile der Emissionsbande von CmF_2^+ wurden erst ab 75 °C festgestellt. Hierbei verschiebt sich das Emissionsmaximum von 603.0 nm bei 75 °C auf 606.5 nm bei 180 °C, wobei bei allen Temperaturen eine Schulter im Bereich von 593.5 nm auftritt. Diese Schulter kann eindeutig dem Spektrum von CmF_2^+ zugeordnet werden und ist nachweislich keine Folge der unvollständigen Subtraktion des Cm(III) -Aquoions. Ab 160 °C nimmt die Intensität der bathochromen Flanke der Emissionsbande zu, was möglicherweise durch kleine

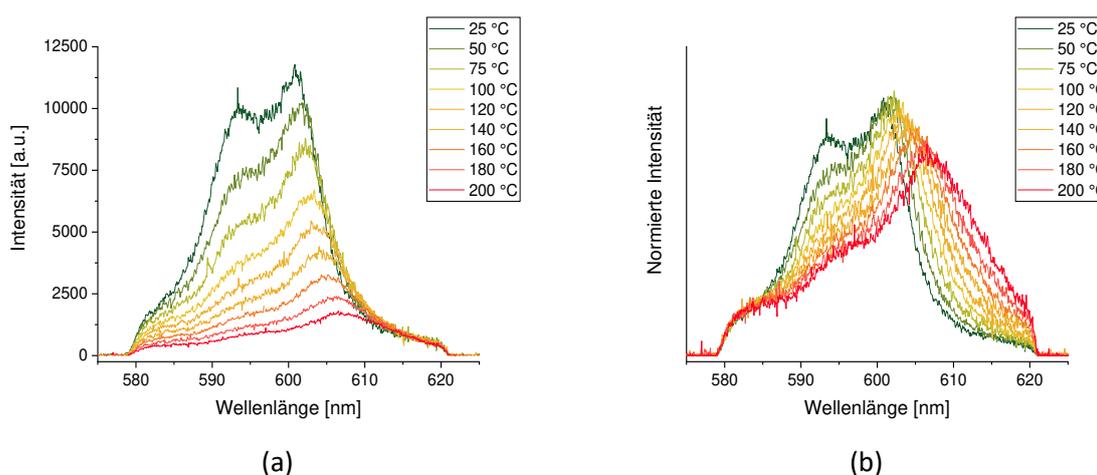


Abbildung 55: Emissionsspektren von Cm(III) in fluorid-haltiger Lösung in Abhängigkeit der Temperatur, $[\text{F}^-]_{\text{tot}} = 2.64 \text{ mm}$, $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl). (a) Absolute Spektren, (b) Flächennormierte Spektren.

Anteile von $\text{CmF}_3(\text{aq})$ bei der höchsten Fluoridkonzentration hervorgerufen wird. Im untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich wurde die Emissionsbande dieser Spezies jedoch nicht entfalten, da ihr Anteil zu gering ist. Exemplarisch sind die Einzelkomponentenspektren für die Cm(III) -Fluoridkomplexe bei 25, 100 und 180 °C in Abbildung 56 dargestellt.

Abbildung 57 zeigt die Entfaltung der Emissionsspektren von Cm(III) von $[\text{F}^-]_{\text{tot}} = 1.33 \text{ mm}$ bei 25 °C und 160 °C mit den verwendeten Einzelkomponentenspektren. Das aus der Subtraktion der Summe der Einzelkomponentenspektren vom experimentellen Spektrum erhaltene Residuum ist in beiden Fällen sehr gering.

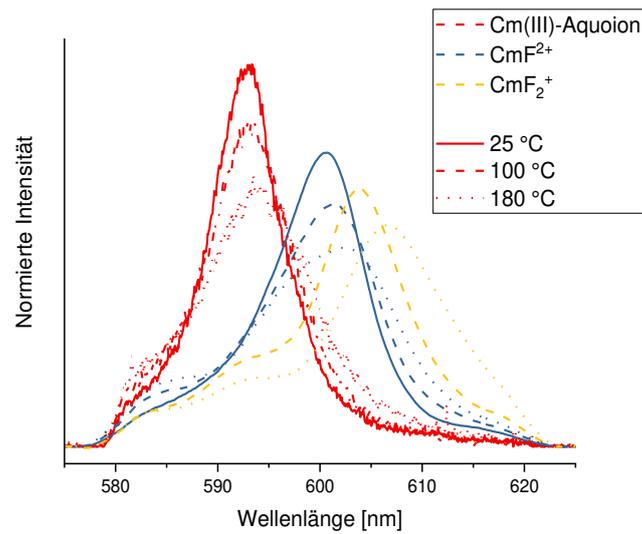


Abbildung 56: Einzelkomponentenspektren des Cm(III) -Fluoridsystems in Abhängigkeit der Temperatur.

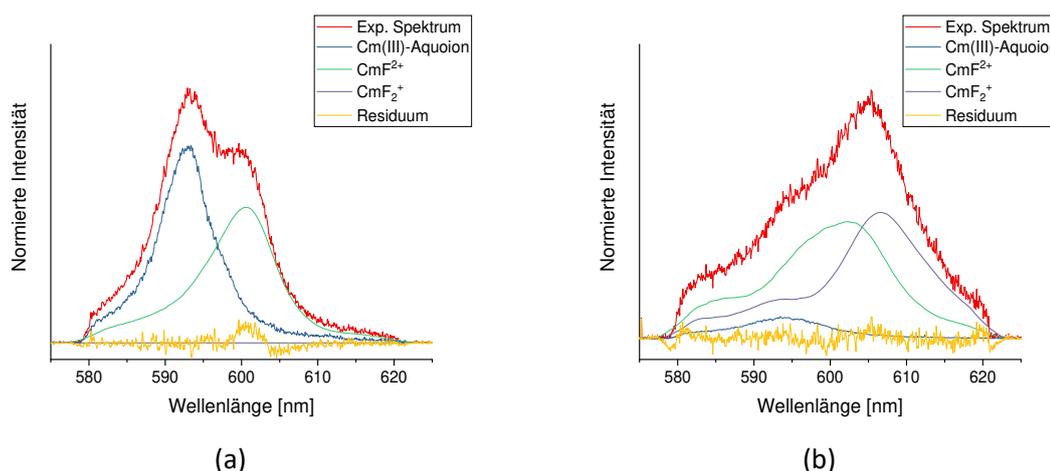


Abbildung 57: Spektrenentfaltung der experimentellen Spektren von Cm(III) mit Fluorid, $[F^-]_{\text{tot}} = 1.33 \text{ mm}$, $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl). (a) $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.3.3. Speziation

Die Speziation der Cm(III)-Fluoridkomplexe wurde aus der Spektrenentfaltung für alle untersuchten Fluoridkonzentrationen und Temperaturen erhalten. Änderungen der absoluten Fluoreszenzintensität bei gegebener Temperatur in Abhängigkeit der Fluoridkonzentration wurden nicht beobachtet, weshalb unterschiedliche Fluoreszenzintensitätsfaktoren der Cm(III)-Fluoridkomplexe für die Ermittlung der Spezieskonzentration nicht berücksichtigt werden müssen.^[35] Aus diesem Grund kann die chemische Speziation direkt aus den relativen Anteilen der Emissionsbanden am Gesamtspektrum erhalten werden. In Abbildung 58 ist die Speziesverteilung bei (a) $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und (c) $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl) gezeigt. Während bei Raumtemperatur im untersuchten Konzentrationsbereich in $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl) der CmF²⁺-Komplex die Speziation für $[F^-] \geq 1.1 \text{ mm}$ dominiert, überwiegt bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ CmF²⁺ bereits ab $[F^-] = 0.18 \text{ mm}$. CmF₂⁺ ist ab $[F^-] = 1.5 \text{ mm}$ die prävalente Komplexspezies. Die Änderung der Speziation in Abhängigkeit der Temperatur belegt einen endothermen Verlauf der Komplexbildungsreaktionen.

Die zugehörigen Steigungsanalysen bestätigen die Zuordnung der Emissionsbanden zu den einzelnen Fluoridkomplexen und weisen eine hervorragende Linearität auf. Im Fall der Speziation bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Steigung von 0.97 für den Komplex CmF²⁺ erhalten, für die Speziation bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ werden Steigungen von 0.96 für CmF²⁺ sowie 1.00 für CmF₂⁺ erhalten.

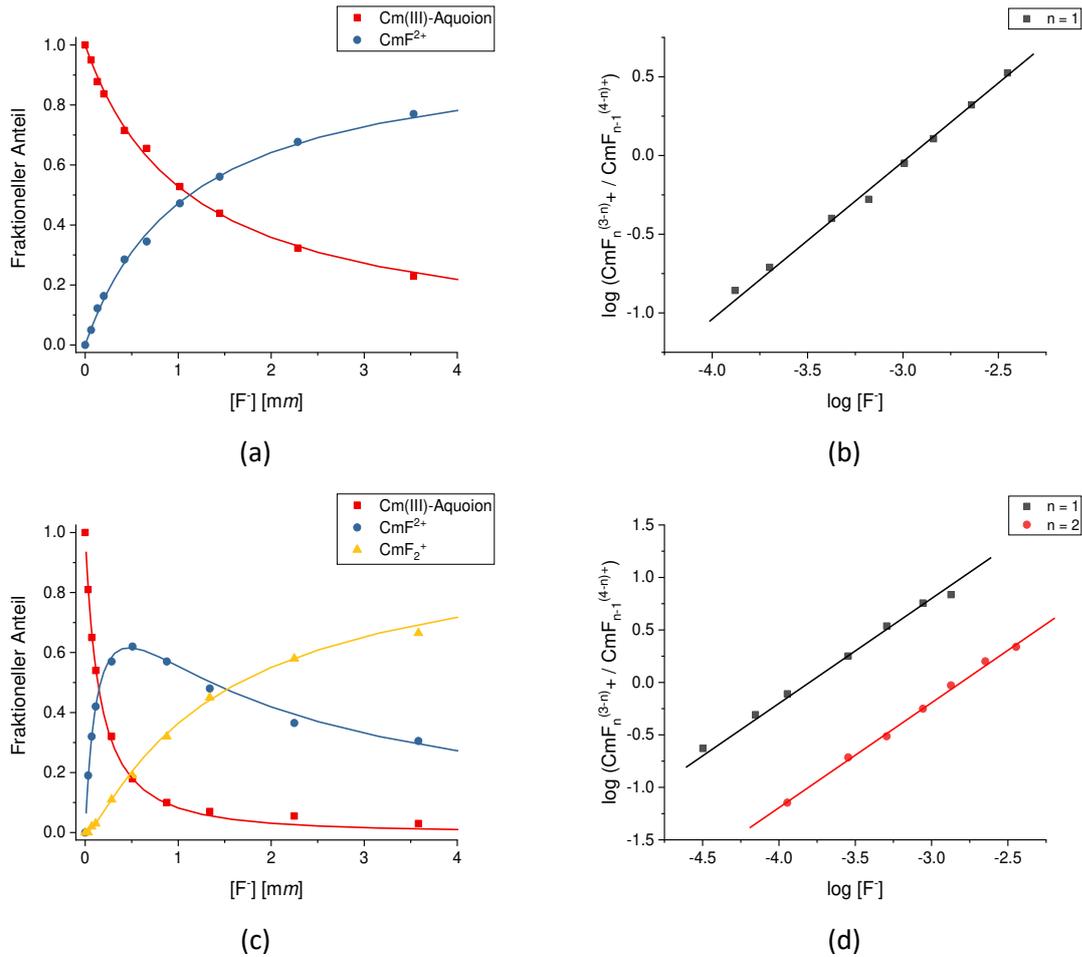


Abbildung 58: Speziation der Cm(III)-Fluoridkomplexierung, $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl). (a) Speziation bei $T = 25 \text{ °C}$, (b) Steigungsanalyse bei $T = 25 \text{ °C}$, (c) Speziation bei $T = 140 \text{ °C}$, (d) Steigungsanalyse bei $T = 140 \text{ °C}$. Durchgezogene Linien zeigen eine Steigung von 1 in (b) und (d).

6.3.4. Thermodynamik

Auch für das Fluoridsystem wurden zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten Datenpunkte mit Speziesanteilen unter 5% und über 95% ausgeschlossen. Die Änderung der Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktanden und die der Ionenstärke wurden entsprechend den berechneten Verdunstungseffekten berücksichtigt. Die Protonierung von Fluorid bestimmt die freie Ligandkonzentration $[F^-]$, die für jede $[F]_{\text{tot}}$ und T berechnet wurde. Die hierzu verwendeten Annahmen, Konstanten und Gleichungen sind im Anhang gegeben. Die konditionalen $\log \beta'_n(T)$ bei $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl) sind bei $T = 25$ bis 200 °C für CmF^{2+} und CmF_2^+ in Tabelle 28 aufgeführt. Die $\log \beta'_1(T)$ steigen im untersuchten Temperaturintervall von 2.95 bei 25 °C auf 4.11 bei 200 °C , während $\log \beta'_2(T)$ von 5.89 bei 75 °C auf 7.17 bei 200 °C zunimmt.

Tabelle 28: Konditionale Stabilitätskonstanten $\log \beta'_{1,2}(T)$ der Komplexbildung von Cm(III) mit Fluorid bei $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl). Aus der Regression wurden Ungenauigkeiten von $\Delta \log \beta'_{1,2}(T) = 0.01 - 0.03$ erhalten.

T [°C]	$\log \beta'_1$	$\log \beta'_2$
25	2.95	-
50	3.04	-
75	3.42	5.89
100	3.55	6.16
120	3.69	6.40
140	3.83	6.65
160	3.95	6.89
180	4.03	7.06
200	4.11	7.17

Die Temperaturabhängigkeit der $\log \beta'_n(T)$ wurde mittels der van't Hoff-Regression angepasst, um die konditionalen thermodynamischen Funktionen beider Komplexbildungsreaktionen zu ermitteln (s. Abbildung 59). Die Regressionsgeraden zeigen einen linearen Verlauf, was auf eine im Rahmen des betrachteten Temperaturintervalls konstante Reaktionsenthalpie $\Delta_R H'_m$ hinweist. Die ermittelten Werte für $\Delta_R H'_m$ und $\Delta_R S'_m$ sind in Tabelle 29 gegeben. Beide Reaktionen sind endotherm und gehen mit einem Entropiegewinn einher, wie es für die Koordination eines monoatomaren Liganden an Cm(III) unter Freisetzung eines Wassermoleküls zu erwarten ist.

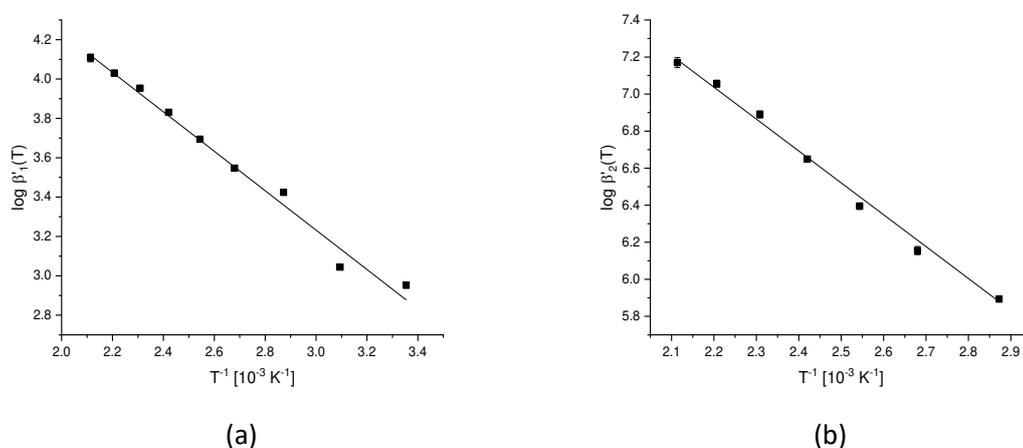


Abbildung 59: Anpassung der konditionalen Stabilitätskonstanten $\log \beta'_n(T)$ gegen T^{-1} mittels van't Hoff-Regression. (a) $n = 1$, (b) $n = 2$.

Tabelle 29: Konditionale molare Reaktionsenthalpie und -entropie der Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid bei $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl).

	$\Delta_R H'_m$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S'_m$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
$\text{Cm}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CmF}^{2+}$	19.18 ± 1.26	119.4 ± 3.7
$\text{Cm}^{3+} + 2 \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CmF}_2^+$	32.96 ± 3.73	207 ± 9.7

Im zweiten Teil der Studie wurden konditionale Stabilitätskonstanten im Prävalenzbereich von CmF^{2+} bei $[\text{F}]_{\text{tot}} = 0.75 \text{ mm}$ und $I_m = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5$ und 2.5 m (NaClO_4) ermittelt. Die $\log \beta'_1(T)$ für $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaClO_4) stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den in Tabelle 28 aufgeführten Werten für $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl) und weichen um maximal 0.07 voneinander ab. Da in der Untersuchung in NaClO_4 der ermittelte Wert $\log \beta'_1(T)$ nur auf einem einzelnen Wertepaar basiert, liegt die durch Fehlerfortpflanzung berechnete Ungenauigkeit im Bereich von 0.25. Die für die genannten Ionenstärken erhaltenen $\log \beta'_1(T)$ wurden mittels *specific ion-interaction theory* auf den Referenzzustand extrapoliert. Die Regressionen für die Bestimmung von $\log \beta^\circ_1(T)$ sind für alle untersuchten Temperaturen mit den resultierenden $\Delta\varepsilon_1(T)$ in Abbildung 60 gezeigt. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

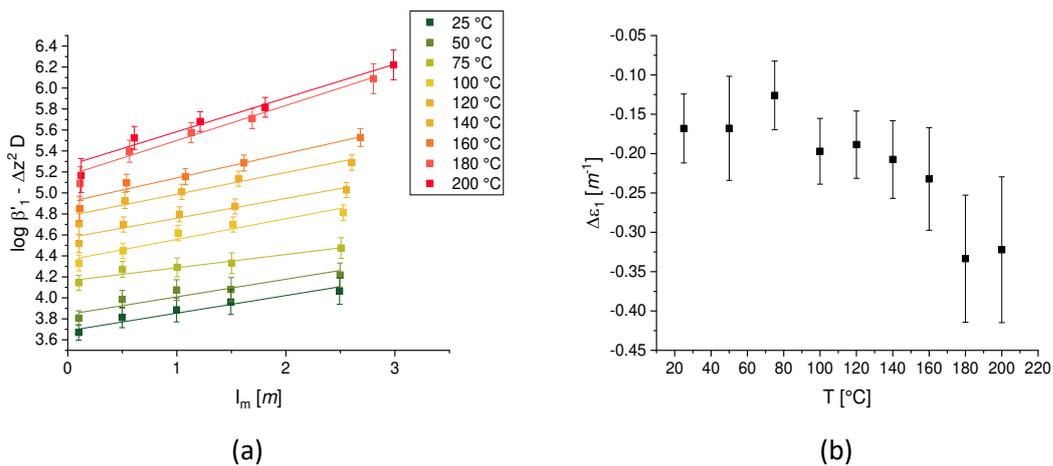


Abbildung 60: Extrapolation der konditionalen Stabilitätskonstanten mittels SIT. (a) SIT-Regression im Temperaturbereich von 25 bis 200 °C, (b) Temperaturabhängigkeit von $\Delta\varepsilon_1(T)$.

Tabelle 30: Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_1^\circ(T)$ und Interaktionskoeffizienten $\Delta\varepsilon_1(T)$ der Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid. Angegebene Ungenauigkeiten entstammen der SIT-Regression.

T [°C]	$\log \beta_1^\circ$	$\Delta\varepsilon_1(T)$ [m^{-1}]
25	3.69 ± 0.05	-0.17 ± 0.04
50	3.84 ± 0.08	-0.17 ± 0.07
75	4.16 ± 0.05	-0.13 ± 0.04
100	4.36 ± 0.06	-0.20 ± 0.04
120	4.57 ± 0.06	-0.19 ± 0.04
140	4.78 ± 0.08	-0.21 ± 0.05
160	4.91 ± 0.10	-0.23 ± 0.07
180	5.17 ± 0.12	-0.33 ± 0.08
200	5.26 ± 0.15	-0.32 ± 0.09

Die aus der Steigung der SIT-Regression ermittelten $\Delta\varepsilon_1(T)$ nehmen mit steigender Temperatur leicht ab, zeigen allerdings innerhalb der Ungenauigkeit keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit und können im Rahmen des vorliegenden Datensatzes als konstant angenommen werden. Der Wert für $\Delta\varepsilon_1(25\text{ °C})$ entspricht mit -0.17 ± 0.04 dem in der NEA-TDB empfohlenen Wert von -0.12 ± 0.10 .

Die Werte von $\log \beta_1^\circ(T)$ steigen mit steigender Temperatur von 3.69 bei 25 °C auf 5.26 bei 200 °C. Im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit stimmen die erhaltenen Werte im Rahmen des Fehlers gut mit den $\log \beta_1^\circ(T)$ und $\Delta\varepsilon_1(T)$ von Skerencak et al. im Temperaturbereich bis 100 °C überein, wobei in letzterer Arbeit insgesamt ein stärkerer Anstieg der Stabilitätskonstante mit der Temperatur festgestellt wurde.^[35] Die in dieser Arbeit erhaltene Stabilitätskonstante bei Raumtemperatur ist gegenüber dem von der Thermochimie TDB und NEA-TDB empfohlenen Wert für Am(III) und Cm(III) von 3.40 ± 0.30 leicht erhöht, stimmt jedoch im Rahmen des Fehlers mit den Literaturwerten überein. Eine Übersicht von Literaturdaten ist in Tabelle 31 gegeben.

Die Berechnung der thermodynamischen Funktionen erfolgt mittels van't Hoff-Regression, dargestellt in Abbildung 61. Die erhaltene Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_m^\circ = 23.23 \pm 1.32\text{ kJ mol}^{-1}$ und Standardreaktionsentropie $\Delta_R S_m^\circ = 147.1 \pm 3.7\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Der aus der van't Hoff-Regression berechnete Wert von $\log \beta_1^\circ(25\text{ °C}) = 3.61 \pm 0.15$ ist nur um 0.08 logarithmische Einheiten kleiner als der experimentelle Wert und stimmt hervorragend

mit dem von Skerencak et al. erhaltenen Wert überein.^[35] Im Falle von Eu(III) wurde in einer jüngeren Studie von Luo et al. der vergleichsweise hohe Wert von $\log \beta_1(25\text{ °C}) = 4.33 \pm 0.05$ für EuF^{2+} erhalten.^[140] Ein Review zu anorganischen Verbindungen von Europium von Rard empfiehlt hingegen den Wert 3.34 ± 0.07 , wobei dieser nicht durch Anwendung der SIT aus konditionalen Konstanten erhalten wurde.^[107] Unabhängig davon stimmen die in dieser Arbeit ermittelten thermodynamischen Funktionen für CmF^{2+} auch sehr gut mit den Literaturdaten für Eu(III) überein.

Tabelle 31: Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_1(T)$ und Ioneninteraktionsparameter $\Delta \epsilon_1(T)$, sowie molale Standardreaktionsenthalpie und -entropie der Komplexbildung von Cm(III) mit Fluorid im Vergleich mit Literaturwerten.

$\text{M}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{MF}^{2+}$ T = 25 °C	$\log \beta_1$	$\Delta \epsilon_1$ [m^{-1}]	$\Delta_R H_m^\circ$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta_R S_m^\circ$ [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]	Ref.
Cm	3.61 ± 0.15	-0.17 ± 0.04	23.23 ± 1.32	147.1 ± 3.7	<i>diese Arbeit</i>
Cm	3.61 ± 0.07	-0.13 ± 0.01	12.09 ± 2.15	109.5 ± 6.6	[35]
Cm	3.44 ± 0.05	-	-	-	[141]
Am/Cm	3.40 ± 0.30	-0.12 ± 0.10	-	-	[25]
Cm	3.40 ± 0.30	-	25.61 ± 5.72	151.0 ± 18.3	[38]
Am	3.40 ± 0.30	-	27.13 ± 4.65	156.1 ± 14.5	[38]
Eu	4.33 ± 0.03	-	24.96 ± 6.00	166.6 ± 20.1	[38]
Eu	4.33 ± 0.05	-	-	-	[140]
Eu	3.34 ± 0.07	-	-	-	[107]

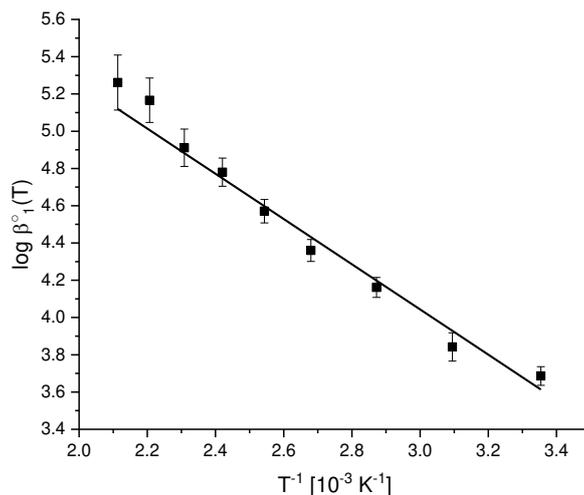


Abbildung 61: Anpassung der konditionalen Stabilitätskonstanten $\log \beta_1^o(T)$ der Bildung von CmF^{2+} gegen T^{-1} mittels Van't Hoff-Regression.

Die erfolgreiche Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) mit Fluorid bis 200 °C demonstriert die hervorragende Eignung der neuen Hochtemperaturzelle für laserfluoreszenzspektroskopische Anwendungen. Die Zelle erfüllt alle Kriterien, die zu Anfang des Kapitels aufgeführt wurden. Eine qualitative Reproduktion von bekannten Emissionsspektren der Cm(III)-Aquo- und -Sulfatkomplexe beweist die allgemeine Funktionstüchtigkeit. Der größte Vorteil des neu entwickelten Systems ist die Anwendbarkeit in einem erweiterten pH-Bereich, wie anhand der Komplexbildung von Cm(III) mit Fluorid gezeigt wurde. Dies bietet einen Zugang zur Evaluation einer Vielzahl aquatischer Ligandsysteme, die bisher bei Temperaturen von bis zu 200 °C nicht zugänglich waren.

7. Zusammenfassung

Im Kontext der Endlagerung von nuklearen Abfällen in tiefen geologischen Formationen ist die Geochemie eingelagerter Radionuklide von entscheidender Bedeutung für die Langzeitsicherheit eines Endlagers. Im Störfall eines Wassereintruchs in das Lager entstehen wässrige Lösungen, die je nach Wirtsgestein sehr hohe Salzkonzentrationen aufweisen können. Aufgrund der Zerfallswärme der radioaktiven Abfälle liegen im Nahfeld des Endlagers erhöhte Temperaturen vor. Um ein umfassendes thermodynamisches Modell zur Beschreibung der Geochemie der Actiniden unter Endlagerbedingungen zu entwickeln, müssen die wesentlichen geochemischen Prozesse identifiziert und quantifiziert werden. Dabei sind thermodynamische Daten bei erhöhten Temperaturen eine wesentliche Voraussetzung.

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Untersuchung der Thermodynamik der Komplexbildung von Cm(III) mit anorganischen Liganden bei erhöhten Temperaturen mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie. Als Ligandsysteme wurden sowohl Chlorid und Fluorid, die insbesondere bei der Endlagerung im Steinsalz eine wesentliche Rolle spielen, im Temperaturbereich von 25 bis 200 °C, als auch die Hydrolysereaktion bei 25 bis 80 °C betrachtet. Als Vergleichsstudie zur Hydrolyse von Cm(III) wurde die Löslichkeit des chemischen Analogon Eu(III) bei 25 °C untersucht. Zusätzlich wurden die spektroskopischen Eigenschaften des Cm(III) mit weiteren schwach wechselwirkenden Liganden wie Bromid (25 bis 200 °C) und Thiocyanat (25 und 90 °C) untersucht, die ähnlich dem Cm(III)-Chloridsystem Doppelbanden in ihren Fluoreszenzspektren aufweisen. Weiterer Kernaspekt der Arbeit ist die Weiterentwicklung der Instrumentierung zur Bestimmung von thermodynamischen Daten bei erhöhten Temperaturen, im Zuge derer eine neue Hochtemperaturzelle mit verbesserten Eigenschaften entwickelt und angefertigt wurde.

Die Fluoreszenzemission von Cm(III) in Chlorid-, Bromid- und Thiocyanat-haltigen Lösungen zeigt eine bathochrome Verschiebung mit steigender Temperatur und steigender Ligandkonzentration. Aufgrund der schwachen Komplexbildung dieser Liganden wurden LiCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂, LiBr und NaSCN in sehr hohen Ligandkonzentrationen bis hin zur Sättigung der Lösung eingesetzt. Hierbei weisen das Cm(III)-Chlorid- und -Bromid-Spektren eine sehr ähnliche Bandenstruktur auf, die übereinstimmend den Komplexen CmCl_n³⁻ⁿ⁺ und CmBr_n³⁻ⁿ⁺ (n = 1 – 4) zugewiesen werden konnten. Das Cm(III)-Chlorid-System wurde im Zuge der Studie quantitativ beschrieben. Die Standardstabilitätskonstante log β₂(T) steigt mit steigender Temperatur von log β₂(75 °C, LiCl) = 0.14 ± 0.08 auf log β₂(200 °C, LiCl) = 2.66 ± 0.08 an. Auch die Stabilitätskonstante der Komplexspezies CmCl₃, die für 180 und 200 °C ermittelt wurde, nimmt in dem vergleichbar kleinen Temperaturintervall von 20 K mit log β₃(180 °C, LiCl) = 1.72 ± 0.05 auf log β₃(200 °C, LiCl) = 2.31 ±

0.14 stark zu. Für alle Elektrolyten wurde durch Anpassung der Daten mittels der van't Hoff-Gleichung für Raumtemperaturbedingungen ein mittlerer $\log \beta_2$ von $\log \beta_2(25\text{ °C}) = -1.16 \pm 0.08$ bestimmt. Dabei wurden auch die Reaktionsenthalpie und -entropie bestimmt, deren Werte $\Delta_R H_m^\circ = 60.5 \pm 1.5\text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_R S_m^\circ(T) = 180.7 \pm 3.9\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ betragen. Das Cm(III)-Bromid-System konnte aufgrund der stark überlappenden Emissionbanden des Cm(III)-Aquoions und der CmBr^{2+} - und CmBr_2^+ -Spezies nicht quantifiziert werden und wurde nur qualitativ beschrieben. Für das Cm(III)-Thiocyanatsystem wurde eine Stabilitätskonstante von $\log \beta_1(25\text{ °C}) = 0.19 \pm 0.02$ bestimmt.

Die Untersuchungen des Cm(III)-Bromid- und Cm(III)-Thiocyanat-Systems wurden vor allem im Hinblick auf eine bei Chlorid beobachtete Doppelbandencharakteristik der Emissionsspektren durchgeführt. Für die Komplexe CmCl_2^+ , CmCl_3 , CmCl_4^- wurden jeweils zwei Emissionsbanden beobachtet, die aufgrund ihrer relativen Verschiebung und der Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse nicht als *hot-bands* interpretiert werden konnten. Diese Struktur tritt auch bei den Emissionsbanden von CmBr_2^+ und $\text{Cm}(\text{SCN})_2^+$ auf und ist auf das Auftreten zweier im Gleichgewicht vorliegender Hydratationsisomere $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_6\text{X}_2^+$ und $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_7\text{X}_2^+$ zurückzuführen.

Die Untersuchung der Hydrolyse trivalenter Actiniden wurde anhand von TRLFS-Studien an Cm(III) sowie einer Löslichkeitsstudie an Eu(III) durchgeführt. In Vorbereitung der Cm(III)-Hydrolyse-Experimente wurden 6 mg Cm(III) aus verschiedenen Abfällen mittels nasschemischer Methoden gewonnen. Dabei wurden die Abfälle in Lösung gebracht und das Cm(III) mittels Ionenaustauschchromatographie von der Probenmatrix abgetrennt. Das Cm(III) wurde anschließend als Hydroxid gefällt und mittels kaustischer Thermosynthese zu $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ umgesetzt. Die Festphase wurde erfolgreich mittels EXAFS, XRD und TRLFS charakterisiert. Die Untersuchung der Hydrolysereaktion von Cm(III) wurde als gekoppelte Studie aus klassischer Löslichkeitsuntersuchung aus untersättigter Lösung und aquatischer Speziation mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie konzipiert. Hierbei sollte die Probelösung mit zugehörigem kristallinen Bodenkörper unter alkalischen Bedingungen in einer Küvette vorgelegt werden. Während die kristalline Festphase nur eine geringe Fluoreszenz aufweist, zeigt das intermediär auftretende $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ jedoch eine deutlich höhere Fluoreszenz, sodass bei Lösungsbedingungen über pH_m 8.8 die Fluoreszenzspektren der suspendierten amorphen Phase die der Hydrolysespezies in Lösung überlagern. Daher wurde eine weitere TRLFS-Studie der Cm(III)-Hydrolyse in Abwesenheit makroskopischer Mengen einer Festphase durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen zwei fluoreszierende Hydrolysespezies in 0.1 m NaCl Lösung, $\text{Cm}(\text{OH})_3^{2+}$ und $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$. Für diese Spezies wurden konditionale Stabilitätskonstanten von $\log \beta'_1 = 4.66 \pm 0.06$ und $\log \beta'_2 = 10.69 \pm 0.02$ bestimmt und mithilfe der SIT und der in der NEA-TDB angegebenen Interaktionskoeffizienten die Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_1 = 5.07 \pm 0.06$ und

$\log \beta_2 = 11.32 \pm 0.03$ erhalten. Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Cm(III)-Hydrolyse zeigt eine geringe bathochrome Verschiebung der Emissionsspektren mit steigender Temperatur von 25 bis 80 °C, was einer Erhöhung der Stabilitätskonstante um 1.5 Größenordnungen in diesem Temperaturbereich entspricht. Dies ist vergleichbar mit der Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse hexavalenter Actiniden, die eine ähnliche effektive Ladung aufweisen wie Cm(III). Um die Bildung der vierten Hydrolysespezies $\text{Cm}(\text{OH})_4^-$ zu untersuchen, wurden TRLFS-Experimente bei sehr hohen Ionenstärken und pH-Werten durchgeführt. Selbst bei pH_m 14 und $I_m = 5.0 \text{ m}$ wurde keine Fluoreszenz im Temperaturbereich bis 80 °C detektiert, was zeigt, dass der Komplex maximal in Konzentrationen unterhalb des Detektionslimits der TRLFS (10^{-11} m) auftritt.

Für die Untersuchung der Hydrolyse von Eu(III) in einer Löslichkeitsstudie wurde zunächst $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{cr})$ synthetisiert und mittels XRD und SEM charakterisiert. Die ermittelte Löslichkeitskonstante des $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ entspricht mit $\log *K_{s0}^\circ = 17.6 \pm 0.1$ der der Literatur. Aufgrund der Datenlage konnten keine konkreten Werte für $\log * \beta_{1,2}^\circ$ berechnet werden, weshalb eine Abschätzung der Parameter anhand einer Residuenanalyse durchgeführt wurde. Hierbei wurden maximale Werte von $\log * \beta_1^\circ < -8.7$ und $\log * \beta_2^\circ < -17.5$ abgeschätzt. Eine gute Anpassung der experimentellen Daten wurde mit der o.g. Löslichkeitskonstante $\log *K_{s0}^\circ = 17.6 \pm 0.1$, sowie den Hydrolysekonstanten $\log * \beta_1^\circ = -8.9 \pm 0.7$, $\log * \beta_2^\circ = -17.8 \pm 0.5$, $\log * \beta_3^\circ = -27.5 \pm 0.1$ und $\log * \beta_4^\circ = -42.5 \pm 0.3$ erhalten.

Diese Werte liegen um eine bzw. zwei Größenordnungen unter den in der Literatur beschriebenen Stabilitätskonstanten. Die Ergebnisse der TRLFS-Studie der Hydrolyse von Cm(III), sowie der Löslichkeitsstudie von Eu(III) liefern geringere Hydrolysekonstanten im Vergleich zu Literaturdaten, insbesondere für die Bildung des $\text{M}(\text{OH})_n^{2+}$ -Komplexes. Sie zeigen insgesamt eine weniger starke Hydrolysereaktion, als für die Spezies $\text{M}(\text{OH})_n^{3-n+}$ ($n = 1, 2, 4$) dokumentiert ist. Zur zuverlässigen Quantifizierung der Hydrolyse von Eu(III) sind dennoch weitere Untersuchungen notwendig, die vor allem den Prävalenzbereich der ersten und zweiten Hydrolysespezies im Intervall von pH_m 9 – 11 genauer betrachten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Hochtemperatur-Spektroskopiezelle entwickelt. In der bisher verwendeten Ti/Pd-Zelle konnte konstruktionsbedingt nur eine bergrenzte Auswahl an Ligandsystemen untersucht werden, da aufgrund der starken Sorption des Cm(III) am Zellkörper für die Messungen stark saure Bedingungen erforderlich waren. Die Spektroskopiezelle wurde nach der Fertigung erfolgreich auf ihre Funktionsfähigkeit im Temperaturbereich bis 200 °C überprüft. Dabei wurde erstmals eine spektroskopische Untersuchung des Cm(III)-Fluorid-Systems im Temperaturbereich von 25 bis 200 °C durchgeführt. Mit steigender Temperatur und

Ligandkonzentration tritt eine bathochrome Verschiebung der Emissionsspektren auf, die aus der Bildung der Cm(III)-Fluoridspezies CmF^{2+} und CmF_2^+ resultiert. Dabei liegt CmF_2^+ erst ab Temperaturen über 75°C in Speziesanteilen über 5% vor. Für die Komplexe wurden für $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl) konditionale Stabilitätskonstanten für den Temperaturbereich von 25 bis 200 °C ermittelt, die von $\log \beta'_1(25 \text{ °C}) = 2.95 \pm 0.01$ bis $\log \beta'_1(200 \text{ °C}) = 4.11 \pm 0.02$ um 1.1 Größenordnungen zunehmen, sowie für CmF_2^+ $\log \beta'_2(75 \text{ °C}) = 5.89 \pm 0.01$ bis $\log \beta'_2(200 \text{ °C}) = 7.17 \pm 0.03$ um 2.3 Größenordnungen. Die Extrapolation auf den Referenzzustand ergibt für $\log \beta^{\circ}_1(25 \text{ °C}) = 3.69 \pm 0.05$ bis $\log \beta^{\circ}_1(200 \text{ °C}) = 5.26 \pm 0.15$ eine Zunahme von etwa 1.6 Größenordnungen. Die Anpassung der temperaturabhängigen Konstanten mittels van't Hoff-Gleichung resultiert in den thermodynamischen Funktionen $\log \beta^{\circ}_1(25 \text{ °C}) = 3.61 \pm 0.15$, $\Delta_R H^{\circ}_m = 23.23 \pm 1.32 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_R S^{\circ}_m = 147.1 \pm 3.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die erfolgreiche Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) mit Fluorid bis 200 °C demonstriert die hervorragende Eignung der neuen Hochtemperaturzelle für laserfluoreszenzspektroskopische Anwendungen bei erhöhten Temperaturen. Der zukünftige Einsatz der Zelle in der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES, EXAFS) durch Verwendung von Diamantfenstern bietet darüberhinaus Zugang zu strukturchemischen Analysemethoden an Actiniden in wässrigen Medien bei Temperaturen über 25 °C.

8. Literaturverzeichnis

- [1] E. R. Cohen, T. Cvitas, J. G. Frey, B. Holmstrom, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, A. J. Thor, "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry", *IUPAC Green Book*, 3 ed., IUPAC and RSC Publishing, Cambridge, **2008**.
- [2] I. A. E. Agency, *Vol. 2018*, International Atomic Energy Agency, **2018**.
- [3] I. A. E. Agency, *Nuclear Power Reactors in the World*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2017**.
- [4] K. Gompper, A. Geist, H. Geckeis, *Nachrichten aus der Chemie* **2010**, *58*, 1015-1019.
- [5] H. Geckeis, K.-J. Röhlig, K. Mengel, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46*, 282-293.
- [6] K.-J. Röhlig, H. Geckeis, K. Mengel, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46*, 140-149.
- [7] K. Mengel, K.-J. Röhlig, H. Geckeis, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46*, 208-217.
- [8] J.-I. Kim, *MRS Proceedings* **2011**, 294.
- [9] I. Müller-Lyda, in *Eigenschaften von Salzgrus als Versatzmaterial im Wirtsgestein Salz*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, **1999**.
- [10] H. Röthemeyer, E. Viehl, *Physik in unserer Zeit* **1989**, *20*, 116-124.
- [11] C. Bube, V. Metz, E. Bohnert, K. Garbev, D. Schild, B. Kienzler, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **2013**, *64*, 87-94.
- [12] W. Bollingerfehr, D. Buhmann, W. Filbert, J. Mönig, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, **2014**.
- [13] P. Lindqvist-Reis, R. Klenze, G. Schubert, T. Fanghänel, *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109*, 3077-3083.
- [14] A. Skerencak, P. J. Panak, W. Hauser, V. Neck, R. Klenze, P. Lindqvist-Reis, T. Fanghänel, *Radiochimica Acta* **2009**, 97.
- [15] A. Skerencak, P. J. Panak, T. Fanghänel, *Dalton Trans* **2013**, 42.
- [16] A. Skerencak-Frech, D. R. Fröhlich, J. Rothe, K. Dardenne, P. J. Panak, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 1062.
- [17] S. Cotton, *Lanthanide and actinide chemistry*, Wiley, Hoboken, NJ, **2006**.
- [18] G. Liu, J. V. Beitz, in *Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3 ed. (Eds.: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger), Springer Netherlands, **2006**.
- [19] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. ed. ed., De Gruyter, Berlin, Boston, **2008**.
- [20] Y. M. Kiselev, M. V. Nikonov, V. D. Dolzhenko, A. Y. Ermilov, I. G. Tananaev, B. F. Myasoedov, *Radiochimica Acta* **2014**, *102*, 227-237.
- [21] N. M. Edelstein, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *223*, 197-203.
- [22] G. R. Choppin, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *223*, 174-179.

- [23] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751-767.
- [24] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [25] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand, *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, **2003**.
- [26] W. R. Wadt, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 6053-6057.
- [27] G. R. Choppin, L. Rao, *Radiochimica Acta* **1984**, *37*, 143-146.
- [28] C. Adam, P. Kaden, B. B. Beele, U. Mullich, S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Dalton Trans* **2013**, *42*, 14068-14074.
- [29] T. Kimura, G. R. Choppin, *Journal of Alloys and Compounds* **1994**, *213-214*, 313-317.
- [30] I. Grenthe, L. Nelander, I. Wadsö, H. Halvarson, L. Nilsson, *Acta Chemica Scandinavica* **1964**, *18*, 283-292.
- [31] S. Deberdt, S. Castet, J.-L. Dandurand, J.-C. Harrichoury, I. Louiset, *Chemical Geology* **1998**, *151*, 349-372.
- [32] M. Yeh, T. Riedener, K. L. Bray, S. B. Clark, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, *303-304*, 37-41.
- [33] T. Kimura, R. Nagaishi, M. Arisaka, T. Ozaki, Z. Yoshida, *Radiochimica Acta* **2002**, *90*, 715-719.
- [34] L. Rao, G. Tian, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 964-970.
- [35] A. Skerencak, P. J. Panak, V. Neck, M. Trumm, B. Schimmelpfennig, P. Lindqvist-Reis, R. Klenze, T. Fanghänel, *The journal of physical chemistry. B* **2010**, *114*, 15626-15634.
- [36] I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung Cregu, H. Wanner, *Chemical Thermodynamics of Uranium*, North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, **1992**.
- [37] G. T. Hefter, R. P. T. Tomkins, John Wiley & Sons, Ltd, **2004**.
- [38] E. Giffaut, M. Grivé, P. Blanc, P. Vieillard, E. Colàs, H. Gailhanou, S. Gaboreau, N. Marty, B. Madé, L. Duro, *Applied Geochemistry* **2014**, *49*, 225-236.
- [39] A. R. Felmy, D. Rai, J. A. Schramke, J. L. Ryan, *Radiochimica Acta* **1989**, *48*.
- [40] K. A. Kraus, J. R. Dam, in *The Transuranium Elements* (Eds.: G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. M. Manning), McGraw-Hill, New York, **1949**, pp. 466-477.
- [41] J. Fuger, H. Nitsche, P. Potter, M. H. Rand, J. Rydberg, K. Spahiu, J. C. Sullivan, W. J. Ullman, P. Vittorge, H. Wanner, *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*, North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, **2001**.
- [42] V. Neck, M. Altmaier, T. Rabung, J. Lützenkirchen, T. Fanghänel, *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81*.

- [43] T. Fanghänel, J. I. Kim, P. Paviet, R. Klenze, W. Hauser, *Radiochimica Acta* **1994**, 66-67, 81-88.
- [44] I. I. Diakonov, K. V. Ragnarsdottir, B. R. Tagirov, *Chemical Geology* **1998**, 151, 327-347.
- [45] K. Spahiu, J. Bruno, Svensk Kärnbränslehantering AB, **1995**, p. 91.
- [46] P. L. Brown, C. Ekberg, *Hydrolysis of Metal Ions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2016**.
- [47] D. Rai, R. G. Strickert, D. A. Moore, J. L. Ryan, *Radiochimica Acta* **1983**, 33.
- [48] N. Edelstein, J. J. Bucher, R. J. Silva, H. Nitsche, Lawrence Berkeley Laboratory, **1983**, p. 125.
- [49] H. Nitsche, N. M. Edelstein, *Radiochimica Acta* **1985**, 39.
- [50] R. J. Silva, Lawrence Berkeley Laboratory, **1982**, p. 57.
- [51] P. Vitorge, P. Tran The, Commission of the European Communities (CEC), **1991**, p. 39.
- [52] T. Rabung, M. Altmaier, V. Neck, T. Fanghänel, *Radiochimica Acta* **2008**, 96.
- [53] L. Sigg, W. Stumm, *Aquatische Chemie*, 5. ed., vdf Hochschulverlag, Zürich, **2011**.
- [54] J. Kielland, *Journal of the American Chemical Society* **1937**, 59, 1675-1678.
- [55] J. N. Brønsted, *Journal of the American Chemical Society* **1922**, 44, 877-898.
- [56] E. A. Guggenheim, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1935**, 19, 588-643.
- [57] G. Scatchard, *Equilibrium in Solutions; Surface and Colloid Chemistry*, Harvard University Press, **1976**.
- [58] K. S. Pitzer, in *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 2 ed. (Ed.: K. S. Pitzer), CRC Press, **1991**, pp. 75-153.
- [59] W. Hummel, G. Anderegg, I. Puigdomenech, L. Rao, O. Tochiyama, *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands*, North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, **2005**.
- [60] M. Altmaier, X. Gaona, T. Fanghänel, *Chemical reviews* **2013**, 113, 901-943.
- [61] A. Skerencak, Inauguraldissertation thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2010**.
- [62] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 6., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [63] I. Grenthe, I. Puigdomenech, OECD Publications, Paris, France, **1997**, p. 724.
- [64] W. Demtrödter, *Laserspektroskopie, Vol. 1*, 6 ed., Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, **2012**.
- [65] J. R. Lakovic, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3 ed., Springer Science+Business Media, LLC, New York, **2006**.

- [66] N. Edelstein, R. Klenze, T. Fanghänel, S. Hubert, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 948-973.
- [67] C. M. Marquardt, P. J. Panak, C. Apostolidis, A. Morgenstern, C. Walther, R. Klenze, T. Fanghänel, *Radiochimica Acta* **2004**, *92*.
- [68] G. Geipel, in *Annual Report 2003* (Ed.: G. Bernhard), Forschungszentrum Rossendorf, **2003**, p. 1.
- [69] G. Meinrath, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1997**, *224*, 119-126.
- [70] J. V. Beitz, G. Jursich, J. C. Sullivan, *Journal of the Less Common Metals* **1986**, *126*, 301.
- [71] W. T. Carnall, K. Rajnak, *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *63*, 3510.
- [72] G. K. Liu, J. V. Beitz, *Journal of Luminescence* **1990**, *45*, 254-257.
- [73] W. T. Carnall, J. V. Beitz, H. Crosswhite, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 2301-2308.
- [74] J. G. Conway, E. K. Hulet, R. J. Morrow, *Journal of the Optical Society of America* **1962**, *52*, 222.
- [75] W. T. Carnall, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 8713.
- [76] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, **1978**.
- [77] J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin, *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [78] P. J. Panak, Technische Universität München (München), **1996**.
- [79] T. Stumpf, T. Fanghänel, *J Colloid Interface Sci* **2002**, *249*, 119-122.
- [80] T. Stumpf, J. Tits, C. Walther, E. Wieland, T. Fanghänel, *J Colloid Interface Sci* **2004**, *276*, 118-124.
- [81] T. Rabung, M. C. Pierret, A. Bauer, H. Geckeis, M. H. Bradbury, B. Baeyens, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, *69*, 5393-5402.
- [82] J. V. Beitz, *Radiochimica Acta* **1991**, *52-53*.
- [83] G. Tian, N. M. Edelstein, L. Rao, *J Phys Chem A* **2011**, *115*, 1933-1938.
- [84] R. Klenze, J. I. Kim, H. Wimmer, *Radiochimica Acta* **1991**, *52-53*.
- [85] C. Moulin, P. Decambox, P. Mauchien, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1997**, *226*, 135-138.
- [86] C. Ruff, Inaugural-Dissertation thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2013**.
- [87] C. M. Ruff, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans* **2012**, *41*, 14594-14602.
- [88] T. Fanghänel, J. I. Kim, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, *271-273*, 728-737.
- [89] G. Stein, *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *62*, 208.
- [90] T. Kimura, G. R. Choppin, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochimica Acta* **1996**, *72*.

- [91] W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 334-340.
- [92] A. Thompson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, Y. Liu, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, G. Williams, H. Winick, Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, **2009**.
- [93] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, D. E. Ramaker, *Topics in Catalysis* **2000**, *10*, 143-155.
- [94] R. G. Bates, *Chemical reviews* **1948**, *42*, 1-61.
- [95] R. P. Buck, S. Rondinini, A. K. Covington, F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camoes, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, G. S. Wilson, *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*.
- [96] J. N. Butler, *Ionic equilibrium : solubility and pH calculations*, Wiley, New York ; Chichester [u.a.], **1998**.
- [97] Y. Marcus, *Pure and Applied Chemistry* **1989**, *61*.
- [98] M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller, T. Fanghänel, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, *67*, 3595-3601.
- [99] W. Hauser, R. Götz, A. Skerencak, P. J. Panak, T. Rabung, H. Geckeis, T. Fanghänel, in *Migration*, **2007**, pp. PA7-4.
- [100] J. Rothe, S. Butorin, K. Dardenne, M. A. Denecke, B. Kienzler, M. Loble, V. Metz, A. Seibert, M. Steppert, T. Vitova, C. Walther, H. Geckeis, *The Review of scientific instruments* **2012**, *83*, 043105.
- [101] W. De Nolf, F. Vanmeert, K. Janssens, *Journal of Applied Crystallography* **2014**, *47*, 1107-1117.
- [102] W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Prokert, T. Reich, J. Claußner, W. Oehme, R. Schlenk, S. Dienel, H. Funke, F. Eichhorn, M. Betzl, D. Pröhl, U. Strauch, G. Hüttig, H. Krug, W. Neumann, V. Brendler, P. Reichel, M. A. Denecke, H. Nitsche, *Journal of synchrotron radiation* **1999**, *6*, 1076-1085.
- [103] B. Ravel, M. Newville, *Journal of synchrotron radiation* **2005**, *12*, 537-541.
- [104] D. F. Mullica, W. O. Milligan, G. W. Beall, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1979**, *41*, 525-532.
- [105] S. Petrosyants, Z. Dobrokhotova, A. Ilyukhin, N. Efimov, Y. Mikhlina, V. Novotortsev, *Inorganica Chimica Acta* **2015**, *434*, 41-50.
- [106] G. N. George, I. J. Pickering, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford/USA, **2000**.
- [107] J. A. Rard, *Chemical reviews* **1985**, *85*, 555-582.

- [108] T. Fanghänel, J. I. Kim, R. Klenze, Y. Kato, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *225*, 308-311.
- [109] M. Arisaka, T. Kimura, R. Nagaishi, Z. Yoshida, *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *408-412*, 1307-1311.
- [110] E. L. Shock, E. H. Oelkers, J. W. Johnson, D. A. Sverjensky, H. C. Helgeson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 803-826.
- [111] D. A. Palmer, R. Fernandez-Prini, A. H. Harvey, *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures*, Elsevier Academic Press, London, **2004**.
- [112] J. Johnson, F. Anderson, D. L. Parkhurst, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, **2000**.
- [113] S. A. Stepanchikova, G. R. Kolonin, *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2005**, *31*, 193-202.
- [114] A. A. Migdisov, A. E. Williams-Jones, *Chemical Geology* **2006**, *234*, 17-27.
- [115] C. H. Gammons, S. A. Wood, A. E. Williams-Jones, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996**, *60*, 4615-4630.
- [116] A. A. Migdisov, A. E. Williams-Jones, T. Wagner, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73*, 7087-7109.
- [117] T. Könnecke, T. Fanghänel, J. I. Kim, *Radiochimica Acta* **1997**, 131 - 135.
- [118] R. J. Silva, G. Bidoglio, M. H. Rand, R. B. Robouch, H. Wanner, I. Puigdomenech, *Chemical Thermodynamics of Americium*, 2004 ed., North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, **1995**.
- [119] G. R. Choppin, J. Ketels, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1965**, *27*, 1335-1339.
- [120] H. D. Harmon, J. R. Peterson, J. T. Bell, W. J. McDowell, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1972**, *34*, 1711-1719.
- [121] H. D. Harmon, J. R. Peterson, W. J. McDowell, C. F. Coleman, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1972**, *34*, 1381-1397.
- [122] W. F. Kinard, G. R. Choppin, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1974**, *36*, 1131-1134.
- [123] P. K. Khopkar, J. N. Mathur, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1974**, *36*, 3819-3825.
- [124] P. K. Khopkar, P. Narayanankutty, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1971**, *33*, 495-502.
- [125] T. Sekine, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1964**, *26*, 1463-1465.
- [126] T. Sekine, *Acta Chemica Scandinavica* **1965**, *19*, 1519-1525.
- [127] K. H. Lieser, *Angewandte Chemie* **1969**, *81*, 206-221.
- [128] R. Tang, G. H. Nancollas, *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*, 1851-1857.

- [129] M. Herm, X. Gaona, T. Rabung, D. Fellhauer, C. Crepin, K. Dardenne, M. Altmaier, H. Geckeis, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87.
- [130] M. Herm, Dissertation thesis, Karlsruher Institute für Technologie (Karlsruhe), **2015**.
- [131] M. F. Bernkopf, Dissertation thesis, Technische Universität München (München), **1984**.
- [132] E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1975**, 37, 425-434.
- [133] R. G. Haire, M. H. Lloyd, W. O. Milligan, M. L. Beasley, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, 39, 843-847.
- [134] J. V. Beitz, J. P. Hessler, *Nuclear Technology* **1980**, 51, 169-177.
- [135] H. Wimmer, R. Klenze, J. I. Kim, *Radiochimica Acta* **1992**, 56, 79-84.
- [136] S. Stadler, J. I. Kim, Technische Universität München, München, **1988**, p. 148.
- [137] Z. Zhang, Y. Gao, P. Di Bernardo, P. Zanonato, L. Rao, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**.
- [138] F. Endrizzi, *in preparation* **2018**.
- [139] E. Colàs, I. Campos, M. Grivé, Amphos 21, Barcelona, Spain, *personal communication* **2018**.
- [140] Y.-R. Luo, R. H. Byrne, *Journal of Solution Chemistry* **2007**, 36, 673-689.
- [141] W. Aas, E. Steinle, T. Fanghänel, J. I. Kim, *Radiochimica Acta* **1999**, 84.

Bildrechte

Abbildung 1:

K. Gompper, A. Geist, H. Geckeis: „Actinoidenabtrennung aus hochradioaktiven Abfällen“, in: Nachrichten aus der Chemie. 2010. 58. 1015-1019. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

Abbildung 2:

Reprinted by permission from Springer Nature: Springer “Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements”, 3 ed., by L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, 2006.

Abbildung 4:

Reprinted from W. T. Carnall, K. Rajnak: “Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. II. Cm^{3+} ”, in: The Journal of Chemical Physics 1975, 63, 3510, with the permission of AIP Publishing.

Abbildung 7:

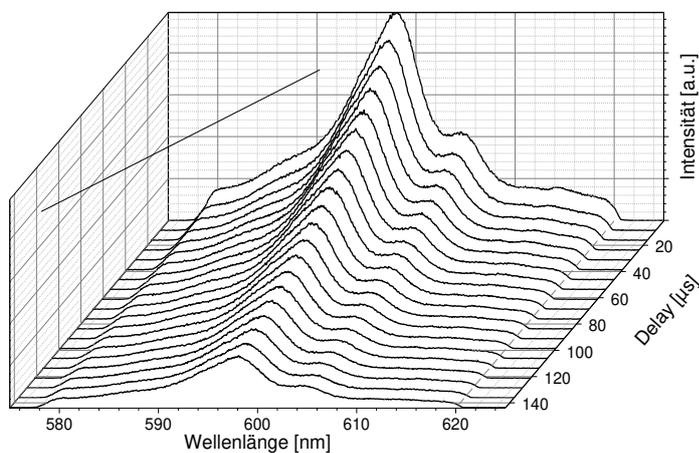
Reprinted by permission from Springer Nature: Springer Topics in Catalysis: “XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis”, by D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, D. E. Ramaker, 2000, 10, 143-155.

Abbildung 42:

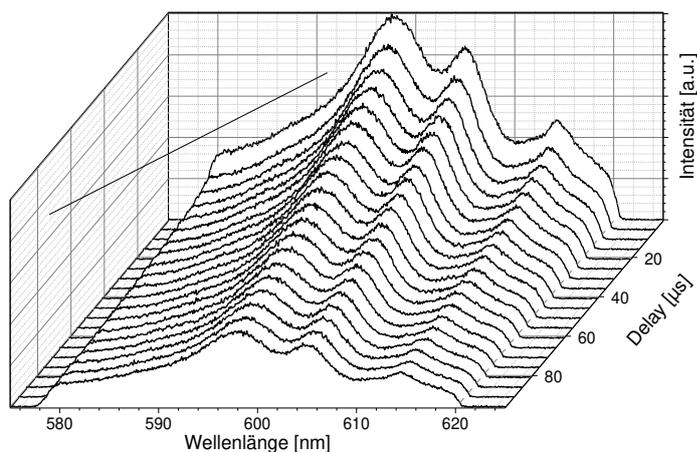
- (a) Republished with permission of Walter de Gruyter and Company, from “Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte Solutions: Hydrolysis of Cm^{3+} in NaCl-Solutions”, T. Fanghänel, J. I. Kim, P. Paviet, R. Klenze, W. Hauser, Radiochimica Acta 1994, 66-67, 81-88. Permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.
- (b) Republished with permission of Walter de Gruyter and Company, from “A Study of Hydrolysis Reaction of Curium(III) by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy”, H. Wimmer, R. Klenze, J. I. Kim, Radiochimica Acta 1992, 56, 79-84. Permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

9. Anhang

9.1. Emissionsspektren von Cm(III) in chlorid-haltiger Lösung in Abhängigkeit der Detektionsverzögerung

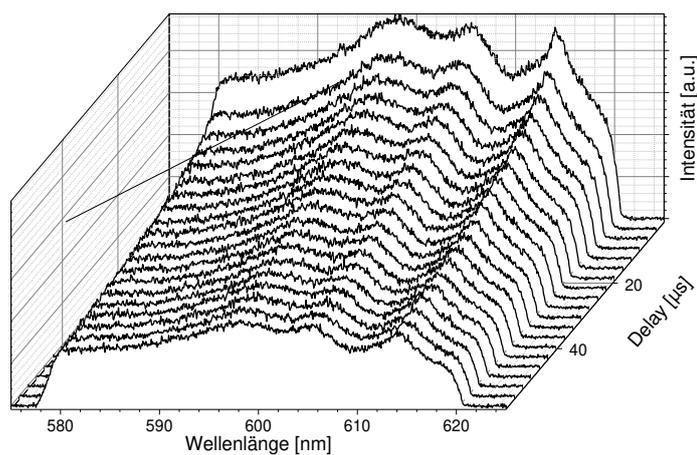


(a)



(b)

Abbildung 62: Emissionsspektren von Cm(III) in chlorid-haltiger Lösung in Abhängigkeit der Detektionsverzögerung. Ohne Baselinekorrektur. LiCl, $[\text{Cl}^-] = 17.9 \text{ m}$. (a) $T = 25 \text{ °C}$, (b) $T = 100 \text{ °C}$, (c) $T = 200 \text{ °C}$



(c)

Abbildung 62: (Fortgesetzt)

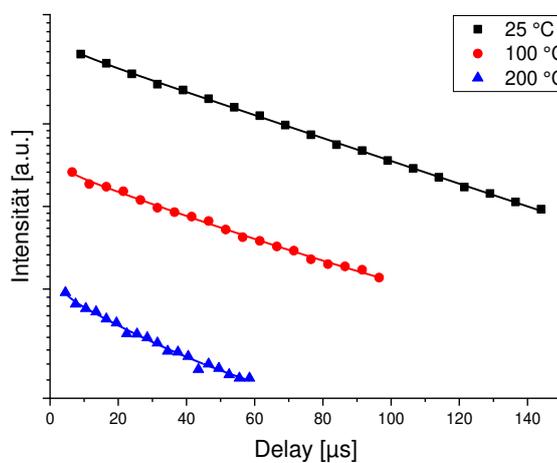


Abbildung 63: Monoexponentielle Abnahme der Emissionsintensität von Cm(III) in chloridhaltiger Lösung in Abhängigkeit der Detektionsverzögerung für $T = 25, 100$ und 200 °C . Ohne Baselinekorrektur. LiCl , $[\text{Cl}^-] = 17.9\text{ m}$. Die aus der Anpassung erhaltenen Fluoreszenzlebensdauern betragen für 25 °C : $\tau = 66.3 \pm 1.7\ \mu\text{s}$, für 100 °C : $\tau = 52.3 \pm 5.2\ \mu\text{s}$, für 200 °C : $\tau = 26.2 \pm 7.0\ \mu\text{s}$.

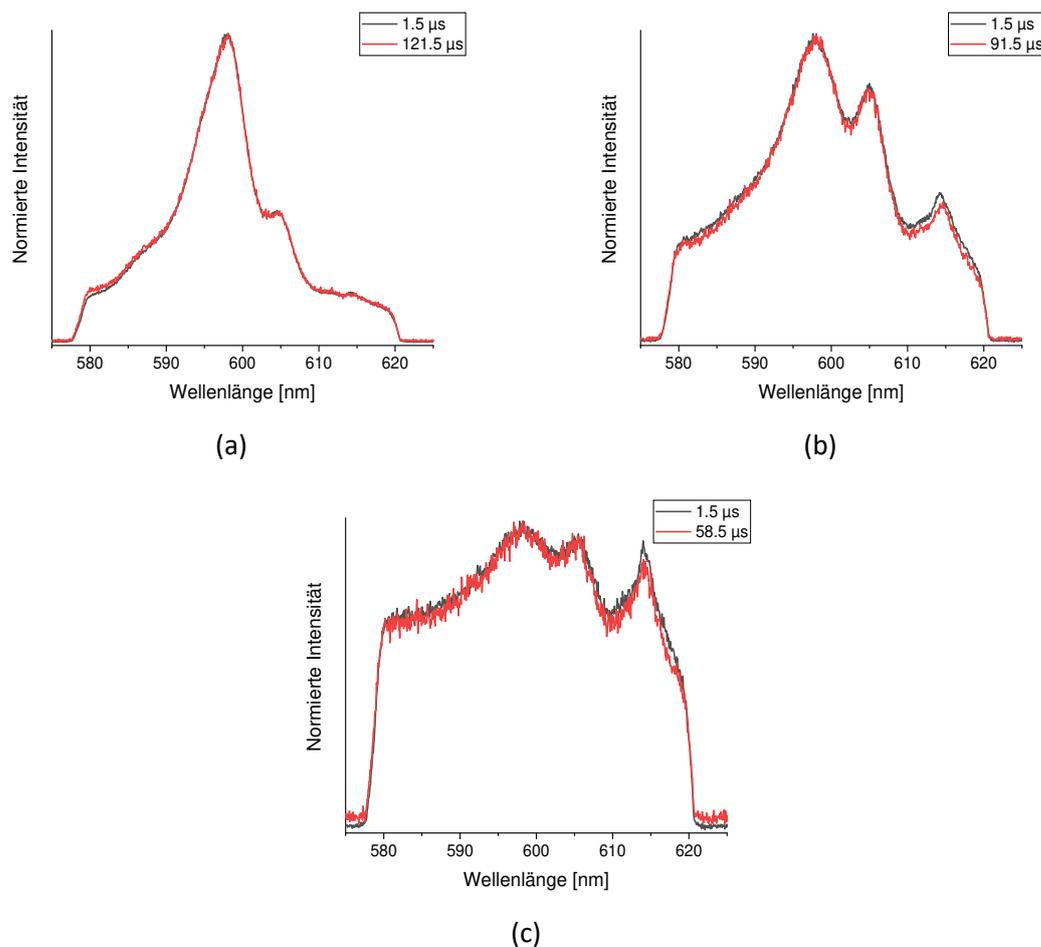


Abbildung 64: Normierte Emissionsspektren von Cm(III) in chlorid-haltiger Lösung in Abhängigkeit der Detektionsverzögerung. Ohne Baselinekorrektur. LiCl, $[\text{Cl}^-] = 17.9 \text{ m}$. (a) $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$

9.2. Konditionale Stabilitätskonstanten $\log \beta'_n(T)$ der Komplexbildung von Cm(III) mit Chlorid

Die Konstanten wurden unter der Annahme der vollständigen Dissoziation der eingesetzten Elektrolyte berechnet, sodass $[Cl^-] = [Cl^-]_{tot}$. Aufgrund der Bindung von Chlorid durch die Elektrolyte unter Bildung der Komplexe $LiCl(aq)$, $NaCl(aq)$, $MgCl^+$ oder $CaCl^+$ ab Ionenstärken von $I_m > 6.0$ m ist diese Annahme nicht völlig zutreffend. Der Verlust freien Cl^- durch diese Komplexbildung kann aufgrund fehlender Interaktionskoeffizienten zur Aktivitätsberechnung nicht quantifiziert werden.

Tabelle 32: Konditionale Stabilitätskonstanten $\log \beta'_n(T)$ der Komplexbildung von Cm(III) mit Chlorid in LiCl-haltiger Lösung.

T °C	[Cl] m	I_m m	$\log \beta'_1(T)$	$\log \beta'_2(T)$	$\log \beta'_3(T)$	$\log \beta'_4(T)$
25	0.5	0.5	-	-	-	-
	2.0	2.0	-	-	-	-
	4.0	4.0	-	-	-	-
	6.0	6.0	-1.78 ± 0.39	-	-	-
	8.0	8.0	-1.50 ± 0.22	-2.71 ± 0.39	-	-
	10.0	10.0	-1.21 ± 0.15	-2.44 ± 0.22	-	-
	11.0	11.0	-0.99 ± 0.16	-2.17 ± 0.18	-	-
	12.0	12.0	-	-	-	-
	13.0	13.0	-0.69 ± 0.23	-1.92 ± 0.24	-	-
	14.0	14.0	-0.51 ± 0.33	-1.73 ± 0.34	-	-
	15.0	15.0	-	-	-	-
	16.0	16.0	-	-	-	-
	17.0	17.0	-	-	-	-
	17.9	17.9	-	-	-	-
50	0.5	0.5	-	-	-	-
	2.0	2.0	-	-	-	-
	4.0	4.0	-	-	-	-
	6.0	6.0	-1.57 ± 0.29	-2.6 ± 0.46	-	-
	8.0	8.0	-1.29 ± 0.18	-2.33 ± 0.23	-	-
	10.0	10.0	-1.11 ± 0.16	-2.18 ± 0.18	-	-
	11.0	11.0	-0.99 ± 0.18	-2.04 ± 0.18	-	-
	12.0	12.0	-0.76 ± 0.22	-1.85 ± 0.23	-3.81 ± 0.62	-
	13.0	13.0	-0.78 ± 0.23	-1.89 ± 0.23	-3.87 ± 0.59	-
	14.0	14.0	-0.67 ± 0.29	-1.79 ± 0.29	-3.72 ± 0.51	-
	15.0	15.0	-0.63 ± 0.34	-1.74 ± 0.34	-3.58 ± 0.46	-
	16.0	16.0	-0.58 ± 0.41	-1.70 ± 0.40	-3.47 ± 0.47	-
	17.0	17.0	-0.51 ± 0.50	-1.63 ± 0.50	-3.30 ± 0.53	-
	17.9	17.9	-	-	-	-

Tabelle 32: (Fortgesetzt)

T °C	[Cl] m	I _m m	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
75	0.5	0.5	-	-	-	-
	2.0	2.0	-	-	-	-
	4.0	4.0	-	-	-	-
	6.0	6.0	-1.57 ± 0.29	-2.60 ± 0.46	-	-
	8.0	8.0	-1.29 ± 0.18	-2.33 ± 0.23	-	-
	10.0	10.0	-1.11 ± 0.16	-2.18 ± 0.18	-	-
	11.0	11.0	-0.99 ± 0.18	-2.04 ± 0.18	-	-
	12.0	12.0	-0.76 ± 0.22	-1.85 ± 0.23	-3.81 ± 0.62	-
	13.0	13.0	-0.78 ± 0.23	-1.89 ± 0.23	-3.87 ± 0.59	-
	14.0	14.0	-0.67 ± 0.29	-1.79 ± 0.29	-3.72 ± 0.51	-
	15.0	15.0	-0.63 ± 0.34	-1.74 ± 0.34	-3.58 ± 0.46	-
	16.0	16.0	-0.58 ± 0.41	-1.70 ± 0.40	-3.47 ± 0.47	-
	17.0	17.0	-0.51 ± 0.50	-1.63 ± 0.50	-3.30 ± 0.53	-
	17.9	17.9	-	-	-	-
100	0.5	0.5	-	-	-	-
	2.0	2.0	-	-1.73 ± 0.49	-	-
	4.0	4.0	-	-1.89 ± 0.24	-	-
	6.0	6.0	-1.69 ± 0.44	-1.92 ± 0.16	-	-
	8.0	8.0	-1.39 ± 0.26	-1.88 ± 0.14	-	-
	10.0	10.0	-1.52 ± 0.33	-1.92 ± 0.14	-3.83 ± 0.56	-
	11.0	11.0	-1.55 ± 0.36	-1.92 ± 0.15	-3.72 ± 0.42	-
	12.0	12.0	-1.40 ± 0.33	-1.87 ± 0.17	-3.56 ± 0.33	-
	13.0	13.0	-1.37 ± 0.31	-1.93 ± 0.18	-3.65 ± 0.33	-
	14.0	14.0	-1.34 ± 0.32	-1.91 ± 0.20	-3.59 ± 0.30	-
	15.0	15.0	-1.12 ± 0.34	-1.80 ± 0.27	-3.42 ± 0.33	-
	16.0	16.0	-0.95 ± 0.41	-1.71 ± 0.37	-3.29 ± 0.40	-
	17.0	17.0	-0.70 ± 0.60	-1.50 ± 0.59	-3.03 ± 0.60	-4.85 ± 0.71
	17.9	17.9	-	-	-	-
120	0.5	0.5	-	-	-	-
	2.0	2.0	-	-1.46 ± 0.31	-	-
	4.0	4.0	-1.57 ± 0.45	-1.69 ± 0.19	-	-
	6.0	6.0	-	-1.85 ± 0.14	-	-
	8.0	8.0	-1.67 ± 0.42	-1.87 ± 0.13	-	-
	10.0	10.0	-1.65 ± 0.40	-1.94 ± 0.14	-3.66 ± 0.41	-
	11.0	11.0	-	-2.07 ± 0.13	-3.67 ± 0.31	-
	12.0	12.0	-1.82 ± 0.54	-2.03 ± 0.15	-3.55 ± 0.26	-
	13.0	13.0	-	-2.14 ± 0.15	-3.69 ± 0.26	-
	14.0	14.0	-1.56 ± 0.39	-2.02 ± 0.18	-3.55 ± 0.25	-
	15.0	15.0	-1.57 ± 0.42	-2.04 ± 0.20	-3.53 ± 0.25	-
	16.0	16.0	-1.84 ± 0.57	-2.18 ± 0.19	-3.63 ± 0.23	-5.38 ± 0.51
	17.0	17.0	-1.53 ± 0.44	-2.07 ± 0.24	-3.50 ± 0.26	-5.23 ± 0.45
	17.9	17.9	-	-	-	-

Tabelle 32: (Fortgesetzt)

T °C	[Cl] m	I _m m	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
140	0.5	0.5	-	-0.51 ± 0.48	-	-
	2.0	2.0	-	-1.26 ± 0.23	-	-
	4.0	4.0	-	-1.63 ± 0.17	-	-
	6.0	6.0	-	-1.81 ± 0.14	-	-
	8.0	8.0	-	-1.89 ± 0.13	-3.5 ± 0.42	-
	10.0	10.0	-1.62 ± 0.40	-1.91 ± 0.14	-3.46 ± 0.3	-
	11.0	11.0	-	-2.11 ± 0.14	-3.55 ± 0.25	-
	12.0	12.0	-	-2.07 ± 0.16	-3.46 ± 0.23	-
	13.0	13.0	-	-2.15 ± 0.15	-3.57 ± 0.22	-
	14.0	14.0	-1.79 ± 0.52	-2.11 ± 0.17	-3.53 ± 0.22	-5.31 ± 0.60
	15.0	15.0	-1.52 ± 0.41	-2.03 ± 0.21	-3.43 ± 0.24	-5.20 ± 0.52
	16.0	16.0	-	-2.24 ± 0.18	-3.61 ± 0.21	-5.30 ± 0.42
	17.0	17.0	-1.06 ± 0.43	-1.85 ± 0.38	-3.20 ± 0.39	-4.87 ± 0.47
	17.9	17.9	-1.68 ± 0.51	-2.22 ± 0.24	-3.38 ± 0.23	-5.19 ± 0.36
160	0.5	0.5	-	-0.32 ± 0.34	-	-
	2.0	2.0	-	-1.15 ± 0.19	-	-
	4.0	4.0	-	-1.56 ± 0.15	-	-
	6.0	6.0	-1.78 ± 0.59	-1.72 ± 0.14	-3.16 ± 0.44	-
	8.0	8.0	-1.52 ± 0.38	-1.79 ± 0.15	-3.17 ± 0.29	-
	10.0	10.0	-1.10 ± 0.28	-1.69 ± 0.20	-3.06 ± 0.26	-
	11.0	11.0	-1.83 ± 0.56	-2.06 ± 0.16	-3.33 ± 0.21	-
	12.0	12.0	-1.25 ± 0.33	-1.87 ± 0.22	-3.13 ± 0.24	-4.87 ± 0.58
	13.0	13.0	-1.47 ± 0.37	-2.03 ± 0.20	-3.32 ± 0.22	-5.08 ± 0.56
	14.0	14.0	-1.07 ± 0.35	-1.81 ± 0.30	-3.11 ± 0.31	-4.88 ± 0.53
	15.0	15.0	-1.04 ± 0.38	-1.82 ± 0.33	-3.11 ± 0.34	-4.81 ± 0.47
	16.0	16.0	-0.95 ± 0.45	-1.78 ± 0.41	-3.06 ± 0.41	-4.74 ± 0.49
	17.0	17.0	-0.76 ± 0.59	-1.65 ± 0.57	-2.95 ± 0.57	-4.56 ± 0.61
	17.9	17.9	-	-	-	-
180	0.5	0.5	-	-0.13 ± 0.26	-	-
	2.0	2.0	-1.31 ± 0.52	-0.99 ± 0.17	-	-
	4.0	4.0	-	-1.49 ± 0.15	-2.68 ± 0.44	-
	6.0	6.0	-	-1.71 ± 0.14	-2.95 ± 0.31	-
	8.0	8.0	-1.15 ± 0.28	-1.62 ± 0.17	-2.88 ± 0.25	-
	10.0	10.0	-0.98 ± 0.30	-1.59 ± 0.24	-2.85 ± 0.27	-
	11.0	11.0	-1.44 ± 0.37	-1.94 ± 0.19	-3.13 ± 0.21	-4.83 ± 0.57
	12.0	12.0	-0.75 ± 0.43	-1.49 ± 0.41	-2.71 ± 0.42	-4.40 ± 0.57
	13.0	13.0	-0.88 ± 0.40	-1.66 ± 0.36	-2.91 ± 0.37	-4.55 ± 0.51
	14.0	14.0	-0.68 ± 0.55	-1.48 ± 0.53	-2.74 ± 0.53	-4.44 ± 0.61
	15.0	15.0	-0.62 ± 0.62	-1.47 ± 0.61	-2.74 ± 0.61	-4.38 ± 0.65
	16.0	16.0	-	-	-	-
	17.0	17.0	-	-	-	-
	17.9	17.9	-	-	-	-

Tabelle 32: (Fortgesetzt)

T °C	[Cl ⁻] <i>m</i>	I _m <i>m</i>	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
200	0.5	0.5	-	0.06 ± 0.20	-	-
	2.0	2.0	-1.30 ± 0.54	-0.92 ± 0.16	-1.85 ± 0.5	-
	4.0	4.0	-	-1.43 ± 0.15	-2.48 ± 0.33	-
	6.0	6.0	-1.45 ± 0.41	-1.59 ± 0.15	-2.71 ± 0.24	-
	8.0	8.0	-0.85 ± 0.29	-1.41 ± 0.24	-2.57 ± 0.27	-
	10.0	10.0	-0.75 ± 0.37	-1.43 ± 0.34	-2.61 ± 0.35	-
	11.0	11.0	-1.18 ± 0.33	-1.81 ± 0.24	-2.95 ± 0.25	-4.53 ± 0.46
	12.0	12.0	-1.01 ± 0.36	-1.73 ± 0.3	-2.88 ± 0.31	-4.44 ± 0.44
	13.0	13.0	-1.13 ± 0.35	-1.87 ± 0.28	-3.06 ± 0.28	-4.62 ± 0.41
	14.0	14.0	-	-	-	-
	15.0	15.0	-	-	-	-
	16.0	16.0	-0.79 ± 0.55	-1.67 ± 0.53	-2.92 ± 0.53	-4.43 ± 0.55
	17.0	17.0	-1.06 ± 0.45	-1.92 ± 0.4	-3.19 ± 0.4	-4.68 ± 0.43
	17.9	17.9	-	-	-	-

Tabelle 33: Konditionale Stabilitätskonstanten log β'_n(T) der Komplexbildung von Cm(III) mit Chlorid in NaCl-haltiger Lösung.

T °C	[Cl ⁻] <i>m</i>	I _m <i>m</i>	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
25	0.5	0.5	-0.97 ± 0.60	-	-	-
	2.0	2.0	-1.57 ± 0.60	-	-	-
	4.0	4.0	-	-	-	-
	6.0	6.0	-2.01 ± 0.57	-	-	-
50	0.5	0.5	-	-	-	-
	2.0	2.0	-	-	-	-
	4.0	4.0	-	-	-	-
	6.0	6.0	-1.79 ± 0.41	-2.71 ± 0.53	-	-
75	0.5	0.5	-	-	-	-
	2.0	2.0	-	-	-	-
	4.0	4.0	-1.68 ± 0.46	-2.28 ± 0.47	-	-
	6.0	6.0	-1.60 ± 0.33	-2.26 ± 0.26	-	-
100	0.5	0.5	-	-	-	-
	2.0	2.0	-	-1.66 ± 0.44	-	-
	4.0	4.0	-1.72 ± 0.53	-1.92 ± 0.25	-	-
	6.0	6.0	-1.76 ± 0.46	-2.05 ± 0.19	-	-
120	0.5	0.5	-	-	-	-
	2.0	2.0	-1.52 ± 0.60	-1.42 ± 0.29	-	-
	4.0	4.0	-1.62 ± 0.48	-1.75 ± 0.20	-	-
	6.0	6.0	-	-1.95 ± 0.16	-	-

Tabelle 33: (Fortgesetzt)

T °C	[Cl] m	I _m m	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
140	0.5	0.5	-	-0.41 ± 0.41	-	-
	2.0	2.0	-	-1.25 ± 0.22	-	-
	4.0	4.0	-	-1.66 ± 0.17	-	-
	6.0	6.0	-	-1.86 ± 0.14	-	-
160	0.5	0.5	-	-0.28 ± 0.32	-	-
	2.0	2.0	-	-1.16 ± 0.19	-	-
	4.0	4.0	-	-1.57 ± 0.16	-	-
	6.0	6.0	-	-1.83 ± 0.15	-3.30 ± 0.51	-
180	0.5	0.5	-	-0.05 ± 0.23	-	-
	2.0	2.0	-	-1.04 ± 0.17	-	-
	4.0	4.0	-	-1.52 ± 0.15	-2.77 ± 0.49	-
	6.0	6.0	-	-1.81 ± 0.15	-3.10 ± 0.36	-
200	0.5	0.5	-	0.03 ± 0.20	-	-
	2.0	2.0	-	-1.01 ± 0.16	-1.92 ± 0.51	-
	4.0	4.0	-	-1.49 ± 0.15	-2.57 ± 0.35	-
	6.0	6.0	-	-1.79 ± 0.15	-2.92 ± 0.27	-

Tabelle 34: Konditionale Stabilitätskonstanten log β'_n(T) der Komplexbildung von Cm(III) mit Chlorid in MgCl₂-haltiger Lösung.

T °C	[Cl] m	I _m m	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
25	0.5	0.7	-	-	-	-
	1.5	2.2	-	-	-	-
	2.5	3.7	-	-	-	-
	3.4	5.1	-	-	-	-
	4.3	6.4	-	-	-	-
	5.2	7.8	-1.65 ± 0.36	-	-	-
	6.1	9.1	-1.42 ± 0.23	-2.53 ± 0.42	-	-
	7.0	10.4	-1.12 ± 0.15	-2.24 ± 0.25	-	-
50	0.5	0.7	-	-	-	-
	1.5	2.2	-	-	-	-
	2.5	3.7	-	-	-	-
	3.4	5.1	-	-	-	-
	4.3	6.4	-1.81 ± 0.53	-	-	-
	5.2	7.8	-1.48 ± 0.28	-2.32 ± 0.36	-	-
	6.1	9.1	-1.33 ± 0.21	-2.26 ± 0.27	-	-
	7.0	10.4	-1.01 ± 0.16	-1.91 ± 0.17	-	-

Tabelle 34: (Fortgesetzt)

T °C	[Cl ⁻] m	I _m m	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
75	0.5	0.7	-	-	-	-
	1.5	2.2	-	-	-	-
	2.5	3.7	-	-	-	-
	3.4	5.1	-1.68 ± 0.54	-2.08 ± 0.43	-	-
	4.3	6.4	-1.64 ± 0.44	-2.14 ± 0.34	-	-
	5.2	7.8	-1.33 ± 0.25	-1.90 ± 0.19	-	-
	6.1	9.1	-1.19 ± 0.21	-1.85 ± 0.17	-	-
	7.0	10.4	-0.90 ± 0.20	-1.57 ± 0.16	-	-
100	0.5	0.7	-	-	-	-
	1.5	2.2	-	-1.57 ± 0.56	-	-
	2.5	3.7	-	-1.77 ± 0.38	-	-
	3.4	5.1	-	-1.77 ± 0.25	-	-
	4.3	6.4	-	-1.89 ± 0.22	-	-
	5.2	7.8	-1.69 ± 0.48	-1.8 ± 0.16	-	-
	6.1	9.1	-1.59 ± 0.40	-1.79 ± 0.14	-	-
	7.0	10.4	-1.35 ± 0.30	-1.64 ± 0.14	-	-
120	0.5	0.7	-	-	-	-
	1.5	2.2	-	-1.29 ± 0.35	-	-
	2.5	3.7	-	-1.56 ± 0.26	-	-
	3.4	5.1	-	-1.64 ± 0.20	-	-
	4.3	6.4	-	-1.78 ± 0.18	-	-
	5.2	7.8	-	-1.73 ± 0.14	-	-
	6.1	9.1	-	-1.75 ± 0.13	-	-
	7.0	10.4	-1.55 ± 0.42	-1.65 ± 0.13	-3.29 ± 0.46	-
140	0.5	0.7	-	-0.52 ± 0.48	-	-
	1.5	2.2	-	-1.10 ± 0.26	-	-
	2.5	3.7	-	-1.43 ± 0.22	-	-
	3.4	5.1	-	-1.53 ± 0.17	-	-
	4.3	6.4	-	-1.69 ± 0.16	-	-
	5.2	7.8	-	-1.71 ± 0.14	-	-
	6.1	9.1	-	-1.71 ± 0.13	-3.31 ± 0.54	-
	7.0	10.4	-1.4 ± 0.36	-1.59 ± 0.14	-3.07 ± 0.35	-
160	0.5	0.7	-	-0.32 ± 0.35	-	-
	1.5	2.2	-	-0.98 ± 0.22	-	-
	2.5	3.7	-	-1.30 ± 0.18	-	-
	3.4	5.1	-	-1.49 ± 0.16	-2.71 ± 0.59	-
	4.3	6.4	-	-1.63 ± 0.16	-2.95 ± 0.55	-
	5.2	7.8	-	-1.61 ± 0.14	-2.96 ± 0.43	-
	6.1	9.1	-1.57 ± 0.45	-1.66 ± 0.14	-3.02 ± 0.36	-
	7.0	10.4	-1.05 ± 0.27	-1.45 ± 0.18	-2.72 ± 0.27	-

Tabelle 34: (Fortgesetzt)

T °C	[Cl] m	I _m m	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
180	0.5	0.7	-	-0.10 ± 0.25	-	-
	1.5	2.2	-	-0.91 ± 0.20	-	-
	2.5	3.7	-	-1.23 ± 0.17	-2.29 ± 0.58	-
	3.4	5.1	-	-1.44 ± 0.16	-2.56 ± 0.48	-
	4.3	6.4	-	-1.57 ± 0.15	-2.70 ± 0.38	-
	5.2	7.8	-	-1.58 ± 0.14	-2.73 ± 0.30	-
	6.1	9.1	-1.53 ± 0.44	-1.64 ± 0.15	-2.81 ± 0.27	-
	7.0	10.4	-0.88 ± 0.28	-1.34 ± 0.22	-2.48 ± 0.26	-
200	0.5	0.7	-	-0.02 ± 0.22	-	-
	1.5	2.2	-	-0.84 ± 0.18	-1.59 ± 0.53	-
	2.5	3.7	-	-1.24 ± 0.17	-2.15 ± 0.45	-
	3.4	5.1	-	-1.42 ± 0.16	-2.37 ± 0.35	-
	4.3	6.4	-	-1.56 ± 0.16	-2.59 ± 0.32	-
	5.2	7.8	-1.38 ± 0.40	-1.50 ± 0.15	-2.54 ± 0.25	-
	6.1	9.1	-1.22 ± 0.33	-1.51 ± 0.16	-2.58 ± 0.23	-
	7.0	10.4	-0.16 ± 0.60	-0.75 ± 0.59	-1.83 ± 0.60	-

Tabelle 35: Konditionale Stabilitätskonstanten log β'_n(T) der Komplexbildung von Cm(III) mit Chlorid in CaCl₂-haltiger Lösung.

T °C	[Cl] m	I _m m	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
25	0.5	0.7	-	-	-	-
	1.1	1.5	-	-	-	-
	2.2	3.3	-	-	-	-
	3.6	5.3	-	-	-	-
	4.4	6.5	-	-	-	-
	5.1	7.6	-	-	-	-
	6.0	8.9	-	-	-	-
	6.9	10.3	-	-	-	-
	7.9	11.8	-1.82 ± 0.35	-	-	-
	9.0	13.4	-1.58 ± 0.21	-2.97 ± 0.48	-	-
	10.2	15.2	-1.29 ± 0.15	-2.71 ± 0.31	-	-
	11.5	17.1	-1.33 ± 0.15	-2.72 ± 0.27	-	-
	12.9	19.2	-1.16 ± 0.14	-2.48 ± 0.20	-	-
	14.4	21.5	-1.11 ± 0.17	-2.24 ± 0.17	-	-

Tabelle 35: (Fortgesetzt)

T °C	[Cl] m	I _m m	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
50	0.5	0.7	-	-	-	-
	1.1	1.5	-	-	-	-
	2.2	3.3	-	-	-	-
	3.6	5.3	-	-	-	-
	4.4	6.5	-	-	-	-
	5.1	7.6	-	-	-	-
	6.0	8.9	-2.02 ± 0.59	-	-	-
	6.9	10.3	-1.83 ± 0.39	-2.87 ± 0.56	-	-
	7.9	11.8	-1.60 ± 0.26	-2.68 ± 0.36	-	-
	9.0	13.4	-1.42 ± 0.18	-2.61 ± 0.29	-	-
	10.2	15.2	-1.19 ± 0.15	-2.38 ± 0.20	-	-
	11.5	17.1	-1.18 ± 0.15	-2.40 ± 0.19	-	-
	12.9	19.2	-0.91 ± 0.18	-2.12 ± 0.19	-	-
	14.4	21.5	-0.45 ± 0.37	-1.71 ± 0.38	-	-
75	0.5	0.7	-	-	-	-
	1.1	1.5	-	-	-	-
	2.2	3.3	-	-	-	-
	3.6	5.3	-	-	-	-
	4.4	6.5	-	-	-	-
	5.1	7.6	-	-2.64 ± 0.57	-	-
	6.0	8.9	-1.79 ± 0.42	-2.53 ± 0.39	-	-
	6.9	10.3	-1.71 ± 0.34	-2.50 ± 0.31	-	-
	7.9	11.8	-1.49 ± 0.24	-2.40 ± 0.24	-	-
	9.0	13.4	-1.32 ± 0.19	-2.22 ± 0.18	-	-
	10.2	15.2	-1.14 ± 0.18	-2.06 ± 0.16	-	-
	11.5	17.1	-1.02 ± 0.18	-2.03 ± 0.18	-	-
	12.9	19.2	-0.98 ± 0.22	-1.93 ± 0.20	-	-
	14.4	21.5	-0.43 ± 0.49	-1.45 ± 0.49	-3.47 ± 0.62	-
100	0.5	0.7	-	-	-	-
	1.1	1.5	-	-	-	-
	2.2	3.3	-	-	-	-
	3.6	5.3	-	-2.21 ± 0.46	-	-
	4.4	6.5	-	-2.18 ± 0.33	-	-
	5.1	7.6	-1.84 ± 0.53	-2.21 ± 0.28	-	-
	6.0	8.9	-	-2.23 ± 0.23	-	-
	6.9	10.3	-1.81 ± 0.44	-2.22 ± 0.20	-	-
	7.9	11.8	-1.74 ± 0.38	-2.20 ± 0.17	-	-
	9.0	13.4	-1.48 ± 0.25	-2.11 ± 0.15	-	-
	10.2	15.2	-1.63 ± 0.33	-2.08 ± 0.13	-	-
	11.5	17.1	-1.55 ± 0.28	-2.14 ± 0.14	-	-
	12.9	19.2	-1.63 ± 0.33	-2.12 ± 0.14	-4.17 ± 0.58	-
	14.4	21.5	-1.41 ± 0.27	-2.07 ± 0.16	-3.98 ± 0.41	-

Tabelle 35: (Fortgesetzt)

T °C	[Cl] m	I _m m	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
120	0.5	0.7	-	-	-	-
	1.1	1.5	-	-	-	-
	2.2	3.3	-	-1.77 ± 0.44	-	-
	3.6	5.3	-	-1.95 ± 0.30	-	-
	4.4	6.5	-	-1.98 ± 0.24	-	-
	5.1	7.6	-	-2.05 ± 0.22	-	-
	6.0	8.9	-	-2.10 ± 0.19	-	-
	6.9	10.3	-1.96 ± 0.59	-2.12 ± 0.17	-	-
	7.9	11.8	-1.97 ± 0.58	-2.11 ± 0.15	-	-
	9.0	13.4	-1.74 ± 0.40	-2.09 ± 0.14	-	-
	10.2	15.2	-1.94 ± 0.54	-2.1 ± 0.13	-4.00 ± 0.59	-
	11.5	17.1	-1.74 ± 0.39	-2.15 ± 0.14	-4.00 ± 0.50	-
	12.9	19.2	-1.83 ± 0.45	-2.17 ± 0.13	-4.01 ± 0.42	-
	14.4	21.5	-1.52 ± 0.32	-2.07 ± 0.16	-3.84 ± 0.33	-
140	0.5	0.7	-	-0.50 ± 0.45	-	-
	1.1	1.5	-	-1.08 ± 0.41	-	-
	2.2	3.3	-	-1.56 ± 0.31	-	-
	3.6	5.3	-	-1.81 ± 0.24	-	-
	4.4	6.5	-	-1.86 ± 0.20	-	-
	5.1	7.6	-	-1.95 ± 0.19	-	-
	6.0	8.9	-	-2.01 ± 0.17	-	-
	6.9	10.3	-	-2.05 ± 0.15	-	-
	7.9	11.8	-	-2.07 ± 0.14	-	-
	9.0	13.4	-1.86 ± 0.50	-2.08 ± 0.14	-3.85 ± 0.57	-
	10.2	15.2	-	-2.10 ± 0.13	-3.85 ± 0.46	-
	11.5	17.1	-	-2.22 ± 0.13	-3.93 ± 0.41	-
	12.9	19.2	-	-2.23 ± 0.13	-3.92 ± 0.34	-
	14.4	21.5	-1.79 ± 0.43	-2.22 ± 0.15	-3.83 ± 0.27	-
160	0.5	0.7	-	-0.33 ± 0.34	-	-
	1.1	1.5	-	-0.88 ± 0.30	-	-
	2.2	3.3	-	-1.44 ± 0.25	-	-
	3.6	5.3	-	-1.70 ± 0.20	-	-
	4.4	6.5	-	-1.79 ± 0.18	-	-
	5.1	7.6	-	-1.86 ± 0.17	-	-
	6.0	8.9	-	-1.95 ± 0.16	-	-
	6.9	10.3	-	-1.98 ± 0.14	-3.58 ± 0.57	-
	7.9	11.8	-	-2.06 ± 0.14	-3.63 ± 0.48	-
	9.0	13.4	-1.66 ± 0.38	-2.02 ± 0.14	-3.56 ± 0.38	-
	10.2	15.2	-1.92 ± 0.56	-2.08 ± 0.14	-3.63 ± 0.33	-
	11.5	17.1	-1.85 ± 0.47	-2.19 ± 0.14	-3.73 ± 0.31	-
	12.9	19.2	-1.88 ± 0.49	-2.21 ± 0.14	-3.74 ± 0.26	-
	14.4	21.5	-1.49 ± 0.31	-2.15 ± 0.17	-3.63 ± 0.24	-

Tabelle 35: (Fortgesetzt)

T °C	[Cl ⁻] m	I _m m	log β' ₁ (T)	log β' ₂ (T)	log β' ₃ (T)	log β' ₄ (T)
180	0.5	0.7	-	-0.15 ± 0.26	-	-
	1.1	1.5	-	-	-	-
	2.2	3.3	-	-1.32 ± 0.21	-	-
	3.6	5.3	-	-1.56 ± 0.17	-	-
	4.4	6.5	-	-1.67 ± 0.16	-2.95 ± 0.53	-
	5.1	7.6	-	-1.73 ± 0.15	-3.16 ± 0.56	-
	6.0	8.9	-1.83 ± 0.6	-1.83 ± 0.15	-3.20 ± 0.44	-
	6.9	10.3	-1.80 ± 0.55	-1.89 ± 0.15	-3.30 ± 0.40	-
	7.9	11.8	-1.92 ± 0.59	-2.03 ± 0.15	-3.41 ± 0.35	-
	9.0	13.4	-1.69 ± 0.42	-2.01 ± 0.14	-3.43 ± 0.31	-
	10.2	15.2	-1.89 ± 0.56	-2.05 ± 0.14	-3.50 ± 0.27	-
	11.5	17.1	-1.89 ± 0.53	-2.18 ± 0.15	-3.61 ± 0.26	-
	12.9	19.2	-1.82 ± 0.49	-2.15 ± 0.15	-3.61 ± 0.24	-
	14.4	21.5	-1.44 ± 0.31	-2.12 ± 0.19	-3.53 ± 0.23	-
200	0.5	0.7	-	-0.08 ± 0.23	-	-
	1.1	1.5	-	-0.67 ± 0.22	-	-
	2.2	3.3	-	-1.26 ± 0.20	-2.20 ± 0.58	-
	3.6	5.3	-	-1.60 ± 0.18	-2.68 ± 0.48	-
	4.4	6.5	-	-1.74 ± 0.18	-2.84 ± 0.42	-
	5.1	7.6	-	-1.81 ± 0.16	-2.97 ± 0.38	-
	6.0	8.9	-	-1.91 ± 0.16	-3.06 ± 0.33	-
	6.9	10.3	-	-2.01 ± 0.16	-3.19 ± 0.30	-
	7.9	11.8	-1.90 ± 0.60	-2.03 ± 0.15	-3.25 ± 0.27	-
	9.0	13.4	-1.3 ± 0.28	-1.85 ± 0.16	-3.15 ± 0.25	-
	10.2	15.2	-1.49 ± 0.34	-1.96 ± 0.16	-3.26 ± 0.23	-
	11.5	17.1	-1.52 ± 0.33	-2.10 ± 0.16	-3.41 ± 0.23	-
	12.9	19.2	-1.42 ± 0.32	-2.04 ± 0.18	-3.38 ± 0.23	-
	14.4	21.5	-1.12 ± 0.30	-1.93 ± 0.25	-3.28 ± 0.27	-

9.3. Löslichkeit von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$

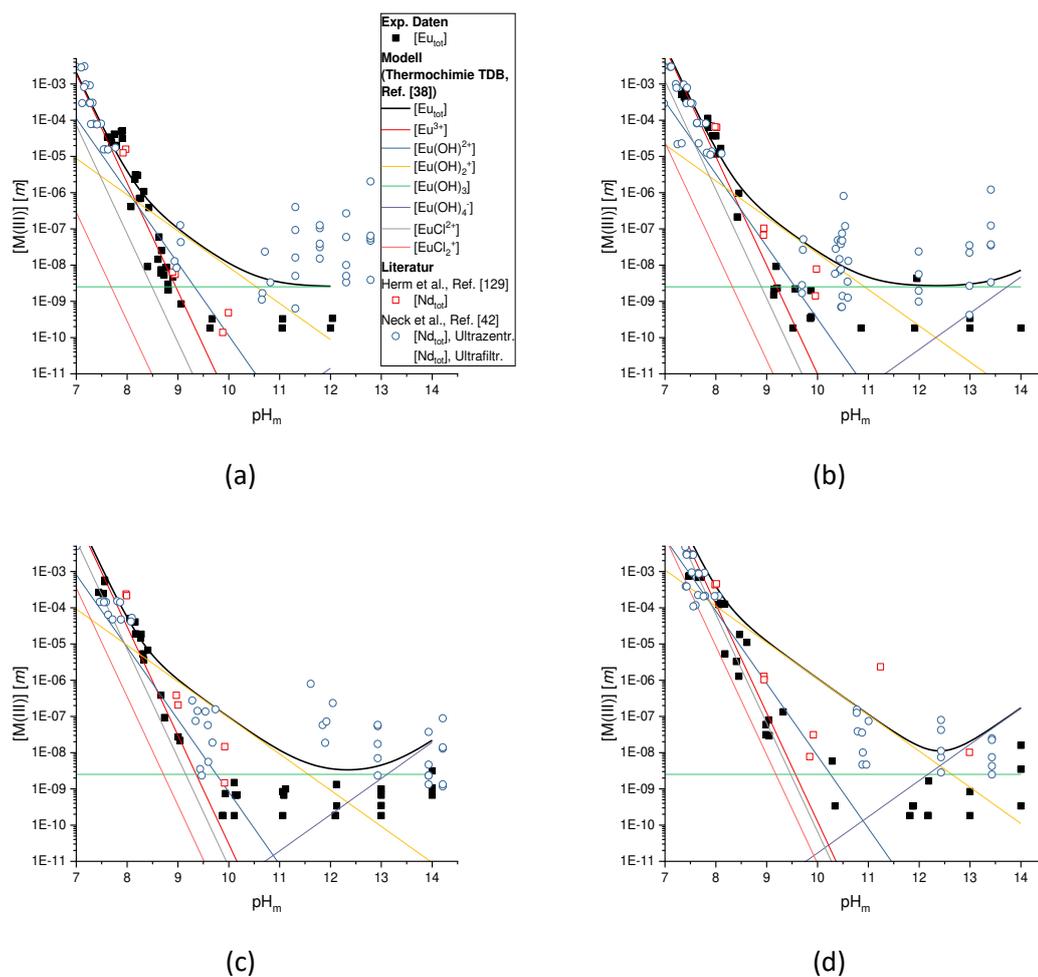


Abbildung 65: Löslichkeit von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ in NaCl-Lösung bei $T = 25\text{ °C}$, bei eingesetzter Ionenstärke I_m (a) 0.1 m , (b) 1.0 m , (c) 2.5 m , (d) 5.0 m . Vergleich mit experimentellen Daten der Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ von Herm et al. und Neck et al. in I_m 0.1 m , 1.02 m , 2.64 m und 5.61 m NaCl, respektive.^[42, 129] Berechnete Löslichkeit (Linie) mittels SIT und Parametern gegeben in der Thermochimie TDB.^[38]

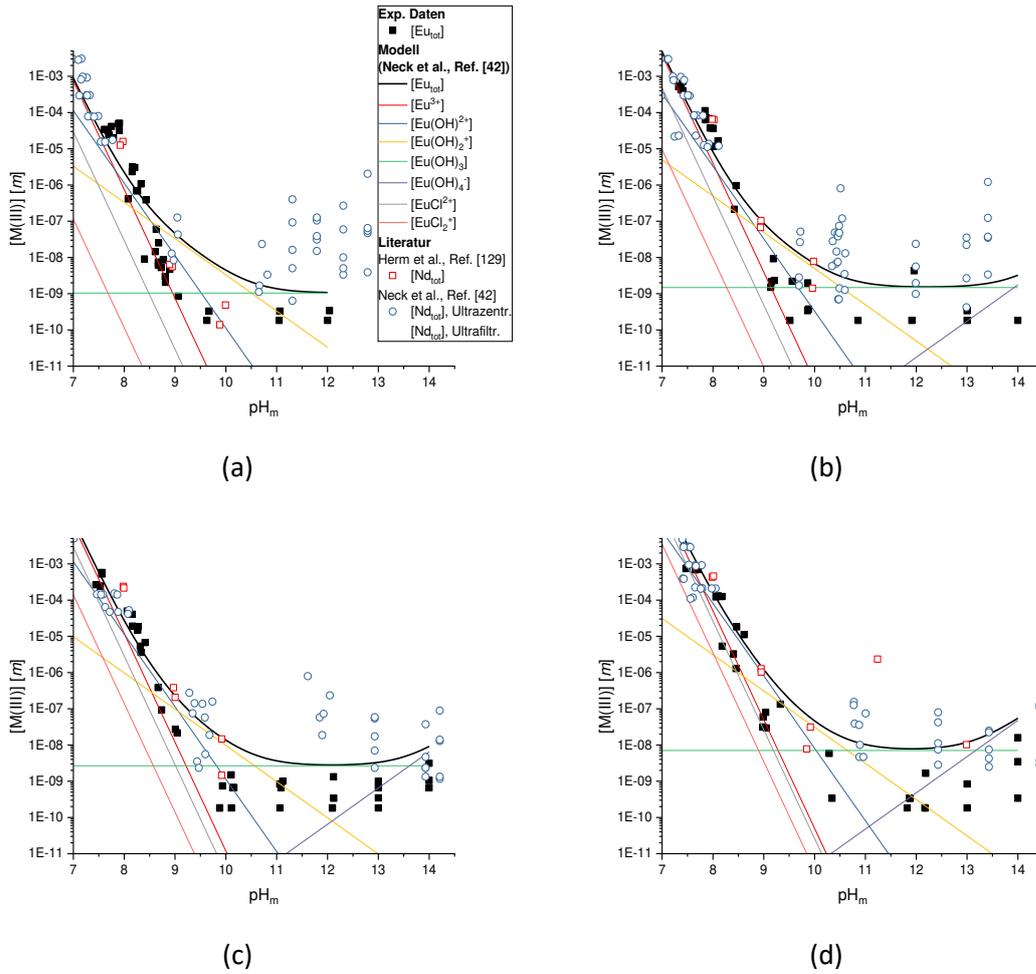


Abbildung 66: Löslichkeit von $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ in NaCl-Lösung bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, bei eingesetzter Ionenstärke I_m (a) 0.1 m , (b) 1.0 m , (c) 2.5 m , (d) 5.0 m . Vergleich mit experimentellen Daten der Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ von Herm et al. und Neck et al. in I_m 0.1 m , 1.02 m , 2.64 m und 5.61 m NaCl, respektive.^[42, 129] Berechnete Löslichkeit (Linie) mittels SIT und Parametern von Neck et al..^[42]

9.4. Hydrolyse von Cm(III)

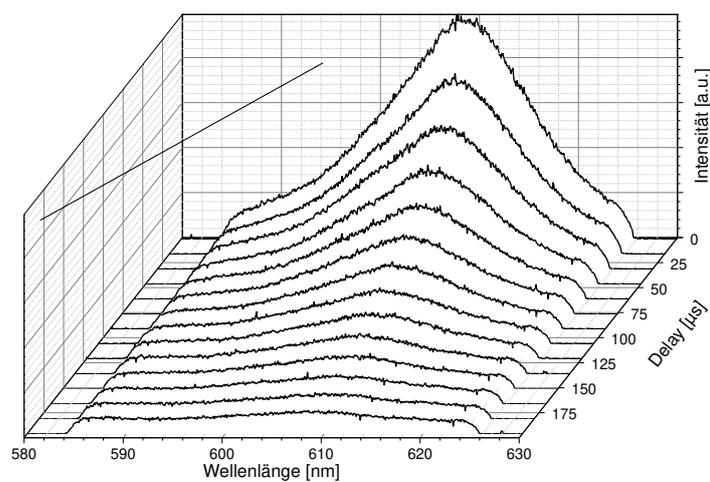


Abbildung 67: Emissionsspektren von Cm(OH)₃(am) in Abhängigkeit der Detektionsverzögerung. Ohne Baselinekorrektur.

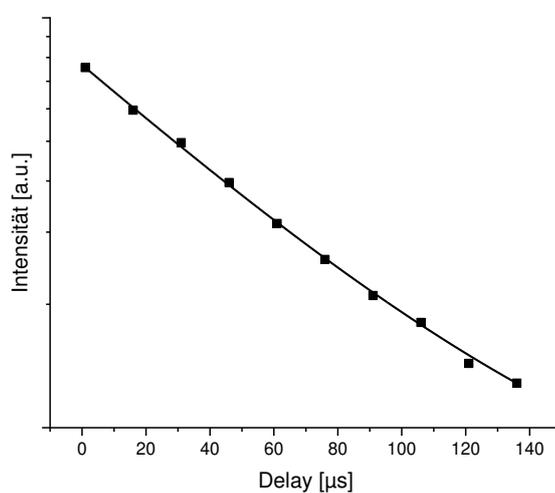


Abbildung 68: Monoexponentielle Abnahme der Emissionsintensität von Cm(OH)₃(am) in Abhängigkeit der Detektionsverzögerung. Die aus der Anpassung erhaltene Fluoreszenzlebensdauer beträgt $\tau = 42.9 \pm 1.0 \mu\text{s}$.

9.5. Aquatische Speziation Fluorid

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten der $\text{CmF}_n^{(3-n)+}$ Komplexe ist die Kenntnis der freien Fluoridkonzentration in Lösung als Funktion der Temperatur notwendig. In den eingesetzten Lösungen stellt dabei die Protonierung des Fluoridanions die wesentliche Assoziationsreaktion dar, die freies Fluorid aus der Lösung bindet:



Die Gleichgewichtslage der Reaktion wird durch die Stabilitätskonstante K_{HF} beschrieben:

$$K_{\text{HF}}^{\circ} = \frac{\{\text{H}^+\} \cdot \{\text{F}^-\}}{\{\text{HF}\}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{F}^-}}{\gamma_{\text{HF}}}$$

$$K'_{\text{HF}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = K_{\text{HF}}^{\circ} \cdot \frac{\gamma_{\text{HF}}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{F}^-}}$$

Während Werte für $K_{\text{HF}}^{\circ}(T)$ bis 200 °C in der Literatur vorhanden sind,^[A] müssen die Aktivitätskoeffizienten mittels der SIT berechnet werden. Hier ist der Einsatz von Interaktionskoeffizienten $\epsilon(i,k)_{25^{\circ}\text{C}}$ bis 200 °C möglich, wobei eine Fehlerabschätzung nötig ist. Hierzu werden die Aktivitätskoeffizienten für H^+ und F^- einerseits mittels der temperaturunabhängigen Koeffizienten $\epsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)_{25^{\circ}\text{C}}$ und $\epsilon(\text{F}^-, \text{Na}^+)_{25^{\circ}\text{C}}$ aus der NEA-TDB und andererseits mittels temperaturabhängiger $\epsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)(T)$ und $\epsilon(\text{F}^-, \text{Na}^+)(T) \approx \epsilon(\text{Cl}^-, \text{Na}^+)(T)$ aus der Literatur berechnet und verglichen.^[B,C] Für eine Lösung von $I_m = 0.1 \text{ m}$ (NaCl), wie sie in der konditionalen Messreihe in Kapitel 6.3 eingesetzt wurde, beläuft sich die maximale Abweichung der Aktivitätskoeffizienten beider Rechnungen auf $\Delta\gamma_{\text{H}^+} = 0.014$, sowie $\Delta\gamma_{\text{F}^-} = 0.005$. Im Rahmen der Äquivalenzannahme von $\epsilon(\text{F}^-, \text{Na}^+)(T) \approx \epsilon(\text{Cl}^-, \text{Na}^+)(T)$, die durch die Ladung der Ionen gerechtfertigt ist, sind die Abweichungen sehr klein. Daher ist der Fehler, der durch die Verwendung temperaturunabhängiger Interaktionskoeffizienten $\epsilon(i,k)_{25^{\circ}\text{C}}$ auftritt, vernachlässigbar.

Die aquatische Speziation des Fluorid in Abhängigkeit der Temperatur kann damit in sehr guter Näherung mit den berechneten Stabilitätskonstanten $K'_{\text{HF}}(T)$ unter den folgenden Annahmen berechnet werden:

1. Die Elektrolyte des Systems NaF, HCl und NaCl sowie des Systems NaF, HClO_4 und NaClO_4 sind bei den eingesetzten Konzentrationen für alle Temperaturen vollständig dissoziiert
2. Die temperaturabhängige konditionale Stabilitätskonstante $K'_{\text{HF}}(T)$ kann wie gezeigt mittels temperaturunabhängiger $\epsilon(i,k)_{25^{\circ}\text{C}}$ berechnet werden
3. Die Autoprotolyse des Wassers ist gegenüber der mittels Säure zugesetzten Protonenkonzentration vernachlässigbar

4. Die Fluoridgeamtkonzentration ergibt sich als Summe aus F^- und HF in Lösung:

$$[F^-]_{tot} = [F^-] + [HF]$$

5. Die Protonengesamtkonzentration ergibt sich als Summe aus H^+ und HF in Lösung:

$$[H^+]_{tot} = [H^+] + [HF]$$

Aus den gegebenen Gleichungen folgt schließlich nach Lösen der quadratischen Gleichung:

$$[F^-] = \frac{1}{2} \left[-([H^+]_{tot} - [F^-]_{tot} + K'_{HF}(T)) + \sqrt{([H^+]_{tot} - [F^-]_{tot} + K'_{HF}(T))^2 + 4 \cdot K'_{HF}(T) \cdot [F^-]_{tot}} \right]$$

Der Berechnung der freien Fluoridkonzentration in dieser Arbeit liegen die folgenden thermodynamischen Funktionen zugrunde:^[A-C]

$$\log K^\circ(\text{HF}, 25^\circ\text{C}) = -3.18$$

$$\Delta_R H_m(\text{HF}) = -13.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)_{25^\circ\text{C}} = 0.12$$

$$\varepsilon(\text{F}^-, \text{Na}^+)_{25^\circ\text{C}} = 0.02$$

$$\Delta\varepsilon(\text{HF})_{25^\circ\text{C}} = 0.12 \text{ m}^{-1}$$

- [A] A. J. Ellis, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1963**, 4300.
- [B] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand, *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, North Holland Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, **2003**.
- [C] Y. Xiong, *Geochem. Trans.* **2006**, 7, 4.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Zur Thermodynamik trivalenter Actiniden bei erhöhten Temperaturen

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit: _____

Hochschule und Jahr: _____

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: _____

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung.