
Inaugural - Dissertation

ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER
NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN
GESAMTFAKULTÄT
DER
RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

vorgelegt von:

Name:

Patrik WEßLING, *M.Sc.*

aus:

Herrenberg

Tag der mündlichen Prüfung:

16. Oktober 2020

RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

**Extraktions- und Speziationsuntersuchungen
zur Optimierung des
EURO-GANEX-Prozesses**

VORGELEGT VON

Patrik Andreas WEBLING

Erstgutachter:

Prof. Dr. Petra J. PANAK

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Giuseppe MODOLO

ausgeführt am

Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

sowie dem

Institut für Nukleare Entsorgung am Karlsruher Institut für Technologie

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von November 2017 bis Juli 2020 unter der Betreuung von Frau Prof. Dr. Petra J. Panak und Herrn Dr. Andreas Geist am Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und dem Institut für angewandte physikalische Chemie der Universität Heidelberg.

Größter Dank gilt meinen beiden Betreuern Frau Prof. Dr. Petra J. Panak und Herrn Dr. Andreas Geist für die exzellente wissenschaftliche Betreuung, die interessante Fragestellung und Themenvergabe, sowie die stete Bereitschaft und Verfügbarkeit für fachliche Diskussionen.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Geckeis, dem Leiter des Instituts für Nukleare Entsorgung, für die Bereitstellung der Labore in Karlsruhe bedanken.

Frau Tanja Kisely, Frau Cornelia Walschburger sowie Herrn Dr. Christian Adam und Herrn Thomas Sittel gilt ebenfalls mein Dank für die schnelle und reibungslose Unterstützung bei den Alphaspektrometrie-, ICP-MS- und NMR-Messungen.

Ein weiteres Dankeschön gilt Herrn Udo Müllich, meinen Forschungspraktikanten Felix, Elise und Jonas, unserer wissenschaftlichen Hilfskraft Cedric sowie meinem Masterstudenten Tobias, welche alle maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderes Dankeschön gilt meinen Kollegen Thomas, Martin, Nicole, Michael und Fabian für die lustigen Kaffeepausen und ein stets entspanntes und tolerantes Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt außerdem Martin für so manch lustige Autofahrt.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie für die jahrelange Unterstützung und Begleitung durch mein Studium bedanken. Meinem Verlobten Tom gilt besonderer Dank, da er nie aufhört an mich zu glauben, mich immer unterstützt und stets eine Quelle der Motivation für mich ist. Ohne ihn und meine Familie wäre mein Studium nicht möglich gewesen.

Abstract

The recycling of actinides in spent nuclear fuel is a goal pursued by several countries to reduce the long-term radiotoxicity and heat load of spent nuclear fuel. Several liquid-liquid extraction processes are being developed for the selective separation of actinides. After removal of the bulk uranium the transuranic elements (TRU) Np, Pu, Am and Cm are separated from the lanthanides (Ln(III)) and fission products by the EURO-GANEX-process. This is achieved by first co-extracting both TRU and Ln(III) using a mixture of the extractant TODGA and a modifier dissolved in kerosene. The modifier is required to ensure a sufficient plutonium loading capacity. Afterwards the TRU are selectively stripped using a mixture of the complexants aceto-hydroxamic acid (AHA) and the sulphonated bistriazinylpyridine SO₃-Ph-BTP.

This thesis aims at optimizing both the aqueous and organic phases of the EURO-GANEX-process. The first part focuses on the aqueous phase. A sulfur free complexant is needed exhibiting complexing properties similar to SO₃-Ph-BTP. PTD-OMe is a potential candidate. Using time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS), the speciation of Cm(III) with PTD-OMe in mono- and biphasic systems is studied. PTD-OMe proves to be a strong complexant. However, due to the elevated pK_a of 2.54 the selectivity for actinides is lower. The second part of this thesis focuses on the optimization of the organic phase. The goal is to define a system consisting of only one extractant in one diluent without the need for a modifier. Two systems are studied. The extractant TODGA dissolved in aromatic diluents: Distribution data are determined and the speciation under extraction conditions in the organic phase – also in presence of high Ln(III) or Sr(II) concentrations – is studied. The extractant mTDDGA dissolved in kerosene: mTDDGA exists in two diastereomeric forms. The Cm(III) and Eu(III) speciation with both diastereomers is determined in mono- and biphasic systems using TRLFS. By combining TRLFS, vibronic side-band spectroscopy (VSBS) and DFT calculations, a ternary M-L-NO₃ species is identified under extraction conditions and its stoichiometry is determined.

To assess the applicability of either system in a GANEX process, extraction experiments in dependence of the Pu(IV) concentration are performed. The cis-mTDDGA/Exxsol D80-system is able to extract more than 48 g/L of plutonium making it a potential candidate for the EURO-GANEX-process.

Kurzzusammenfassung

Zur Reduktion der Langzeitradiotoxizität und der Wärmeleistung von abgebrannten Kernbrennstoffen wird in einigen Ländern ein Recycling der Actiniden angestrebt. Zur selektiven Abtrennung der Actiniden aus abgebrannten Kernbrennstoffen werden verschiedene flüssig-flüssig-Extraktionsprozesse entwickelt. Durch den EURO-GANEX-Prozess werden nach erfolgter Uranabtrennung die Transuranelemente (TRU) Np, Pu, Am, Cm zusammen von den Lanthaniden (Ln(III)) und den Spaltprodukten abgetrennt. Dies wird durch eine Koextraktion der TRU und Ln(III) mit dem Extraktionsmittel TODGA und einem Modifier gelöst in Kerosin ermöglicht. Der Modifier gewährleistet eine hohe Plutoniumbeladungskapazität der organischen Phase. Anschließend werden die TRU selektiv mit einer Mischung der Komplexmierungsmittel Acetohydroxamsäure (AHA) und dem schwefelhaltigen Bistriazinylpyridin $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ in die wässrige Phase rückextrahiert. Ziel dieser Doktorarbeit ist es, die wässrige und organische Phase des EURO-GANEX-Prozesses zu optimieren. Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der wässrigen Phase. Ziel ist es, ein schwefelfreies Komplexmierungsmittel zu finden, das vergleichbare Komplexmierungs- und Extraktionseigenschaften wie $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ aufweist. Als mögliche Alternative wurde PTD-OMe untersucht. Mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) wird die Speziation von Cm(III) mit PTD-OMe in ein- und zweiphasigen Systemen bestimmt. PTD-OMe zeichnet sich dabei durch sehr gute Komplexmierungseigenschaften aus. Aufgrund des erhöhten pK_s -Werts von 2.54 ist die Selektivität für An(III) unter Extraktionsbedingungen jedoch geringer. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung der organischen Phase. Die organische Phase soll dabei nur aus einem Extraktionsmittel in einem Verdünnungsmittel bestehen und trotzdem eine hohe Plutoniumbeladungskapazität aufweisen. Zwei Systeme werden untersucht. Das Extraktionsmittel TODGA in aromatischen Verdünnungsmitteln: Es werden grundlegende Verteilungsverhältnisse bestimmt und die Speziation unter Extraktionsbedingungen – auch bei hohen Beladungen der organischen Phase mit Ln(III) und Sr(II) – ermittelt. Das Extraktionsmittel mTDDGA in Kerosin: mTDDGA existiert in zwei diastereomeren Formen. Mittels TRLFS wird die Speziation von Cm(III) und Eu(III) mit beiden Diastereomeren bestimmt. Zusätzlich kann eine ternäre M-L- NO_3 -Spezies unter Extraktionsbedingungen durch eine Kombination aus TRLFS, vibronischer Seitenbandenspektroskopie (VSBS) und DFT-Rechnungen nachgewiesen und deren Stöchiometrie bestimmt werden. Im Hinblick auf eine Anwendung der beiden Systeme im EURO-GANEX-Prozess, wird deren Pu(IV)-Beladungskapazität bestimmt. Das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System kann mit mehr als 48 g/L Pu(IV) beladen werden, wodurch es sich als eine sehr gute Optimierung für den EURO-GANEX-Prozess auszeichnet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Zielsetzung	3
2. Kenntnisstand	7
2.1. Actinidenrecycling	7
2.1.1. Zusammensetzung abgebrannter Kernbrennstoffe	8
2.1.2. Homogenes vs. Heterogenes Recycling	8
2.1.3. Heterogenes Recycling – eine Übersicht	10
2.1.4. Homogenes Recycling – die GANEX-Prozesse	11
2.2. Chemie der Lanthaniden und Actiniden	16
2.2.1. Oxidationsstufen	16
2.2.2. Koordinationschemie der f-Elemente	18
2.3. Spektroskopische Eigenschaften von Actiniden und Lanthaniden in Lösung . .	20
2.3.1. Spektroskopische Eigenschaften von Eu(III)	20
2.3.2. Spektroskopische Eigenschaften von Cm(III)	25
2.3.3. Spektroskopische Eigenschaften von Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI)	28
2.4. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie	30
3. Experimenteller Teil	33
3.1. Verwendete Chemikalien und Materialien	33
3.2. Herstellung der Pu(IV)-Stammlösung	33
3.3. Angewandte Untersuchungsmethoden	34
3.3.1. NMR-Spektroskopie	34
3.3.2. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)	35
3.3.3. Vibronische Seitenbandenspektroskopie (VSBS)	36
3.3.4. Flüssig-flüssig Extraktion	37
3.3.5. UV/Vis-Spektroskopie	37
3.4. Speziationsuntersuchungen von Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexen	38
3.5. Optimierung der wässrigen Phase	38

3.6.	Optimierung der organischen Phase	39
3.7.	Untersuchungen in Abhängigkeit der Pu(IV)-Konzentration sowie Alpharadiolyse	41
3.8.	Quantenchemische Methoden	41
4.	Speziationsuntersuchungen von Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexen	45
4.1.	Stöchiometrie der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe in 1-Oktanol	45
4.2.	Stöchiometrie der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe unter Extraktionsbedin- gungen	47
4.2.1.	Vibronische Seitenbandenspektroskopie (VSBS)	48
4.2.2.	Quantenchemische Berechnungen der vibronischen Seitenbanden	49
5.	Optimierung der wässrigen Phase	53
5.1.	PTD-OMe als selektives Komplexmierungsmittel	53
5.1.1.	Bestimmung des pK_s -Wertes von PTD-OMe	54
5.1.2.	Quantenchemische Berechnungen zur Protonierung von PTD-OMe . . .	57
5.1.3.	Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in 10^{-3} mol/L HClO ₄	59
5.1.4.	Speziationsuntersuchungen unter Extraktionsbedingungen	62
5.1.5.	Vergleich von PTD und PTD-OMe	63
5.2.	Fazit	64
6.	Optimierung der organischen Phase	67
6.1.	TODGA in aromatischen Verdünnungsmitteln	68
6.1.1.	Extraktion von HNO ₃	68
6.1.2.	Extraktion von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden	70
6.1.3.	Cm(III)- und Eu(III)-Speziation in der organischen Phase unter Extrak- tionsbedingungen	75
6.1.4.	Untersuchungen in Abhängigkeit der Ln(III)-Konzentration	76
6.1.5.	Spektroskopische Untersuchungen von mit Ln(III) beladenen organi- schen Extraktionsphasen	78
6.1.6.	Extraktion von Sr(II)	84
6.1.7.	Untersuchungen in Abhängigkeit der Sr(II)-Konzentration	86
6.1.8.	Fazit	88
6.2.	cis- und trans-mTDDGA in Exxsol D80 und alkoholischen Lösungen	90
6.2.1.	Komplexierung von Cm(III) mit cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O	91
6.2.2.	Komplexierung von Cm(III) mit trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O	95
6.2.3.	Komplexierung von Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O	98

6.2.4.	Vergleich und Diskussion der Stabilitätskonstanten	101
6.2.5.	Speziationsuntersuchungen in der organischen Phase nach Extraktion aus HNO ₃	103
6.2.6.	Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauern der cis-/trans-mTDDGA- Komplexe	106
6.2.7.	Einfluss der TBAN-Konzentration auf die Cm(III)- und Eu(III)-Speziation mit cis- und trans-mTDDGA	108
6.2.8.	Quantenchemische Berechnungen	112
6.2.9.	VSBS Untersuchungen von Cm(III) mit trans-mTDDGA	114
6.2.10.	Speziationsuntersuchungen in der organischen Phase nach Extraktion aus HCl	116
6.2.11.	Fazit	119
7.	Untersuchungen in Abhängigkeit der Pu(IV)-Konzentration sowie Alpha- radiolyse	123
7.1.	Bestimmung der Beladungskapazität der untersuchten organischen Systeme . .	124
7.1.1.	TODGA/DIPB	124
7.1.2.	cis-mTDDGA/Exxsol D80	127
7.2.	Bestimmung der Oxidationsstufe von Plutonium in der organischen Phase der untersuchten Systeme	130
7.3.	Stabilität des TODGA/DIPB- und cis-mTDDGA/Exxsol D80-Systems gegen- über Alpharadiolyse	134
7.3.1.	TODGA/DIPB	135
7.3.2.	cis-mTDDGA/Exxsol D80	137
7.4.	Fazit	139
8.	Zusammenfassung	141
	Literaturverzeichnis	149
A.	Anhang	I
B.	Publikationen	XIII

Abkürzungsverzeichnis

AmSel	engl.: Americium selective extraction
CDTA	Trans-1,2-cyclohexandiamintetraessigsäure
CHALMEX	Chalmers-GANEX-Prozess
CyMe ₄ -BTBP	6,6'-bis-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
DEHiBA	N,N-di-(2-ethylhexyl)isobutyramid
DFT	engl.: Density functional theory
DGA	Diglycolamid
DIAMEX	engl.: Diamide extraction
DIPB	1,4-Diisopropylbenzol
DMDOHEMA	N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxy-ethyl)malonamid
EXAm	engl.: Extraction of americium
Exxsol D80	Kerosin, Eigenname
FI	Fluoreszenzintensität
FRET	engl.: Förster resonance energy transfer
FS-13	Phenyltrifluoromethylsulfon
FWHM	engl.: Full width at half maximum
GANEX	engl.: Grouped actinide extraction
ICP-MS	engl.: Inductively coupled plasma mass spectrometry
iPrOH	2-Propanol
i-SANEX	engl.: Innovative selective actinide extraction
LSC	engl.: Liquid scintillation counting
MOX	Mischoxid
mTDDGA	2,2'-Oxybis(N,N-didecylpropanamid)
NMR	engl.: Nuclear magnetic resonance
PTD	3,3'-(Pyridin-2,6-diylbis(1H-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(propan-1-ol)

PTD-OMe	3,3'-((4-Methoxypyridin-2,6-diyl)bis(1H-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(propan-1-ol)
PUREX	engl.: Plutonium, uranium, reduction, extraction
SANEX	engl.: Selective actinide extraction
SO ₃ -Ph-BTP	Tetranatrium-3,3',3'',3'''-(pyridin-2,6-diylbis-(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat
tBuB	<i>tert</i> -Butylbenzol
TEDGA	N,N,N',N'-Tetra-ethyldiglycolamid
TODGA	N,N,N',N'-Tetra-octyldiglycolamid
TPH	Hydriertes Tetrapropylen, Kerosin
TRLFS	engl.: Time-resolved laser fluorescence spectroscopy
VSBS	engl.: Vibronic side-band spectroscopy

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1. Einleitung

Um den globalen Energiebedarf zu decken, wird weltweit die Kernspaltung zur Energiegewinnung verwendet.^[1] Bei der Kernspaltung entstehen neben den Spaltprodukten auch Transurane. Diese werden durch (n, γ)- oder (n,2n)-Reaktionen und anschließende β^- -Zerfällen aufgebaut, wodurch die Elemente Pu - Cm in den Reaktoren gebildet werden. Der bei der Kernspaltung entstehende Abfall ist hochradioaktiv und wärmeentwickelnd. Der zu erwartende Volumenanteil der hochradioaktiven Abfälle beträgt ca. 10% des einzulagernden Abfalls. In diesem Bruchteil befinden sich jedoch 99% der einzulagernden Gesamtaktivität, weshalb die Entsorgung von hochradioaktiven Abfällen sehr anspruchsvoll ist. Weltweit ist eine Endlagerung in tiefengeologischen Formationen vorgesehen.^[2,3]

Die Actiniden, welche in abgebrannten Brennstoffen enthalten sind, können erneut für die Kernspaltung zur Gewinnung von Energie verwendet werden.^[4] Bereits seit den 1970er Jahren wird in einigen Ländern, wie zum Beispiel Frankreich, der PUREX-Prozess (engl. Plutonium, uranium, reduction, extraction) industriell verwendet, um das restliche Uran und das entstandene Plutonium aus abgebrannten Brennelementen zurückzugewinnen und zu Mischoxid-Brennelementen (MOX) zu verarbeiten.^[5] Ein Recycling von Uran und Plutonium schont somit das natürliche Uranvorkommen und kann das Volumen des radioaktiven Abfalls reduzieren.^[6] Ein vollständiges Actinidenrecycling, welches die zusätzliche Abtrennung der Elemente Neptunium, Americium und Curium bedeuten würde, würde zudem die Langzeitradiotoxizität des radioaktiven Abfalls reduzieren. Die Abtrennung von Americium würde außerdem die Langzeitwärmeleistung des radioaktiven Abfalls verringern, wodurch eine kompaktere Anordnung des radioaktiven Abfalls im Endlager möglich wäre und die Größe eines Endlagers reduziert werden könnte.^[4]

Um neben Uran und Plutonium auch effizient Neptunium, Americium und Curium spalten zu können, werden schnelle Neutronen benötigt, da die Wirkungsquerschnitte einiger Transurane ($^{237}_{93}\text{Np}$, $^{241}_{95}\text{Am}$, $^{243}_{95}\text{Am}$, $^{242}_{96}\text{Cm}$, $^{244}_{96}\text{Cm}$), welche in abgebrannten Kernbrennstoffen gefunden werden, zu klein für eine effektive Spaltung mit thermischen Neutronen sind. Die Spaltung von

Transurane mit schnellen Neutronen ist in Forschungsreaktoren bereits möglich. Die Reaktoren, welche zur kommerziellen Energiegewinnung durch Spaltung von Transuranen mit schnellen Neutronen (Generation IV - Reaktoren) benötigt werden, befinden sich derzeit jedoch noch in der Entwicklung.^[7]

Um die in abgebrannten Kernbrennstoffen enthaltenen Transurane zu neuen Brennstoffen verarbeiten zu können, müssen diese vorab entweder gemeinsam oder einzeln abgetrennt und anschließend in neue Brennstoffe überführt werden. Zur Abtrennung von Actiniden aus abgebrannten Brennstoffen werden weltweit verschiedene Prozesse entwickelt, welche unter anderem auf dem Prinzip der flüssig-flüssig-Extraktion beruhen. Ein solcher Prozess, welcher im Rahmen mehrerer EU-Projekte entwickelt wurde, ist der EURO-GANEX-Prozess (engl.: Grouped Actinide Extraction, Abbildung 1.1).

Die Ausgangslösung (Feedlösung) besteht aus abgebrannten Brennelementen, welche in Salpetersäure aufgelöst wurden. Zuerst wird das Uran selektiv abgetrennt, während die Spaltprodukte sowie die Transurane in der wässrigen Phase zurückbleiben.^[8] Diese bilden das Raffinat und gleichzeitig die Feedlösung für den EURO-GANEX-Prozess, in welchem alle Transurane gemeinsam von den Spaltprodukten abgetrennt werden.

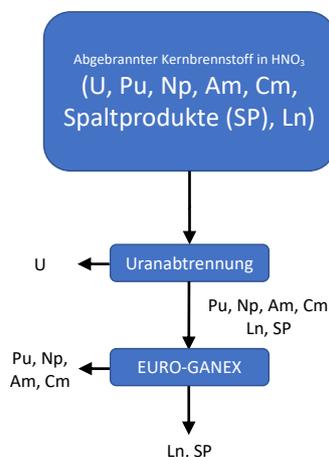


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung des EURO-GANEX-Prozesses.

Die vorliegende Doktorarbeit beschäftigt sich mit den einzelnen Extraktionsschritten des EURO-GANEX-Prozesses.

Die selektive Abtrennung der Transurane aus dem Raffinat der Uranabtrennung erfolgt durch Koextraktion der Actiniden und Lanthaniden und anschließender selektiver Rückextraktion der Actiniden. Die Actiniden und die Lanthaniden, welche einen wesentlichen Teil der Spaltprodukte darstellen, werden mit 0.2 mol/L N,N,N',N'-tetra-n-octyl-3-oxa-pentandiamid (TODGA, Abbildung 1.2) und 0.5 mol/L N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxy-ethyl)malonamid

(DMDOHEMA, Abbildung 1.2) in Kerosin in die organische Phase extrahiert, wobei die restlichen Spaltprodukte in der wässrigen Phase verbleiben. Die mit Actiniden und Lanthaniden beladene organische Phase wird anschließend mit einer neuen wässrigen Phase kontaktiert, welche aus 1 mol/L Acetohydroxamsäure (AHA, Abbildung 1.2) und 0.055 mol/L Tetranatrium-3,3',3'',3'''-(pyridin-2,6-diylbis-(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat ($\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$, Abbildung 1.2) in 0.5 mol/L HNO_3 besteht. Dadurch werden die Actiniden selektiv in die wässrige Phase rückextrahiert, während die Lanthaniden in der organischen Phase verbleiben.^[9,10]

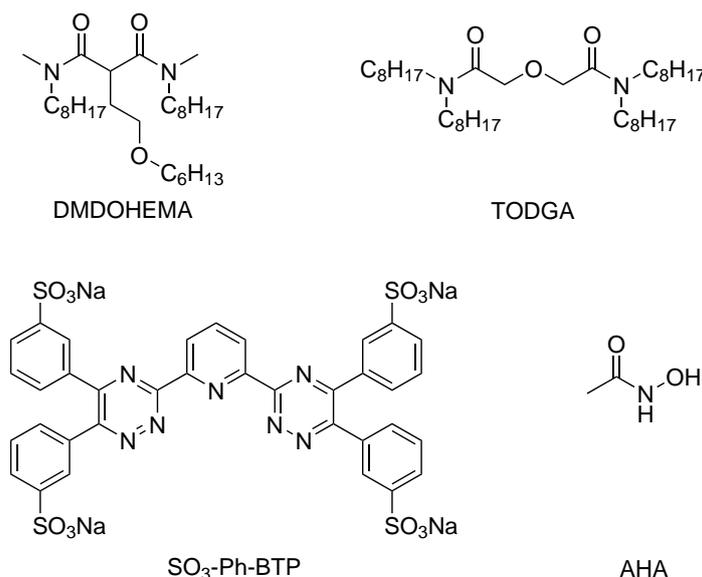


Abbildung 1.2.: Strukturformeln von DMDOHEMA, TODGA, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ und AHA.

1.2. Zielsetzung

Ziel der Doktorarbeit ist es, grundlegende Untersuchungen im Hinblick auf eine Optimierung des EURO-GANEX-Prozesses durchzuführen. Im ersten Extraktionsschritt werden im bestehenden Prozess ein Extraktionsmittel (TODGA) und ein Modifier (DMDOHEMA) in Kerosin verwendet. Der Modifier wird benötigt, um eine ausreichende Plutoniumbeladung in der organischen Phase zu gewährleisten.^[11] DMDOHEMA extrahiert jedoch auch dreiwertige Actiniden und Lanthaniden.^[12,13] Die Speziation der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe unter Extraktionsbedingungen wurde im Rahmen der vorausgegangenen Masterarbeit mittels TRFLS (engl.: Time-resolved laser fluorescence spectroscopy) untersucht.^[14,15] In Ergänzung zu diesen Ergebnissen, werden in dieser Arbeit zusätzlich die vibronische Seitenbandenspektroskopie (VSBS, engl.: Vibronic side-band spectroscopy) angewendet und DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) durchgeführt.

Darüber hinaus soll die Zusammensetzung der organischen Phase dahingehend optimiert werden, dass sie nur aus einem Extraktionsmittel und einem Verdünnungsmittel besteht und trotzdem eine ausreichende Plutoniumbeladung ermöglicht. Die Effizienz und Selektivität des Extraktionsprozesses sollen dabei unverändert bleiben oder sogar verbessert werden.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit werden deshalb zwei Strategien verfolgt. Im ersten Fall wird das Extraktionsmittel TODGA verwendet, welches in den aromatischen Verdünnungsmitteln 1,4-Diisopropylbenzol (DIPB) oder tert-Butylbenzol (tBuB) gelöst ist. Hierbei wird das bestehende Extraktionsmittel beibehalten, während neue Verdünnungsmittel verwendet und getestet werden. Diese Verdünnungsmittel wurden ausgewählt, da beide bereits erfolgreich in anderen Extraktionsprozessen (TALSPEAK^[16,17], ALINA^[18,19], LUCA^[20]) verwendet wurden. Mittels flüssig-flüssig-Extraktion sollen Verteilungsverhältnisse für die Extraktion von Salpetersäure und den Metallionen in Abhängigkeit der Kontaktzeit, der Temperatur, der Salpetersäure-, Metallionen- und Ligandkonzentration bestimmt werden. Anschließend soll die Speziation von Cm(III) und Eu(III) mittels TRLFS unter Extraktionsbedingungen bestimmt werden. Im Falle von Eu(III) wird außerdem der Einfluss anderer dreiwertiger Lanthanide in hohen Konzentrationen auf die Eu(III)-Speziation mittels TRLFS untersucht.

In Rahmen der zweiten Strategie wird das Extraktionsmittel 2,2'-oxybis-(N,N-didecylpropanamid) (mTDDGA, Abbildung 1.3) gelöst in Exxsol D80 (Kerosin) verwendet. Es ist wie TODGA ein Diglycolamid, welches sich jedoch aufgrund seiner verlängerten Seitenketten durch eine höhere Beladungskapazität für Metallionen auszeichnet. Zudem wurden bereits erste, vielversprechende Untersuchungen zur Extraktion von Actiniden mit mTDDGA in n-Dodekan durchgeführt.^[21] Das Extraktionsmittel mTDDGA existiert in zwei diastereomeren Formen: dem R,R-Isomer (im Folgenden trans-mTDDGA genannt) und dem S,R-Isomer (im Folgenden cis-mTDDGA genannt). Die Speziation von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden in Alkohol-Wasser-Gemischen und unter Extraktionsbedingungen wird mittels TRLFS, VSBS und DFT untersucht. Cm(III) und Eu(III) dienen hierbei als Analoga für ihre jeweiligen Elementgruppen. Dabei ist der Einfluss der Stereoisomerie des Ligandens auf die Komplexbildung von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden von besonderem Interesse.

Des Weiteren werden für beide Systeme Untersuchungen in Abhängigkeit der initialen Plutoniumkonzentration durchgeführt, um die Beladungskapazität der organischen Phase zu bestimmen. Eine hohe Pu(IV)-Beladungskapazität ist essentiell für die Verwendung der untersuchten organischen Systeme im EURO-GANEX-Prozess. Zusätzlich wird die Stabilität der organischen Phasen gegenüber Alphastrahlung untersucht.

Die wässrige Phase, welche zur selektiven Rückextraktion der Actiniden aus der beladenen organischen Phase dient, enthält das nicht CHON-kompatible Komplexierungsmittel $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$. Das CHON-Prinzip besagt, dass Ligandmoleküle nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen sollten, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten und sekundäre Abfälle zu vermeiden.^[22]

Als eine mögliche Alternative wurde das CHON-kompatible Molekül 3,3'-((pyridin-2,6-diylbis(1H-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(propan-1-ol)) (PTD, Abbildung 1.3) mittels flüssig-flüssig-Extraktion und TRLFS untersucht.^[23,24] Die ermittelten Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe sind jedoch im Vergleich zu den Cm(III)- und Eu(III)-Komplexen mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ um 1.5 Größenordnungen kleiner.^[25]

Um die Komplexierungsstärke von PTD zu erhöhen, wurde 3,3'-((4-methoxypyridin-2,6-diylbis(1H-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(propan-1-ol)) (PTD-OMe, Abbildung 1.3) synthetisiert, in welchem das aromatische System durch eine Methoxygruppe am Pyridinring aktiviert ist. Durch eine ähnliche Aktivierung des aromatischen Systems konnten bereits die Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften anderer Komplexierungsmittel verbessert werden.^[26–28]

Zunächst soll für PTD-OMe der pK_s -Wert mittels NMR bestimmt werden. Anschließend wird die Cm(III)-Speziation in wässriger Lösung untersucht und Stabilitätskonstanten ermittelt, welche mit denen von PTD verglichen werden sollen. Abschließend wird die Speziation unter Extraktionsbedingungen untersucht, um den Einfluss der Aktivierung des aromatischen Systems auf die Extraktionseigenschaften von PTD-OMe zu bestimmen.

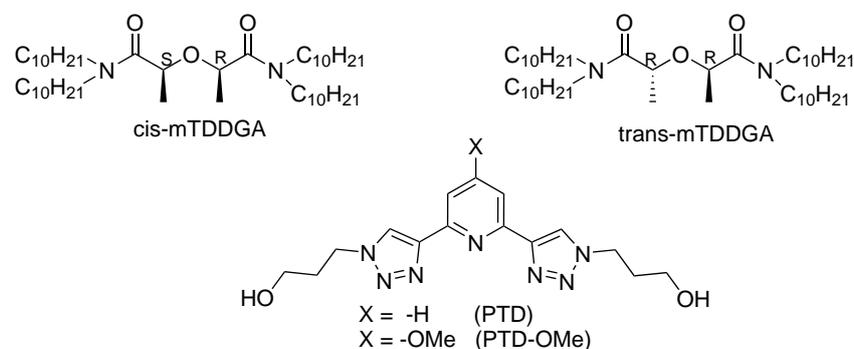


Abbildung 1.3.: Strukturformeln cis-/trans-mTDDGA, PTD und PTD-OMe.

2. Kenntnisstand

2.1. Actinidenrecycling

Unter dem Begriff Actinidenrecycling versteht man die Wiederverwendung der in abgebrannten Kernbrennstoffen enthaltenen Actiniden zur erneuten Energiegewinnung durch Kernspaltung. Bereits heutzutage wird in Ländern wie zum Beispiel Frankreich der PUREX-Prozess zur Abtrennung von Uran und Plutonium aus abgebrannten Brennstoffen industriell verwendet.^[29] Das zurückgewonnene Uran und Plutonium wird anschließend zu Mischoxid-Brennstoffen (MOX) verarbeitet, welche in den vorhandenen Leichtwasserreaktoren ein weiteres Mal eingesetzt werden können. Ein erneutes Recycling ist bei den derzeit verfügbaren Reaktoren, welche zur Energiegewinnung verwendet werden, nicht möglich und die abgebrannten MOX-Brennstoffe werden für die Endlagerung vorbereitet.^[30]

Um ein Multirecycling von abgebrannten Brennstoffen zu ermöglichen, werden Reaktoren benötigt in denen die Kernspaltung mit schnellen anstatt mit thermischen Neutronen stattfindet. Zusätzlich könnten mit schnellen Neutronen auch die minoren Actiniden – das sind die Elemente Neptunium, Americium und Curium – gespalten werden. Durch ein Multirecycling von abgebrannten Brennstoffen könnte zudem der Abbau von Natururan reduziert werden und die natürlichen Uranvorkommen würden geschont werden.^[6] Außerdem würde das Recycling der minoren Actiniden, insbesondere Americium, die Langzeitwärmeleistung des radioaktiven Abfalls reduzieren, wodurch die Größe eines Endlagers reduziert werden würden. Das Actinidenrecycling stellt somit eine Schlüsselrolle zur Etablierung eines geschlossenen Brennstoffkreislaufes dar.^[3]

Die Reaktoren (Generation IV, kurz: GEN IV), welche zur kommerziellen Energiegewinnung durch Kernspaltung mit schnellen Neutronen benötigt werden, befinden sich momentan noch in der Entwicklung.^[31]

2.1.1. Zusammensetzung abgebrannter Kernbrennstoffe

Die Zusammensetzung abgebrannter Kernbrennstoffe hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zu diesen zählen deren ursprüngliche Zusammensetzung, die Art des Reaktors, der Abbrand der Brennstoffe und deren Kühlzeit.

Die zur Zeit im Betrieb befindlichen Reaktoren sind zum größten Teil Leichtwasserreaktoren^[1], in denen mit thermischen Neutronen ^{235}U und ^{239}Pu gespalten werden können. Bei der Kernspaltung entstehen zum einen Spaltprodukte und zum anderen, durch die bei der Kernspaltung freiwerdenden Neutronen, welche zu (n,γ) - oder $(n,2n)$ -Reaktionen führen, Transurane.

In Abbildung 2.1 ist die prozentuale Zusammensetzung eines abgebrannten Uranoxid-Kernbrennstoffes aus einem Druckwasserreaktor nach einer Kühlung von zehn Jahren wiedergegeben.

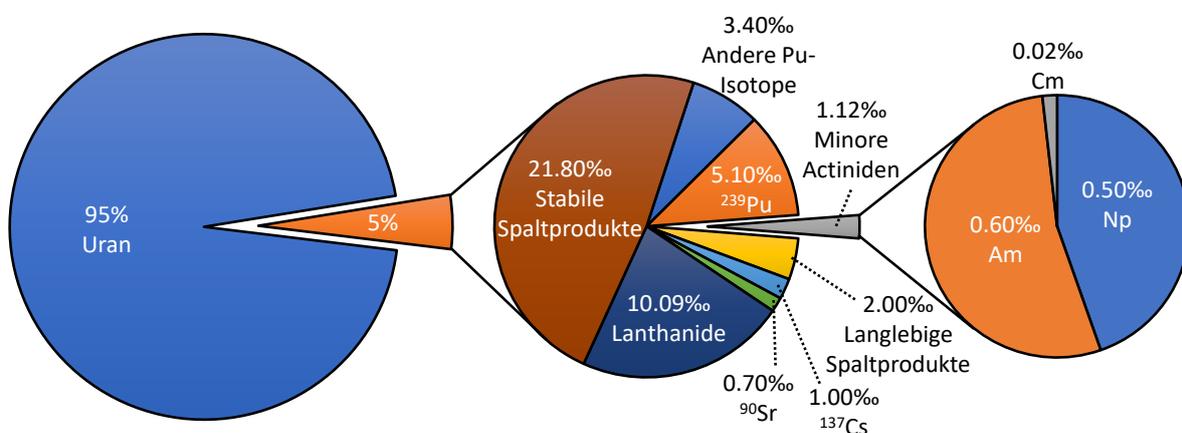


Abbildung 2.1.: Prozentuale Zusammensetzung eines abgebrannten Uranoxid-Brennstoffes eines Druckwasserreaktors gemäß Ref. [32] (Abbrand: 33 GWd/t, zehn Jahre Kühlung).

Es ist zu erkennen, dass der größte Teil (95%) des abgebrannten Brennstoffes aus nicht spaltbarem Uran besteht. Die restlichen 5% teilen sich in stabile Spaltprodukte (21.80%), Lanthanide (10.09%), Plutonium (5.10% ^{239}Pu , 3.40% andere Pu-Isotope), langlebige Spaltprodukte (2.00%, ^{129}I , ^{99}Tc , etc.), ^{137}Cs (1.00%), ^{90}Sr (0.70%) und die minoren Actiniden (0.50% Np, 0.60% Am und 0.02% Cm) auf. [32]

2.1.2. Homogenes vs. Heterogenes Recycling

Durch die Anwesenheit der minoren Actiniden ergeben sich besondere Anforderungen an das Design der Reaktorkerne der GEN-IV-Reaktoren. Die minoren Actiniden können dabei auf zwei verschiedene Arten im Reaktorkern angeordnet sein. In der ersten Variante werden die minoren Actiniden Americium und evtl. Curium in Form von Target-Pins punktuell an ausgewählten

Stellen im Reaktorkern platziert. Diese Pins sind umgeben von (U,Pu,Np)-Brennstoffen, wodurch sich eine heterogene Anordnung der Elemente Americium und Curium im Reaktorkern ergibt.

Die zweite Variante beschreibt eine gleichmäßige, homogene Verteilung aller Actiniden über den Reaktorkern, was durch die Herstellung von (U,Pu,MA)-Brennstoffen gewährleistet ist.^[7]

Alle Prozesse (Extraktions-, Calcinierungs-, Sinterprozesse, etc.), welche zur Herstellung von homo- bzw. heterogenen Brennstoffen beitragen, sowie der Reaktorbetrieb und der gesamte Brennstoffkreislauf mit homo- oder heterogenen Brennstoffen werden unter dem Konzept des Homogenen bzw. Heterogenen Recyclings zusammengefasst.

Beide Recyclingkonzepte haben in Bezug auf die Trennchemie, die benötigten Extraktionsprozesse, die Brennstoffherstellung und den Reaktorbetrieb ihre Vor- und Nachteile, welche von der OECD-NEA ausführlich diskutiert wurden.^[7]

Bezüglich der Trennchemie durch Extraktionsprozesse entstehen beim homogenen Recycling keine reinen Plutoniumströme, weshalb das homogene Recycling unter dem Gesichtspunkt der "Nicht-Proliferation" die bevorzugte Strategie ist.^[33]

Zur Herstellung von (U,Pu,MA)- und (U,Pu,Np)-Brennstoffen sowie zur Herstellung von Am/(Cm)-Targets wurden und werden weltweit verschiedene Extraktionsprozesse entwickelt, welche einer der beiden Recyclingstrategien zugeordnet werden können. Eine Übersicht an Extraktionsprozessen für eine homo- oder heterogene Recyclingstrategie ist in Abbildung 2.2 gegeben.

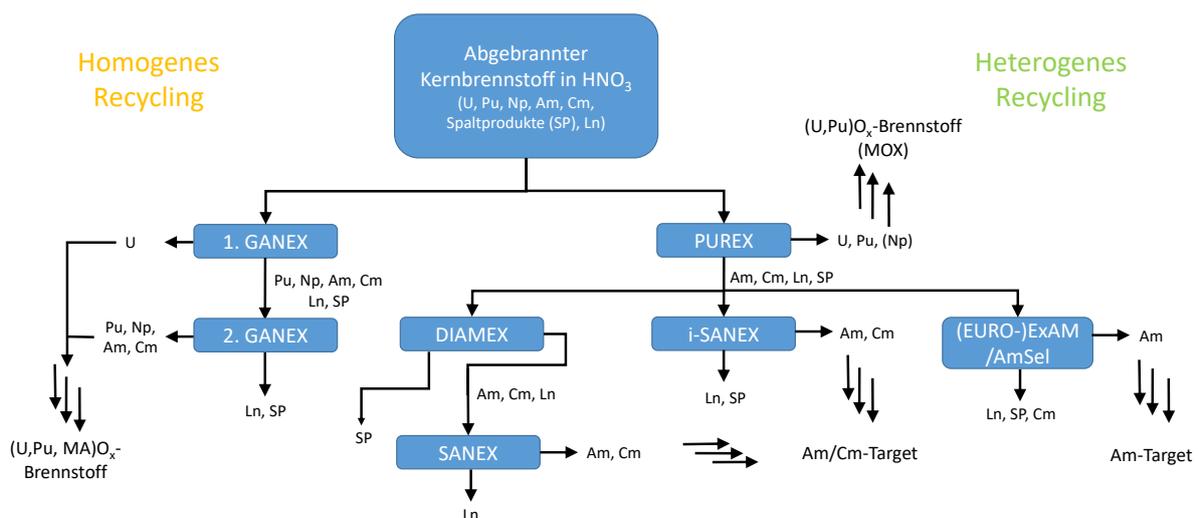


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung verschiedener Extraktionsprozesse, welche der homogenen oder heterogenen Recyclingstrategie zugeordnet werden können.

2.1.3. Heterogenes Recycling – eine Übersicht

Der PUREX-Prozess ist ein Extraktionsprozess, welcher seit circa 50 Jahren industriell genutzt wird, um U(VI) und Pu(IV) aus abgebrannten Kernbrennstoffen abzutrennen. Diese werden in Salpetersäure aufgelöst und die vier- und sechswertigen Actiniden werden anschließend mit Tri-n-butylphosphat (TBP, Abbildung 2.3) extrahiert.^[29] Die Variante des advanced-PUREX-Prozesses, in welcher Np(V) vor der Extraktion zu Np(VI) oxidiert wird, könnte zukünftig die zusätzliche Abtrennung von Np aus abgebrannten Brennstoffen mit TBP ermöglichen.^[34–36] Das Produkt des advanced-PUREX-Prozesses kann zur Herstellung von (U,Pu,Np)-Brennstoffen verwendet werden, was den advanced-PUREX-Prozess zu einem wichtigen Prozess für das heterogene Recycling macht.

Das Raffinat des advanced-PUREX-Prozesses enthält die Spaltprodukte, zu welchen auch die Lanthaniden zählen, und die dreiwertigen Actiniden Americium und Curium, die aufgrund ihrer Oxidationsstufe nicht durch TBP extrahiert werden. Zur Abtrennung von Americium und Curium aus diesem Raffinat wurden verschiedene Prozesse entwickelt:

Eine Möglichkeit stellt die Kombination von DIAMEX- (engl.: Diamide extraction) und SANEX-Prozess (engl.: Selective actinide extraction) dar. Im DIAMEX-Prozess werden mithilfe des Malonamids DMDOHEMA (Abbildung 1.2) die Lanthaniden, Americium und Curium abgetrennt, während die Spaltprodukte im Raffinat verbleiben.^[12,13,37,38] Im SANEX-Prozess werden anschließend die Actiniden von den Lanthaniden mithilfe von N-Donorliganden wie zum Beispiel Derivaten von Bis-Triazinylpyridin (BTP), Bis-Triazinylbipyridin (BTBP) oder Bis-Triazinylphenantrolin (BTPhen) abgetrennt (Abbildung 2.3).^[39–42]

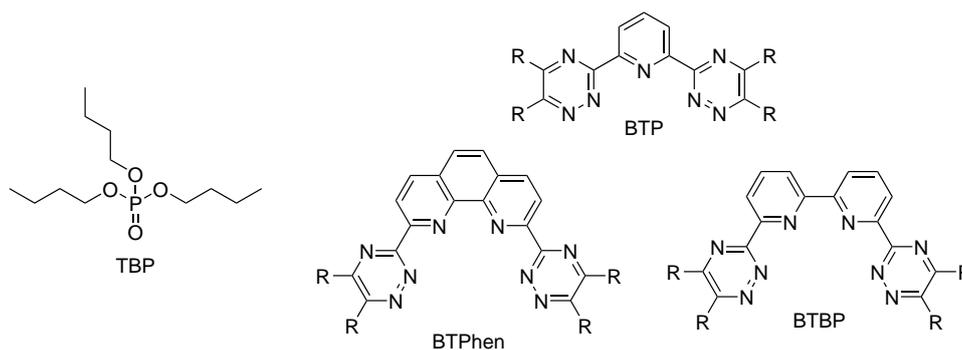


Abbildung 2.3.: Strukturformeln von TBP, BTPs, BTPhens und BTBPs.

Eine weitere Möglichkeit stellt der i-SANEX-Prozess dar. Dieser kann als eine Kombination aus DIAMEX- und SANEX-Prozess angesehen werden. Im i-SANEX-Prozess werden zunächst die dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit TODGA (Abbildung 1.2) in die organische Phase extrahiert, während die Spaltprodukte in der wässrigen Phase verbleiben. Anschließend werden die Actiniden durch selektive Komplexbildner, wie zum Beispiel SO₃-Ph-BTP

(Abbildung 1.2), zurück in die wässrige Phase extrahiert.^[43,44] Die Produkte des SANEX- und i-SANEX-Prozesses enthalten Americium und Curium. Im Falle des i-SANEX-Prozesses werden jedoch weniger Prozessschritte benötigt. Beide Produktlösungen können zur Herstellung von Am/(Cm)-Targets verwendet werden. Für die Herstellung reiner Am-Targets muss das Curium in einem weiteren Prozessschritt abgetrennt werden. Dies kann für die Brennstoffherstellung von Vorteil sein, da die Curiumisotope ^{242}Cm , ^{243}Cm und ^{244}Cm , welche in abgebrannten Brennstoffen enthalten sind, aufgrund ihrer hohen Aktivität und hohen Neutronendosisleistung die Brennstoffherstellung erschweren.^[7,45]

Eine alternative Möglichkeit zur selektiven Abtrennung von Americium aus dem Raffinat des (advanced)-PUREX-Prozesses stellt der (EURO-)EXAm- oder der AmSel-Prozess dar. Die anspruchsvolle, selektive Abtrennung von Americium wird durch eine Kombination von verschiedenen Extraktions- bzw. Komplexierungsmitteln erreicht. Die Produktlösung kann zur Herstellung von reinen Americiumtargets verwendet werden.^[46–50]

2.1.4. Homogenes Recycling – die GANEX-Prozesse

Die GANEX-Prozesse stellen Extraktionsprozesse dar, welche für das homogene Recycling von abgebrannten Brennstoffen entwickelt wurden und werden. Ziel dabei ist es, alle Actiniden gemeinsam aus abgebrannten Brennstoffen von den Spaltprodukten und Lanthaniden abzutrennen.^[9,10,51,52]

Hierzu werden drei Prozesse entwickelt:

1. Der CEA-GANEX-Prozess, dessen Entwicklung am französischen CEA (franz.: Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) stattfand.
2. Der CHALMEX-Prozess, welcher an der Chalmers Universität in Schweden entwickelt wurde.
3. Der EURO-GANEX-Prozess, welcher im Rahmen von EU-Projekten entwickelt wurde.

In allen GANEX-Prozessen erfolgt die Abtrennung der Actiniden in zwei Stufen. Zuerst wird das Uran, anschließend die Transurane abgetrennt. (vgl. Abbildung 2.4).

Uranabtrennung

Nachdem die abgebrannten Brennstoffe in Salpetersäure aufgelöst wurden, wird die Säurekonzentration auf 6 mol/L HNO_3 eingestellt und anschließend das Uran mit einer 1 mol/L Lösung des Monoamids N,N-di-(2-ethylhexyl)isobutyramid (DEHiBA, Abbildung 2.5) in TPH extrahiert. DEHiBA zeichnet sich durch seine hohe Selektivität für U(VI) gegenüber Pu(IV) und anderen Metallionen im abgebrannten Kernbrennstoff aus. Die Selektivität zwischen U(VI) und

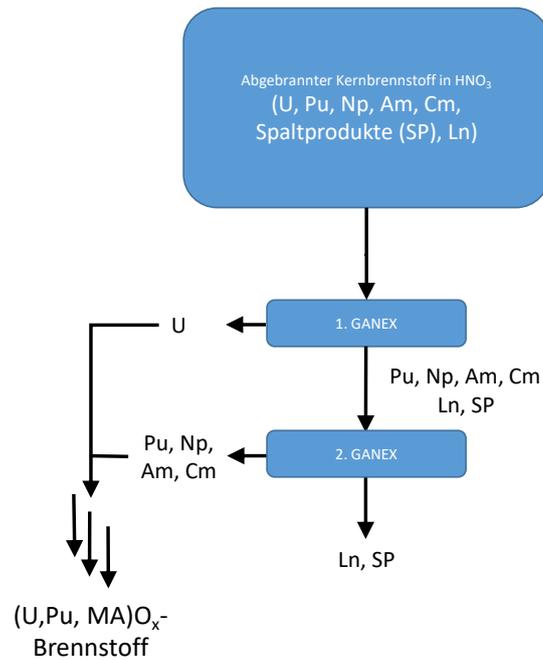


Abbildung 2.4.: Schematischer Ablauf der GANEX-Prozesse.

Pu(IV) kann über die Alkylketten gesteuert werden. Während lineare Ketten die Extraktion von Pu(IV) gegenüber U(VI) begünstigen, wird bei verzweigten Alkylketten die Extraktion von U(VI) gegenüber Pu(IV) bevorzugt.^[53] Mit DEHiBA wird aufgrund seiner verzweigten Alkylketten ein Trennfaktor $SF_{U(VI)/Pu(IV)}$ von 80 erhalten.^[54] Zudem zeichnet sich DEHiBA durch hohe Beladungskapazitäten für Actiniden aus ($[U(VI)] \geq 176 \text{ g/L}$ ^[8], $[Th(IV)] \approx 200 \text{ g/L}$ ^[53]). Bei der Extraktion werden neben U(VI) auch Np(VI) und Tc(VII) extrahiert. Durch ein “Scrubbing” mit Hydrazinnitrat ($N_2H_4 \cdot HNO_3$) werden diese reduziert und gelangen so zurück in die wässrige Phase. Das Uran wird zuletzt mit 0.01 mol/L Salpetersäure aus der organischen Phase rückextrahiert.^[8]

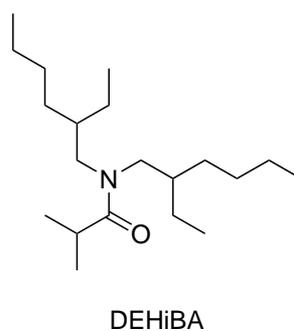


Abbildung 2.5.: Strukturformeln von DEHiBA.

Extraktion der Transurane

In der zweiten Stufe der GANEX-Prozesse sollen die Transuranelemente Np-Cm gemeinsam aus dem Raffinat der ersten Stufe extrahiert werden. Dies ist ein anspruchsvoller Trennvorgang, da die Extraktionsmittel in der Lage sein müssen, Actiniden in den Oxidationsstufen +III, +IV und +VI aus dem Raffinat zu extrahieren. Zusätzlich müssen die Extraktionssysteme große Mengen an Plutonium abtrennen können, da die GANEX-Prozesse unter anderem für das Recycling von abgebrannten Brennstoffen aus GEN-IV-Reaktoren entwickelt werden, in denen circa eine Größenordnung mehr Plutonium als in herkömmlichen Brennstoffen enthalten ist.^[9,10]

Im CEA-GANEX-Prozess erfolgt die Koextraktion der Actiniden und Lanthaniden mit einer Mischung aus DMDOHEMA (Abbildung 1.2) und HDEHP (Abbildung 2.6) in TPH. Dabei werden jedoch auch die Elemente Mo, Ru, Tc, Zr und Fe koextrahiert.^[55] Um die Actiniden selektiv von den Lanthaniden und den anderen koextrahierten Elementen zu trennen, sind mehrere Rückextraktionsschritte notwendig. Zuerst werden die Elemente Mo, Ru und Tc mithilfe von 0.4 mol/L Zitronensäure (Abbildung 2.6) bei pH = 2.7 rückextrahiert. Anschließend werden die Actiniden mit einer Mischung aus 0.1 mol/L Hydroxyharnstoff, 0.5 mol/L HEDTA (Abbildung 2.6) und 0.5 mol/L Zitronensäure bei pH = 3 abgetrennt. Der Hydroxyharnstoff dient dabei zur Reduktion von Np(VI). Zuletzt werden die Lanthaniden, Fe und Zr aus der organischen Phase rückextrahiert. Hierzu wird eine Lösung aus 0.5 mol/L Oxalsäure (Abbildung 2.6) und 0.2 mol/L N,N,N',N'-Tetra-ethylglycolamid (TEDGA, Abbildung 2.6) verwendet.^[10]

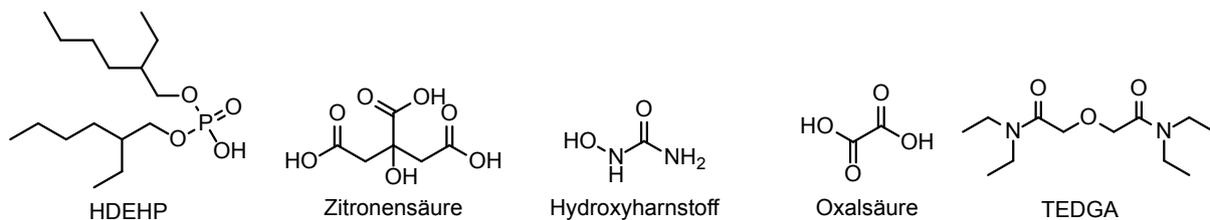


Abbildung 2.6.: Strukturformeln von HDEHP, Zitronensäure, Hydroxyharnstoff, Oxalsäure und TEDGA.

Im CHALMEX-Prozess wird eine Kombination der Extraktionsmittel TBP und 6,6'-bis-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (CyMe₄-BTBP, Abbildung 2.7) in Phenyltrifluoromethylsulfon (FS-13, Abbildung 2.7) verwendet, um die Transurane von den Lanthaniden und den Spaltprodukten zu trennen.^[56-58] TBP dient dabei zur Extraktion von Plutonium und Neptunium, während CyMe₄-BTBP Americium und Curium extrahiert. CyMe₄-BTBP zeichnet sich durch eine hohe Selektivität für dreiwertige Actiniden gegenüber Lanthaniden und einer hohen Stabilität gegenüber Salpetersäure aus. Es weist jedoch eine sehr langsame Kinetik für die Extraktion der Metallionen auf.^[59]

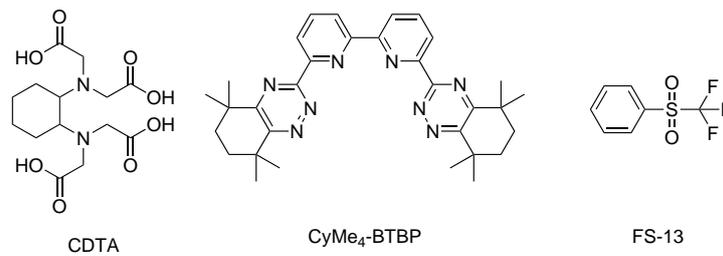


Abbildung 2.7.: Strukturformeln von CDTA, CyMe₄-BTBP und FS-13.

Im EURO-GANEX-Prozess wird eine Mischung aus 0.2 mol/L TODGA (Abbildung 1.2) und 0.5 mol/L DMDOHEMA (Abbildung 1.2) in Kerosin zur Extraktion der Actiniden verwendet, wobei die Lanthaniden koextrahiert werden. Um anschließend die Actiniden selektiv rückzuextrahieren, wird die beladenen organische Phase mit einer wässrigen Phase kontaktiert, welche aus 1 mol/L AHA (Abbildung 1.2) und 0.055 mol/L SO₃-Ph-BTP (Abbildung 1.2) in 0.5 mol/L HNO₃ besteht. Zuletzt werden die Lanthaniden mit 0.01 mol/L HNO₃ rückextrahiert.^[9,10] Der CEA-GANEX-^[8,51] und EURO-GANEX-Prozess^[10] wurden bereits im Labormaßstab mit hochaktiven Lösungen, welche durch Auflösung von abgebrannten Kernbrennstoffen gewonnen wurden, in sogenannten “Hot tests” erfolgreich getestet. Trotz der guten Ergebnisse für beide Prozesse ist es angedacht, die Prozesse weiter zu optimieren. Dabei soll die Anzahl an benötigten Extraktions- und Komplexmierungsmittel in beiden Prozesses verringert werden sowie auf die Notwendigkeit eines Modifiers verzichtet werden.

Problematische Spaltprodukte im EURO-GANEX-Prozess

Zu den problematischen Spaltprodukten des EURO-GANEX-Prozesses zählen unter anderem die Elemente Sr, Fe, Zr, Mo und Pd.^[9,10] Diese werden als problematisch bezeichnet, da sie bei der Extraktion der Actiniden und Lanthaniden durch TODGA und DMDOHEMA koextrahiert werden und anschließend nur schwer aus der beladenen, organischen Phase entfernt werden können.

Um eine Extraktion von Spaltprodukte zu verhindern, können der zu extrahierenden Lösung sogenannte Maskierungsmittel zugesetzt werden. Diese bilden mit den Spaltprodukten starke Komplexe in der wässrigen Phase und verhindern deren Extraktion. Im Falle des EURO-GANEX-Prozesses werden der Ausgangslösung (Feedlösung) 0.055 mol/L trans-1,2-cyclohexandiamintetraessigsäure (CDTA, Abbildung 2.7) zugesetzt, wodurch die Extraktion von Zr und Pd unterdrückt werden kann.^[9,60]

Die Elemente Sr und Fe sind problematisch, da sie im EURO-GANEX-Prozess in den Extraktions- und “Scrubbingstufen” akkumulieren.^[9,10] Abbildung 2.8 zeigt eine starke Vereinfachung eines Fließdiagramms.

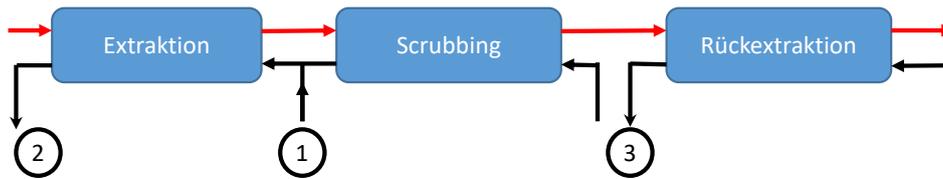


Abbildung 2.8.: Vereinfachte Darstellung eines Fließdiagramms des EURO-GANEX-Prozesses. Rote Pfeile: Organische Phase; schwarze Pfeile; wässrige Phase. Punkt 1: Zugabe Feedlösung; Punkt 2: Auslass Raffinat; Punkt 3: Auslass Produktlösung.

An Punkt 1 wird die Feedlösung zugegeben. Diese gelangt zu den Extraktionsstufen. In den Extraktionsstufen werden die Actiniden und Lanthanide, aber auch Sr und Fe in die organische Phase extrahiert ($D_{\text{Sr,Fe}} > 1$). Die beladene organische Phase wird zu den Scrubbingstufen geleitet, in welchen Sr und Fe in die wässrige Phase rückextrahiert werden ($D_{\text{Sr,Fe}} < 1$). Aufgrund des Gegenstromprinzips gelangen diese wieder zu den Extraktionsstufen. Da an Punkt 1 kontinuierlich Feedlösung zugegeben wird, steigt die Sr- und Fe-Konzentration in den Extraktions- und Scrubbingstufen stetig an. Dies kann zu einer starken Beladung der organischen Phase mit Sr und Fe führen, wodurch die freie Ligandkonzentration reduziert wird. Dadurch sinken die Verteilungsverhältnisse aller Metallionen. Im ungünstigsten Fall sind die Verteilungsverhältnisse so gering, dass auch die Actiniden und Lanthaniden zum Teil in das Raffinat (Punkt 2) gelangen.

Mo wird ebenfalls von TODGA und DMDOHEMA extrahiert. Es verbleibt auch während der Scrubbingsschritte in der organischen Phase und wird teilweise zusammen mit den Actiniden durch $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ und AHA in die wässrige Phase rückextrahiert, wodurch es in die Produktlösung des EURO-GANEX-Prozesses gelangt.^[9,10]

Im Hinblick auf die problematischen Spaltprodukte muss der EURO-GANEX-Prozess weiter optimiert werden. Es konnte dabei bereits gezeigt werden, dass mit dem Extraktionsmittel cis-mTTDGA (Abbildung 1.3) in n-Dodekan die Extraktion von Sr, Fe, Zr und Mo um circa eine Größenordnung verringert wird.^[21]

2.2. Chemie der Lanthaniden und Actiniden

Die Lanthaniden und Actiniden stellen den f-Block im Periodensystem der Elemente dar, da mit zunehmender Ordnungszahl die 4f- (Lanthanide) bzw. 5f-Orbitale (Actinide) besetzt werden.

Zu den Lanthaniden gehören die 14 Elemente, welche dem Lanthan folgen. Alle Lanthaniden, mit Ausnahme von Promethium – einem Radioelement mit ausschließlich kurzlebigen Nukliden – besitzen stabile Nuklide und sind natürlich vorkommend. Zusammen mit den Elementen Scandium, Yttrium und Lanthan werden sie auch als “seltene Erden” bezeichnet. Der Name ist jedoch irreführend, da die Lanthaniden relativ gesehen nicht selten sind. Cer kommt in der Erdkruste häufiger als Kupfer vor und das seltenste Lanthanid – Europium – häufiger als einige Edelmetalle, wie zum Beispiel Gold.^[61,62]

Zu den Actiniden gehören die 14 Elemente, welche dem Actinium folgen. Alle Actiniden sind Radioelemente. Im Gegensatz zu den Lanthaniden kommen nur Uran und Thorium in größeren Mengen in Form von Pechblende und Monazit in der Natur vor. Außerdem lassen sich Actinium und Protactinium als Zerfallsprodukte von ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th in sehr geringen Mengen nachweisen. Alle anderen Actiniden sind als künstliche Elemente zu betrachten. Die Elemente Pu – Cm entstehen im Kernreaktor durch (n, γ)-Reaktionen und anschließende β^- -Zerfälle. Elemente höherer Ordnungszahlen müssen in Teilchenbeschleunigern durch Beschuss von Targets mit Helium- oder schwereren Kernen hergestellt werden.^[62,63]

2.2.1. Oxidationsstufen

Sowohl die Lanthaniden als auch die Actiniden besitzen aufgrund ihrer Stellung im Periodensystem bzw. ihrer Ordnungszahl hohe Kernladungen. Diese müssen durch die Besetzung der 4f- bzw. 5f-Orbitale mit Elektronen abgeschirmt werden. Aufgrund der räumlichen Struktur der f-Orbitale ist die Abschirmung der Kernladung jedoch nicht so effektiv wie zum Beispiel durch ein sphärisches s-Orbital. Dies führt zur sogenannten Lanthaniden- und Actinidenkontraktion. Dies bedeutet, dass der Ionenradius der Lanthanid- und Actinidionen mit steigender Kernladungszahl abnimmt.^[64]

Im Falle der Lanthaniden werden die 4f-Orbitale aufgrund ihrer geringeren räumlichen Ausdehnung durch die 5s- und 5p-Orbitale abgeschirmt. Dies führt dazu, dass die Lanthaniden in wässriger Lösung nur die Oxidationsstufe +III aufweisen. Ce(IV) und Eu(II) stellen Ausnahmen dar. Sie sind ebenfalls in Lösung stabil, da sie durch Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons eine un- oder halbbesetzte Valenzschale erlangen.^[62,65] Eine Übersicht der möglichen Oxidationsstufen der Lanthaniden ist in Tabelle 2.1 wiedergegeben.

Tabelle 2.1.: Oxidationszustände der Lanthaniden und des Lanthans. Die stabilsten Oxidationszustände sind rot markiert. Oxidationszustände, welche nur im Festkörper oder in Komplexen beobachtet werden, sind in Klammern aufgeführt.^[62,65,66]

	4	(4)	(4)					(4)	(4)					
	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

Im Falle der frühen Actiniden (Th – Am) werden die entsprechenden 5f-Orbitale viel schwächer durch die 6s- und 6p-Orbitale abgeschirmt als die 4f- durch die 5s- und 5p-Orbitale bei den Lanthaniden. Die schwächere Abschirmung führt zu einer größeren räumlichen Ausdehnung der 5f-Orbitale und einer energetischen Annäherung an die 7s- und 6d-Orbitale. Darüber hinaus führt die erhöhte Kernladung dazu, dass kernnahe Elektronen aufgrund von elektrostatischer Wechselwirkungen stärker an den Kern angezogen werden, wodurch sie beschleunigt werden. Im Falle der Actiniden ist die Beschleunigung der kernnahen Elektronen so stark, dass deren Masse aufgrund relativistischer Effekte zunimmt und die kernnahen Orbitale (1s, 1p und 2s) daher kontrahieren. Gleichzeitig führt dies zu einer räumlichen Ausdehnung aller anderen Orbitale. Dies ermöglicht Ionisierungsprozesse mit geringem Energieaufwand, weshalb die frühen Actiniden eine Vielzahl an stabilen Oxidationsstufen in Lösung aufweisen.

Mit zunehmender Besetzung der 5f-Orbitale mit Elektronen kann die Kernladung zunehmend effektiver abgeschirmt werden, was zu einer Lokalisierung der 5f-Orbitale führt. Dadurch wird auch die Energielücke zu den 7s- und 6d-Orbitalen größer, wodurch für die Elemente Cm – Lr nur die Oxidationsstufe +III in Lösung beobachtet wird. No(II) stellt hierbei eine Ausnahme dar, da es durch Aufnahme eines Elektrons eine vollbesetzte f-Schale erreicht. Aufgrund der ebenfalls dreiwertigen Oxidationsstufe und der ähnlichen Ionenradien weisen die späten Actiniden ähnliche chemische Eigenschaften wie die Lanthaniden auf.^[67–69] Eine Übersicht der möglichen Oxidationsstufen des Actiniums und der Actiniden ist in Tabelle 2.2 gegeben.

Tabelle 2.2.: Oxidationszustände der Actiniden und des Actiniums. Die stabilsten Oxidationszustände sind rot markiert. Oxidationszustände, welche nur im Festkörper oder in Komplexen beobachtet werden, sind in Klammern aufgeführt. ^[62,65,66]

				(7)	(7)										
				6	6	6	6								
				5	5	5	5	5							
				4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3						
	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	2	2	2	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

2.2.2. Koordinationschemie der f-Elemente

Dreiwertige Lanthaniden und Actiniden sowie vierwertige Actiniden bilden in saurer, wässriger Lösung Kationen der Form Ln^{3+} , An^{3+} oder An^{4+} . Die Kationen liegen als Aquoionen vor. Die Anzahl der koordinierten Wassermoleküle hängt vom jeweiligen Ionenradius ab. Aufgrund der Lanthaniden- und Actinidenkontraktion sinkt die Koordinationszahl der Ionen mit zunehmender Ordnungszahl. Die frühen Lanthaniden (La-Nd) bzw. Actiniden (Ac-Am) besitzen neun und die späten (Dy-Lu) bzw. (Es-Lr) acht Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre. Im Falle der mittleren Lanthaniden (Pm - Tb) bzw. Actiniden (Cm-Cf) liegen Aquoionen mit beiden Koordinationszahlen im Gleichgewicht vor. ^[63,70]

Die fünf- und sechswertigen Actinidionen liegen in wässriger Lösung hingegen als sogenannte "Actinylionen" der Form AnO_2^+ oder AnO_2^{2+} (Dioxokationen) vor. Die beiden Oxoliganden sind axial gebunden. Eine Koordination durch Wassermoleküle oder andere Liganden findet nur in der äquatorialen Ebene senkrecht zu den Oxoliganden statt. Die thermodynamisch günstigste Koordinationszahl ist hierbei fünf. ^[71–74]

Die verschiedenen Kationen besitzen unterschiedliche Koordinationspolyeder. Das Koordinationspolyeder für die dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden ist das dreifach-überkappte, trigonale Prisma, welches in Näherung D_{3h} -symmetrisch ist. ^[63] Pu(IV) hat eine tetragonal antiprismatische Struktur, welche D_{4d} -symmetrisch ist. ^[75] Die Actinylionen weisen hingegen die Struktur einer pentagonalen Bipyramide auf und sind D_{5h} -symmetrisch. ^[63]

Lanthanid- und Actinidionen werden aufgrund ihrer hohen Ladung und geringen Polarisierbarkeit nach dem HSAB-Prinzip ("engl. hard and soft lewis acid and bases") als harte Säuren bezeichnet. Dementsprechend bilden sie besonders starke Komplexe mit kleinen harten Basen wie zum Beispiel Fluorid oder Sauerstoffdonoren (z.B. Hydroxid, Carbonat). ^[76,77]

Die Bindungen sind dabei ionischer Natur.^[78] Dementsprechend hängt die Stabilität der Actinidkomplexe mit der effektiven Ladung des jeweiligen Actinidions zusammen.

Bei den Actinylionen weicht die effektive Ladung jedoch von der formalen Ladung ab. Die hohe Elektronegativität der Oxoliganden in den Actinylionen führt zu einer Erhöhung der effektiven Ladung am Metallzentrum, wodurch die effektive Ladung von AnO_2^+ nicht +1, sondern + 2.3, die von AnO_2^{2+} nicht +2, sondern +3.3 ist.^[79–81] Die effektiven Ladungen sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3.: Stabilitätszunahme der Actinidkomplexe unterschiedlicher Oxidationsstufe

	AnO_2^+	<	An^{3+}	<	AnO_2^{2+}	<	An^{4+}
Oxidationszahl	+V		+III		+VI		+IV
Effektive Ladung	+2.3		+3.0		+3.3		+4.0

Auch wenn die Metall-Ligand-Bindungen bei den Lanthaniden und Actiniden hauptsächlich ionischer Natur sind, sind Verbindungen mit kovalenten Bindungsanteilen bekannt. Diese wurden vor allem für Actiniden mit weichen, organischen N-Donorliganden nachgewiesen. Der kovalente Bindungsanteil wird dabei auf die stärkere räumliche Ausdehnung der 5f-Orbitale zurückgeführt, wodurch diese stärker mit den Ligandorbitalen überlappen können.^[82–84]

2.3. Spektroskopische Eigenschaften von Actiniden und Lanthaniden in Lösung

2.3.1. Spektroskopische Eigenschaften von Eu(III)

Das Eu(III)-Ion besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^6$ und ist in wässriger Lösung dreifach positiv geladen. Für die Valenzelektronen gibt es eine Vielzahl an Konfigurationen, wie sich diese auf die sieben f-Orbitale verteilen können. Die Anzahl P der möglichen Anordnungen (Mikrozustände) für diese Elektronenkonfiguration in einem sphärischen Feld wird nach Gleichung 2.1 berechnet. N bezeichnet dabei die Anzahl der Valenzelektronen und T die maximale Elektronenanzahl, welche auf die verfügbaren Orbitale verteilt werden können.

$$P = \frac{T!}{N!(T-N)!} = \frac{14!}{6!(14-6)!} \quad (2.1)$$

Für die sechs Valenzelektronen von Eu(III) ergeben sich demnach 3003 Mikrozustände. Unter Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung teilen sich die Mikrozustände in Terme auf.

Im Falle der Lanthaniden kann zur Bestimmung der Terme die Russel-Saunders-Kopplung verwendet werden. Dies ist möglich, da die Spin-Bahn-Kopplung ($\Delta E \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zur Coulomb-Abstoßung ($\Delta E \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$) verhältnismäßig klein ist. Die Russel-Saunders-Kopplung beschreibt die Wechselwirkung der Eigenimpulse \vec{s} (Spin) der Elektronen mit deren Bahndrehimpulsen \vec{l} . Die Eigenimpulse \vec{s} der Elektronen koppeln dabei zu einem Gesamtspin \vec{S} und die Bahndrehimpulse \vec{l} zu einem Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} . Dadurch ergeben sich $(2S+1)(2L+1)$ mögliche Terme. Für Eu(III) werden auf diese Weise 49 Terme erhalten ($S = 3$, $L = 3$).

Unter weiterer Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung koppeln der Gesamtspin \vec{S} und der Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} ($\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$). Dadurch wird jeder Term in Energieniveaus mit $J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, |L+S|-1, |L+S|$ aufgespalten.

Unter Anwendung der Hundschen Regeln wird der Grundzustand von Eu(III) durch einen 7F_J -Term ($J = 0, 1, 2, \dots, 6$) mit dem Grundzustand 7F_0 beschrieben.^[70,85-87]

Durch ein Ligandenfeld kann jeder einzelne Term noch zusätzlich in $2J+1$ Subenergieniveaus aufgespalten werden. Diese Aufspaltung (Starkaufspaltung) ist jedoch klein ($\Delta E \approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$). Dies liegt an der Abschirmung der 4f-Orbitale durch die 5s- und 5p-Orbitale, wodurch diese nur schwach mit einem Ligandenfeld wechselwirken können.^[62,88]

Die beschriebenen Wechselwirkungen, welche zur Aufspaltung der einzelnen Energieniveaus führen, sind in Abbildung 2.9 zusammengefasst.

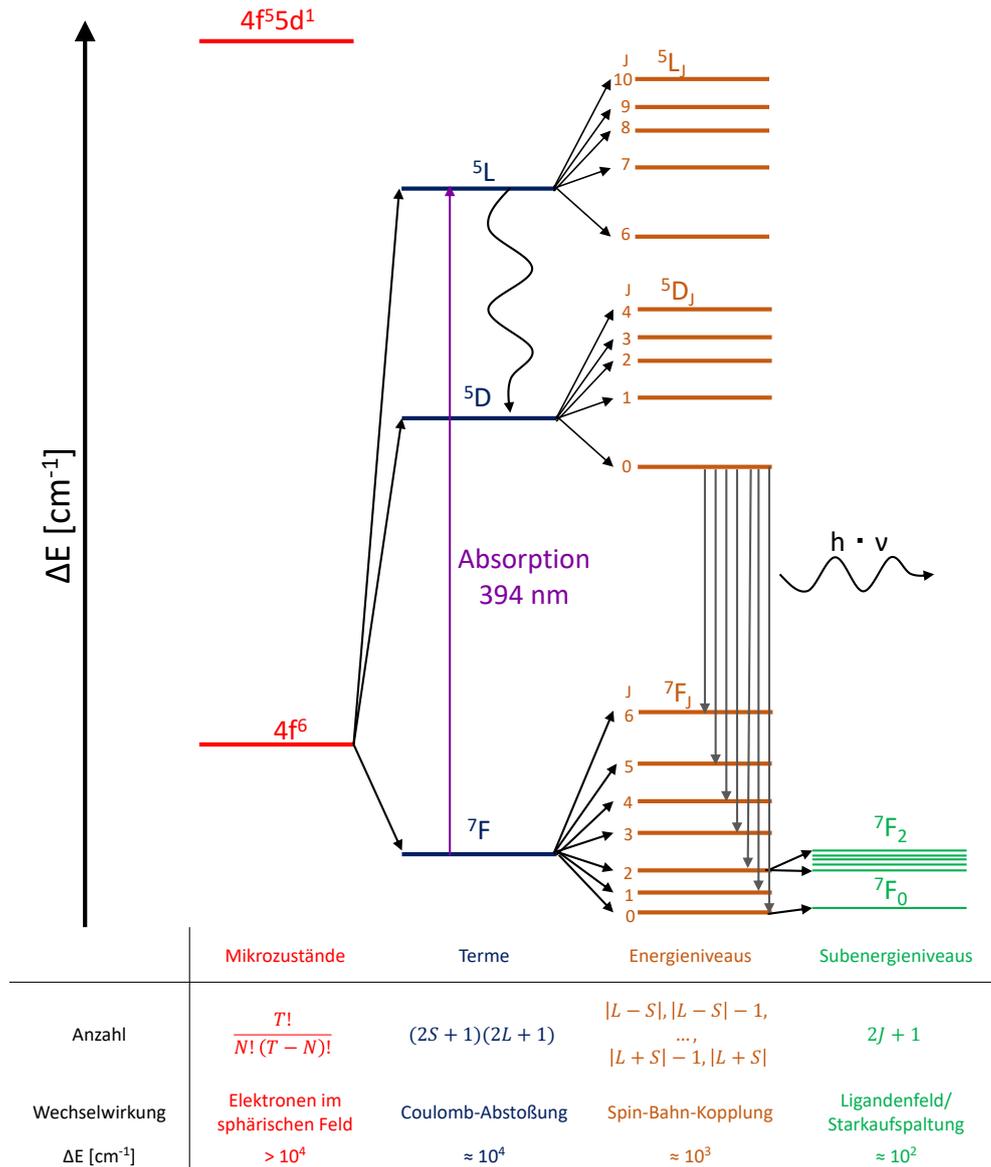


Abbildung 2.9.: Schema der Energieniveaus und deren Aufspaltung durch verschiedene Wechselwirkungen sowie schematische Darstellung der Absorptions- und Fluoreszenzprozesse von Eu(III). N beschreibt die Anzahl der f-Elektronen, S die Gesamtspinquantenzahl, L die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl und J die Gesamtdrehimpulsquantenzahl.

Die Anregung von Eu(III) erfolgt im Rahmen der Spektroskopie bei 394 nm in das 5L_6 -Niveau, da dieses den höchsten Extinktionskoeffizienten ($2.77 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) aufweist.^[89] Von dort werden die 5D_J -Niveaus strahlungslos populiert ($J = 0, 1, \dots, 4$). Diese sind aufgrund der langen Lebensdauer des angeregten Zustands thermisch nach Maxwell-Boltzmann populiert. Bei Raumtemperatur (293 K , $k_B T = 203 \text{ cm}^{-1}$) ist das 5D_0 -Niveau zu etwa 93% populiert, weshalb die Emission in den Grundzustand hauptsächlich aus diesem Niveau beobachtet wird.^[90] Emissionen aus höher angeregten Niveaus verursachen sogenannte "heiße" Banden. Diese weisen häufig eine geringe Intensität auf und können von anderen Banden überdeckt sein.

Für den Übergang ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ werden aufgrund der Aufspaltung des Grundzustandes sieben Banden erwartet.^[88] Abbildung 2.10 zeigt das Emissionsspektrum des Eu(III)-Aquoions in 10^{-2} mol/L HClO₄.

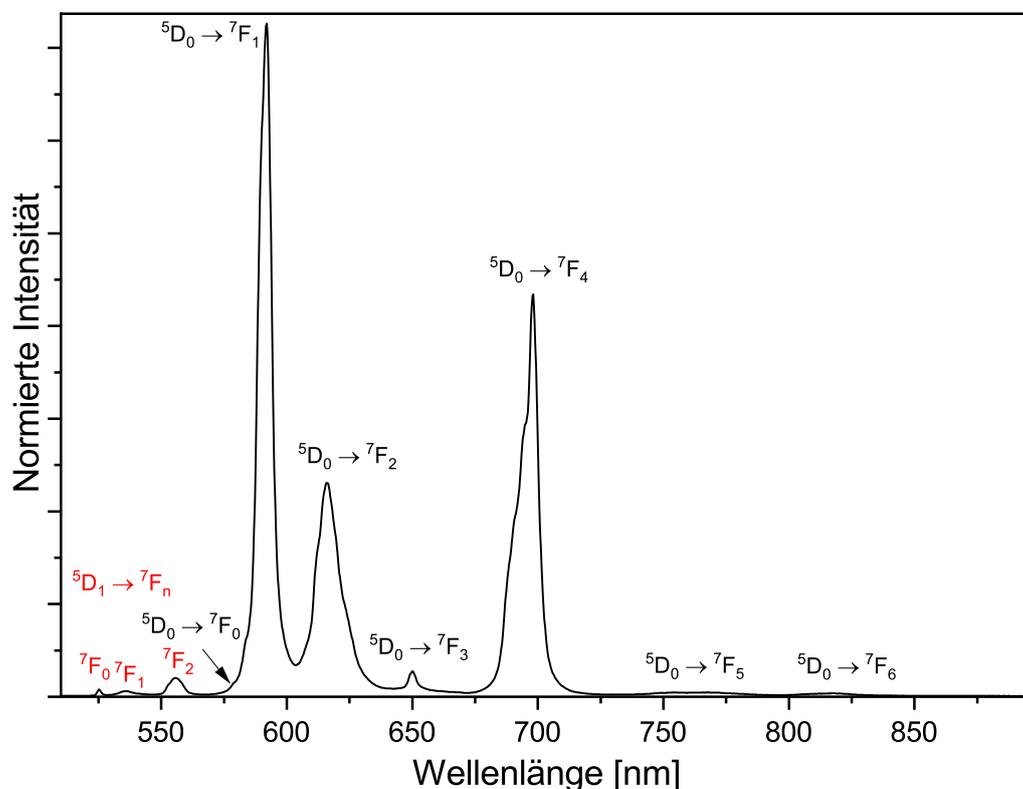


Abbildung 2.10.: Emissionsspektrum von Eu(III) in 10^{-2} mol/L HClO₄. [Eu(III)] = 10^{-3} mol/L.

Da es sich bei den beobachteten Emissionsprozessen um paritätsverbotene f-f-Übergänge handelt, sind die Emissionsbanden schmal und besitzen geringe Übergangswahrscheinlichkeiten. Dies führt zu langen Lebensdauern der angeregten Zustände. Die Fluoreszenzlebensdauer des Eu(III)-Aquoions beträgt $111 \mu\text{s}$.^[87]

Aufgrund der Abschirmung der 4f-Orbitale durch die darüberliegenden s- und p-Orbitale interagieren diese nur schwach mit einem Ligandenfeld. Eine Komplexierung von Eu(III) führt deshalb nur zu geringen Verschiebungen der Emissionsbanden. Verschiedene Spezies können jedoch anhand der Aufspaltung und der Intensität der einzelnen Banden, welche stark von der Koordinationsumgebung des Eu(III) abhängen, charakterisiert werden. Für die Spektroskopie eignen sich vor allem die Übergänge aus dem 5D_0 -Niveau in die 7F_0 -, 7F_1 -, 7F_2 - und 7F_4 -Niveaus. Die Übergänge in die 7F_3 -, 7F_5 - und 7F_6 -Niveaus sowie die Übergänge aus dem 5D_1 -Zustand weisen nur sehr geringe Intensitäten auf und sind für Speziationsuntersuchungen nicht geeignet. Tabelle 2.4 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der einzelnen Übergänge.

Tabelle 2.4.: Übersicht und Eigenschaften der Fluoreszenzübergänge in Eu(III)^[70]

J	Wellenlängenbereich [nm]	Dipol-Übergang	Intensität	Eigenschaften
$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$				
0	577-581	ED	vw	entarteter Übergang, bei hoher Punktsymmetrie verboten
1	585-600	MD	s	erlaubter Übergang, Intensität unabhängig von der chemischen Umgebung
2	610-625	ED	s-vs	hypersensitiver Übergang, bei hoher Punktsymmetrie verboten
3	640-655	ED	vw	immer schwach
4	680-710	ED	m-s	sensitiv gegenüber der chemischen Umgebung, bei Untersuchungen an Festkörpern: Aufschluss über Punktgruppen
5	740-770	ED	vw	selten beobachtet
6	810-840	ED	vw	selten beobachtet
$^5D_1 \rightarrow ^7F_J$				
0	524-528	MD	vw	sensitiv gegenüber der chemischen Umgebung
1	530-540	ED	vw	
2	550-565	ED	vw	

vw: sehr schwach, m: mittel, s: stark, vs: sehr stark
ED: elektrischer Übergang, MD: magnetischer Übergang

Für den Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ gelten die Auswahlregeln für elektronische Dipolübergänge. Er ist außerdem in hochsymmetrischen Systemen mit Inversionszentrum verboten und deshalb häufig schwach an Intensität. Durch vibronische Kopplung oder eine Komplexierung kann die Symmetrie jedoch herabgesetzt werden und die Intensität nimmt zu. Die Bande eignet sich zudem, um die Anzahl der Spezies in einem System zu bestimmen. Da weder der Grund- noch der angeregte Zustand durch ein Ligandenfeld aufgespalten werden ($J = 0$), wird für jede Spezies eine Emissionsbande erhalten.

Die Position der 7F_0 -Bande wird im Wesentlichen durch zwei Effekte beeinflusst: Erstens durch den nephelauxetischen Effekt. Dieser ist ein Maß für die Kovalenz einer Bindung und führt zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsbande.^[91,92] Beispielweise führt die Komplexierung mit weichen N-Donorliganden zu größeren bathochromen Verschiebungen der

7F_0 -Bande als die Komplexierung mit harten O-Donoren. Dies kann auf den höheren kovalenten Bindungsanteil in N-Donorkomplexen zurückgeführt werden.^[93] Zweitens wird die Bande durch die Starkaufspaltung der 7F_1 -Bande beeinflusst. Dies führt zu einer hypsochromen Verschiebung der 7F_0 -Bande. Dieser Effekt wird jedoch hauptsächlich in Festkörpern beobachtet und wird häufig durch den stärkeren nephelauxetischen Effekt überlagert.^[94,95]

Choppin *et al.* erkannten zudem, dass die Verschiebung der 7F_0 -Bande linear mit der Anzahl der koordinierten O-Donorfunktionen am Eu(III) zusammenhängt. Sie entwickelten Gleichung 2.2, nach welcher die Anzahl der O-Donorfunktionen aus der Verschiebung der 7F_0 -Bande relativ zur Lage des Lösungsmittelspektrums des Eu(III) berechnet werden kann ($\Delta\nu$ in cm^{-1}).^[96]

Es wurde ein ähnlicher Zusammenhang für Eu(III)-Komplexe mit N-Donorliganden beobachtet. Auch hierbei korreliert die Anzahl der koordinierten N-Donorliganden mit der Verschiebung der 7F_0 -Bande, woraus Gleichung 2.3 abgeleitet wurde.^[93,97,98]

$$\Delta\nu = \nu([\text{Eu}(\text{Solv.})] - \nu([\text{Eu}(\text{Komplex})]) \quad (2.2)$$

$$\text{O-Donoren: } n \pm 0.7 = 0.237 \cdot \Delta\nu + 0.628$$

$$\text{N-Donoren: } n \pm 0.7 = 0.109 \cdot \Delta\nu + 0.134 \quad (2.3)$$

Die 7F_1 -Bande entsteht durch einen magnetischen Dipolübergang, für den andere Auswahlregeln gelten, weshalb er relativ intensiv ist und nur geringfügig durch ein Ligandenfeld beeinflusst wird. Die 7F_2 -Bande dagegen stellt einen elektrischen Übergang dar, welcher durch ein Ligandenfeld maximal fünffach ($2J+1$) aufgespalten werden kann und bei hoher Symmetrie verboten ist. In wässriger Lösung ist die Aufspaltung jedoch häufig geringer. Die 7F_2 -Bande reagiert sehr empfindlich auf Änderungen in der ersten Koordinationssphäre. Ein Herabsetzen der Symmetrie durch eine Komplexierung führt zu einem starken Intensitätsanstieg. Die 7F_2 -Bande wird daher als hypersensitiv bezeichnet.^[70] Hypersensitive Banden existieren ebenfalls für die Lanthaniden Nd(III), Sm(III), Dy(III), Ho(III), Er(III) und Tm(III).^[99,100] Dadurch, dass die Intensität der 7F_1 -Bande kaum, die Intensität der 7F_2 -Bande jedoch stark durch ein Ligandenfeld beeinflusst wird, kann das Intensitätsverhältnis $\frac{I({}^7F_2)}{I({}^7F_1)}$ zur Charakterisierung einzelnen Eu(III)-Spezies verwendet werden. Für das Eu(III)-Aquoion beträgt das Verhältnis 0.5^[101], während für die hoch-komplexierte Spezies $[\text{Eu}(\text{}^t\text{Bu-C2-BTBP})_2]^{3+}$ ein Verhältnis von 3.86 beobachtet wird.^[102]

Die 7F_4 -Bande entsteht ebenfalls durch einen elektronischen Dipolübergang. Ihre theoretische Aufspaltung beträgt neun, jedoch ist die Aufspaltung in wässriger Lösung häufig deutlich geringer. Durch polarisationsabhängige Tieftemperaturmessungen an Einkristallen kann jedoch anhand der Aufspaltung der Bande die Punktgruppe der zu untersuchenden Verbindung bestimmt werden. Hierbei gilt: Je niedriger die Punktgruppe, desto größer die Aufspaltung. ^[103,104]

2.3.2. Spektroskopische Eigenschaften von Cm(III)

In wässriger Lösung liegt Curium dreiwertig vor und weist eine halb besetzte Schale ($[Rn]5f^7$) mit sieben ungepaarten Elektronen auf. Unter Anwendung der Russel-Saunders-Kopplung würde der Grundzustand nach den Hundschen Regeln durch einen ${}^8S_{7/2}$ -Term beschrieben werden. Im Falle von Cm(III) liegt die Spin-Bahn-Kopplung jedoch in der Größenordnung der Coulomb-abstoßung, sodass die Russel-Saunders-Kopplung nicht angewendet werden kann. Stattdessen wird die intermediäre Kopplung verwendet, welche den Grundzustand als Linearkombination verschiedener Russel-Saunders-Terme beschreibt. Für den Grundzustand von Cm(III) ergibt sich deshalb ein ${}^8S'_{7/2}$ -Term, welcher sich zu 78 % aus einem ${}^8S_{7/2}$ - und zu 19 % aus einem ${}^6P_{7/2}$ -Zustand zusammensetzt. ^[63,105,106]

Abbildung 2.11 zeigt das Absorptionsspektrum von dreiwertigem Curium in 1 mol/L Perchlorsäure. Aus dem ${}^8S'_{7/2}$ -Grundzustand ist eine Anregung in eine Vielzahl von Zuständen möglich. Diese werden in energetischer Reihenfolge alphabetisch benannt. Alle Zustände weisen kleine Extinktionskoeffizienten auf, da es sich um paritätsverbotene f-f-Übergänge handelt. ^[107]

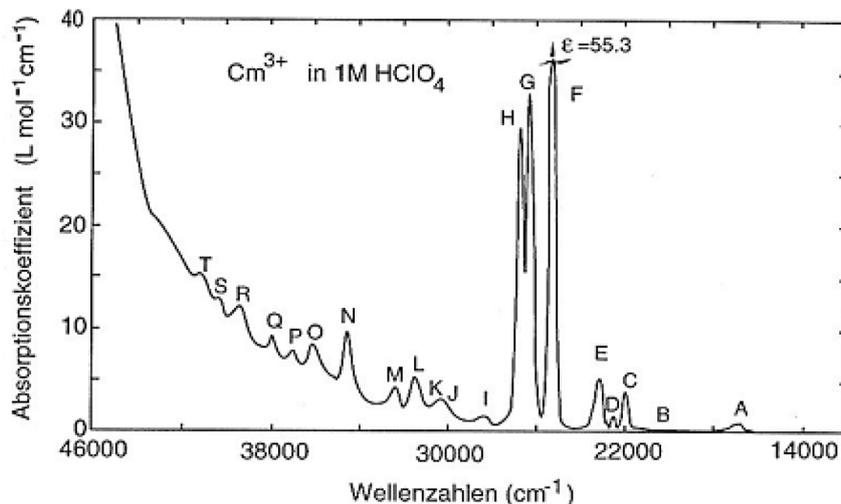


Abbildung 2.11.: Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1 mol/L HClO₄. ^[107]

Im Rahmen der Spektroskopie erfolgt die Anregung von Cm(III) bei 25250 cm^{-1} (396.6 nm) in den Zustand F, welcher einen Extinktionskoeffizienten von $55.3\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ besitzt. Anschließend wird Zustand A (${}^6D'_{7/2}$ -Term) strahlungslos populiert, aus welchem das System unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand zurückkehrt.^[106]

Die Aufspaltung des Grundzustands und des Zustands A wird hauptsächlich durch das elektronische Feld der Liganden bestimmt. Beide Zustände sind vierfach aufgespalten (Abbildung 2.12). Die Aufspaltung des Grundzustands liegt im Bereich von $10 - 30\text{ cm}^{-1}$ und kann bei Raumtemperatur nicht aufgelöst werden. Er kann deshalb in erster Näherung als entartet angesehen werden.^[106,108]

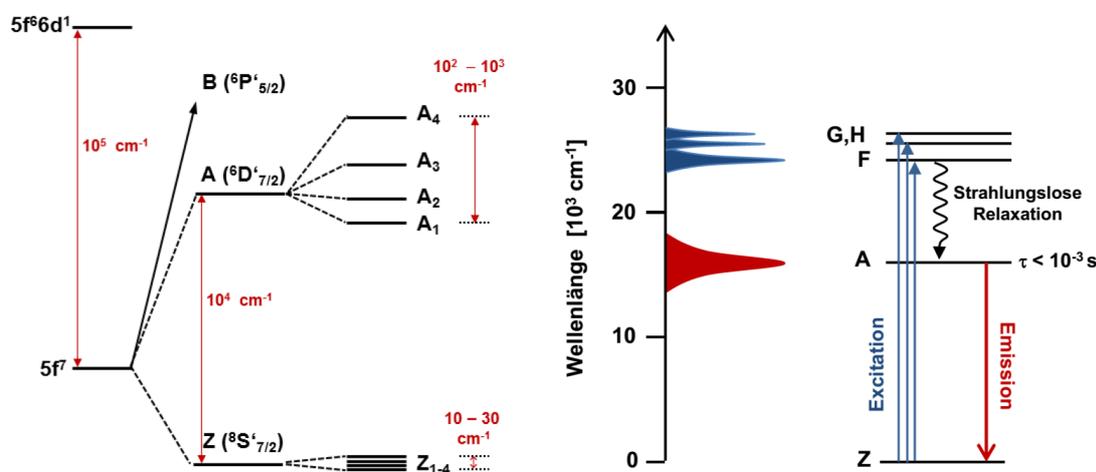


Abbildung 2.12.: Ausschnitt des Cm(III)-Termschemas (links) mit Aufspaltungsenergien. Energieniveauschema des Anregungs- und Emissionsprozesses in Cm(III) (rechts).^[97]

Die Aufspaltung des ${}^6D'_{7/2}$ -Terms liegt im Gegensatz dazu in der Größenordnung von $100 - 1000\text{ cm}^{-1}$, sodass vier Emissionsbanden im Fluoreszenzspektrum beobachtet werden müssten. Aufgrund der langen Lebensdauer des ${}^6D'_{7/2}$ -Terms sind diese nach Maxwell-Boltzmann besetzt, so dass bei Raumtemperatur (293 K ; $k_B T = 203\text{ cm}^{-1}$) die Fluoreszenz nahezu ausschließlich aus dem untersten angeregten Niveau erfolgt.^[106,108,109]

Für das Cm(III)-Aquoion, welches bei Raumtemperatur hauptsächlich von neun Wassermolekülen koordiniert ist und in erster Näherung als sphärisch angesehen werden kann, wird eine Emissionsbande bei 593.8 nm beobachtet.^[110-112] Die Bande ist annähernd symmetrisch und besitzt eine leichte Schulter auf der blauen Seite des Spektrums, welche durch die Emission aus dem nächst höheren Niveau des ${}^6D'_{7/2}$ -Terms resultiert. Solche Banden werden als "heiße" Banden bezeichnet. Aufgrund der thermischen Besetzung des angeregten Zustands weisen heiße Banden häufig geringe Intensitäten auf. Eine Temperaturerhöhung verstärkt die statistische Besetzung der höheren Energieniveaus des angeregten Zustands und "heiße" Banden nehmen an

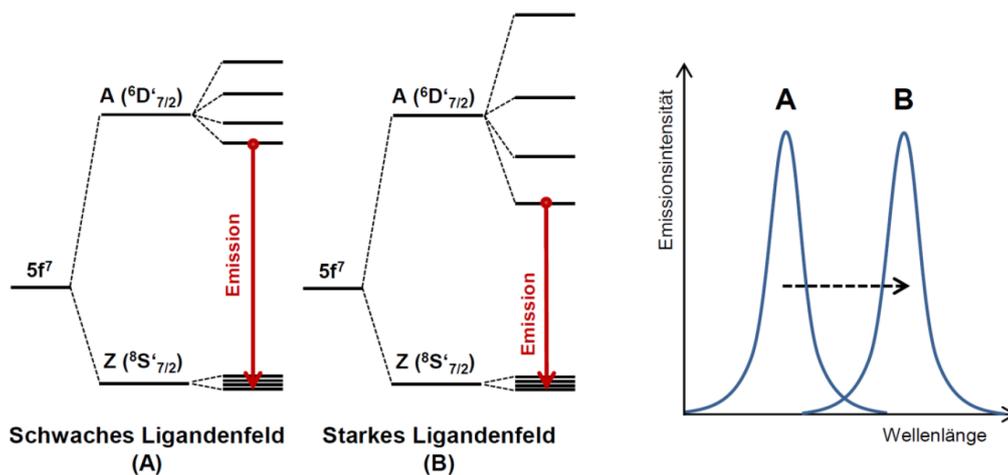
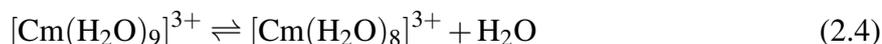


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung des Einflusses des Ligandenfelds auf das Cm(III)-Termschema und der daraus resultierenden Änderung der Emissionswellenlänge.^[97]

Intensität zu. Zusätzlich führt eine Temperaturerhöhung über 100°C zu einer bathochromen Verschiebung des Cm(III)-Emissionsspektrums. Diese kann auf eine Änderung der Solvation des Cm(III)-Ions von neun zu acht Wassermolekülen durch eine endotherme Reaktion gemäß Gleichung 2.4 zurückgeführt werden.^[113]



Durch einen Austausch von Lösungsmittelmolekülen durch komplexierende Liganden in der ersten Koordinationssphäre wird das Ligandenfeld stark beeinflusst und somit auch die Lage des Emissionsspektrums von Cm(III). Abbildung 2.13 verdeutlicht, dass eine Erhöhung der Ligandenfeldstärke eine größere Aufspaltung der Energieniveaus des ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Terms zur Folge hat. Dadurch wird die Energielücke zwischen dem ersten angeregten Zustand und dem Grundzustand verkleinert und eine bathochrome Verschiebung des Emissionsspektrums von bis zu 30 nm beobachtet.^[114–117] Dies kann außerdem zur Folge haben, dass “heiße” Banden nicht mehr von der Hauptemissionsbande überdeckt werden und diskret im Emissionsspektrum beobachtet werden können.

Es sei angemerkt, dass es sich bei den Emissionsprozessen von Cm(III) und Eu(III) streng genommen nicht um Fluoreszenz handelt, da Fluoreszenz per Definition die “Ausendung eines Photons unter Spinerhaltung” beschreibt.^[118] Die Emission durch den Übergang ${}^6\text{D}'_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}'_{7/2}$ im Falle von Cm(III) oder ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ im Falle von Eu(III) müsste streng genommen als Lumineszenz bezeichnet werden. Da die Lumineszenzprozesse von Cm(III) und Eu(III) in der Literatur aber auch als Fluoreszenz bezeichnet werden, wird diese Konvention im Rahmen dieser Arbeit beibehalten.^[70,105]

2.3.3. Spektroskopische Eigenschaften von Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI)

Im Gegensatz zu Eu(III) und Cm(III) kann Plutonium in wässriger Lösung in den Oxidationsstufen +III bis +VII vorliegen. Zwischen den Oxidationsstufen herrscht ein komplexes Gleichgewicht, welches durch eine Vielzahl von Parametern, wie dem pH-Wert, dem Redoxpotential, der Temperatur, der Ionenstärke, der Plutoniumkonzentration, etc. beeinflusst wird. Es ist deshalb möglich, dass auch mehrere Oxidationsstufen in Lösung vorliegen können. Es lassen sich dennoch Bedingungen formulieren, unter denen nur eine Oxidationsstufe in Lösung dominiert, welche auch über einen längeren Zeitraum stabil ist.^[119]

Mittels Absorptionsspektroskopie können die einzelnen Oxidationsstufen anhand ihrer charakteristischen Absorptionsbanden unterschieden werden. Da im Rahmen der flüssig-flüssig-Extraktion Säurekonzentrationen von 1 mol/L bis 5 mol/L eine wesentliche Rolle spielen, werden im Folgenden nur die charakteristischen Absorptionsbanden der Plutoniumionen beschrieben, welche unter sauren Bedingungen stabil sind. Diese sind Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI).^[119,120] Pu(V) und Pu(VII) sind unter diesen Bedingungen nicht stabil. Pu(V) lässt sich nur im schwach sauren bis neutralen pH-Bereich stabilisieren und disproportioniert säurekatalysiert zu Pu(IV) und Pu(VI).^[121,122] Pu(VII) hingegen ist nur unter stark oxidierenden und alkalischen Bedingungen stabil und wird unter sauren Bedingungen sofort reduziert.^[123,124]

Die charakteristischen Absorptionsspektren von Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) in 5 mol/L HNO₃ sind in Abbildung 2.14 dargestellt. Die Lage der charakteristischen Absorptionsbanden und deren Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Tabelle 2.5.: Charakteristische Absorptionsbanden der Plutoniumionen in den Oxidationsstufen +III, +IV und +VI in verschiedenen Lösungsmitteln.

Medium		Spezies						
		Pu(III)			Pu(IV)		Pu(VI)	
5 mol/L HNO ₃	λ_{\max} [nm]	569	602	663	476	659	815	831
	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	29	29	10	69	41	49	404
1.1 mol/L HNO ₃ ^[125]	λ_{\max} [nm]	560	602	-	476	-	-	831
	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	37	37	-	70	-	-	529
1 mol/L HClO ₄ ^[119]	λ_{\max} [nm]	561	601	665	470	653	-	830
	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	38	38	16	56.5	35	-	555

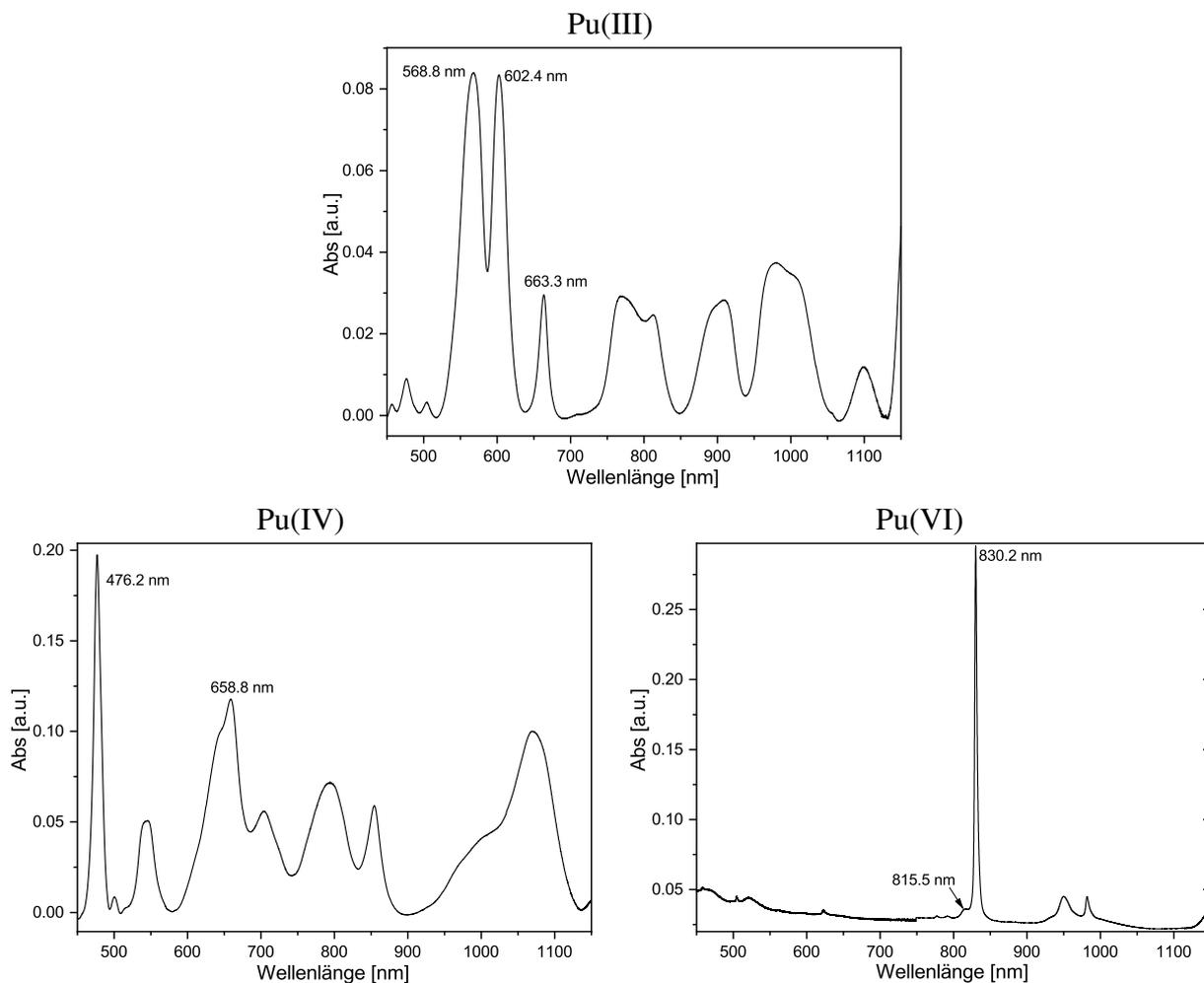


Abbildung 2.14.: Absorptionsspektren von Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) in 5 mol/L HNO₃. Pu(III): [Pu] = 0.68 g/L; durch Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III) mit NH₂OH *in situ* erzeugt. Pu(IV): [Pu] = 0.68 g/L. Pu(VI): [Pu] = 0.17 g/L.

Das Absorptionsspektrum von Pu(III) in 5 mol/L HNO₃ zeichnet sich durch seine charakteristische Doppelbande mit annähernd gleichen Extinktionskoeffizienten bei 568.8 nm und 602.4 nm aus.

Für Pu(IV) in 5 mol/L HNO₃ werden die charakteristischen Absorptionsbanden bei 476.2 nm und 658.8 nm beobachtet. Die Absorptionsmaxima der beiden Banden sind im Vergleich zu den Spektren in 1 mol/L HClO₄ um 6 nm rotverschoben, was auf die Komplexbildung durch Nitrat zurückzuführen ist.^[125]

Das Absorptionsspektrum von Pu(VI) zeichnet sich durch eine charakteristische, sehr schmale und intensive Absorptionsbande bei 831 nm aus.^[119,125] Zusätzlich wird eine Schulter bei 815 nm beobachtet, welche auf die Bildung der Spezies [PuO₂(NO₃)₃]⁻ zurückgeführt werden kann.^[125]

2.4. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (engl.: time-resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS) ist eine sehr sensitive Methode zur Untersuchung von f-Metallionen und deren Speziation. Im Falle der Actiniden und Lanthaniden eignen sich besonders Cm(III) und Eu(III) für Speziationsuntersuchungen. Informationen über die Koordination der Metallionen können dabei über die Anzahl und Lage der Emissionsbanden, deren Intensität, deren Aufspaltung sowie die Fluoreszenzlebensdauer τ des angeregten Zustands erhalten werden. Die Nachweisgrenzen für die beiden Metallionen liegen bei Konzentrationen kleiner 10^{-12} mol/L^[126], wodurch die TRLFS der wesentlich unsensitiveren Fluorimetrie um Größenordnungen überlegen ist. Für quantitative Speziationsuntersuchungen werden jedoch Konzentrationen von mindestens [Cm(III)] = $1 \cdot 10^{-9}$ mol/L bzw. [Eu(III)] = $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L benötigt.^[105]

Bei der TRLFS wird das Metallion durch einen Laser im Pulsbetrieb angeregt und die Fluoreszenz zeitaufgelöst gemessen. Dies bedeutet, dass die Zeit zwischen Anregung und Detektion variiert werden kann. Normalerweise findet die Detektion 1 μ s nach der Anregung statt. Auf diese Weise können kurzlebige Fluoreszenzemissionen von organischen Molekülen und Streulichtprozesse diskriminiert werden, welche üblicherweise Lebensdauern in der Größenordnung von Nanosekunden besitzen.

Eine weitere wichtige Größe in der Fluoreszenzspektroskopie ist die Fluoreszenzlebensdauer τ des angeregten Zustands. Die Fluoreszenzlebensdauer τ einer Spezies folgt dabei einem exponentiellen Gesetz (Gleichung 2.5), wobei I_0 ist die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt $t = 0$, I_t die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt t und k_{obs} die Fluoreszenzzerfallskonstante darstellt.

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k_{\text{obs}}t} = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}; \tau = \frac{1}{k_{\text{obs}}} \quad (2.5)$$

Der angeregte Zustand kann auch strahlungslos depopuliert werden. Dieser Prozess wird als Fluoreszenzlöschung oder Quenching bezeichnet, da dadurch die Fluoreszenzlebensdauer reduziert wird. In verdünnten Lösungen findet ein Quenching hauptsächlich durch die in der ersten Koordinationssphäre befindlichen Liganden der Metallionen statt. Ein besonders effektives Quenching von Cm(III) und Eu(III) (angeregter Zustand ca. 17000 cm^{-1}) wird bei Liganden mit OH-Funktionen (zum Beispiel Wasser oder Alkoholen^[127]) beobachtet. So wird in wässriger Lösung Energie aus dem angeregten Zustand von Cm(III) und Eu(III) auf die vierte OH-Oberschwingung der koordinierten Wassermoleküle (ca. 13000 cm^{-1}) übertragen (vgl. Abbildung 2.15). In D₂O weist erst die sechste OD-Oberschwingung eine geeignete Energie für einen Energieübertrag auf. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für eine Anregung dieses Schwin-

gungszustands so gering, dass ein Quenching durch Liganden mit OD-Funktionen nicht effektiv stattfindet. Dementsprechend ist die Fluoreszenzlebensdauer von Cm(III) und Eu(III) in D₂O wesentlich länger als in H₂O (vgl. Tabelle 2.6).^[110]

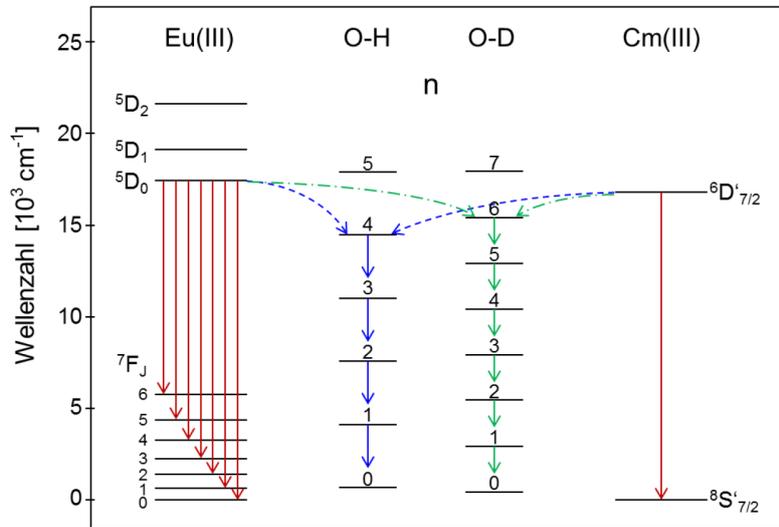


Abbildung 2.15.: Schematische Darstellung der am Quenchprozess von Cm(III) und Eu(III) beteiligten Oberschwingungen von H₂O und D₂O.^[128]

Tabelle 2.6.: Fluoreszenzlebensdauern in μs von Eu(III) und Cm(III) in H₂O und D₂O^[110].

	H ₂ O	D ₂ O
Cm ^{III}	65	1300
Eu ^{III}	111	3700

Durch Untersuchungen der Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) und Eu(III) in H₂O/D₂O-Gemischen erkannten Horrocks *et al.* im Falle von Eu(III) und Kimura *et al.* im Falle von Cm(III) einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der koordinierten Wassermoleküle und der Fluoreszenzlebensdauer, anhand dessen die Gleichungen 2.6^[129] und 2.7^[85] entwickelten wurden.

Somit können durch Messung der Lebensdauer wichtige Informationen über die Komplexstöchiometrie erhalten werden. Beide Gleichungen können jedoch nicht angewendet werden, falls ein zusätzliches Quenching über weitere koordinierte Liganden erfolgt.^[110]

$$\text{Cm(III)} : n(\text{H}_2\text{O}) \pm 0.5 = 0.65 \cdot k_{\text{obs}} - 0.88 \quad (2.6)$$

$$\text{Eu(III)} : n(\text{H}_2\text{O}) \pm 0.5 = 1.07 \cdot k_{\text{obs}} - 0.62 \quad (2.7)$$

3. Experimenteller Teil

3.1. Verwendete Chemikalien und Materialien

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden bei Sigma Aldrich, Merck oder Alfa Aesar käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Zur Herstellung oder Verdünnung von wässrigen Lösungen wurde MilliQ-Wasser verwendet (Millipore, Billerica; USA; 18.2 M Ω cm).

OMe-PTD wurde von Maria Chiara Gullo (Universität Parma) synthetisiert und zur Verfügung gestellt^[130].

TODGA^[131,132] und mTDDGA wurden am Institut für Nukleare Entsorgung synthetisiert. Die Diastereomere von mTDDGA wurden mittels Säulenchromatografie getrennt (Silica, Laufmittel: Petrolether:Diethylether (1:3))

DMDOHEMA wurde von Dr. Rikard Malmbeck (Joint Research Centre, Karlsruhe) zur Verfügung gestellt.

3.2. Herstellung der Pu(IV)-Stammlösung

Für Extraktionsuntersuchungen in Abhängigkeit der Plutoniumkonzentration wurde eine Pu(IV)-Stammlösung hergestellt. Hierzu wurden 1.5 g PuO₂ in 25 mL konz. HNO₃ unter Rückfluss für 10 h gekocht. Anschließend wurde das Volumen durch Destillation bis auf ca. 2 mL eingeengt und durch 1 mol/L HNO₃ ersetzt. Die Oxidationsstufen des Plutoniums wurden mittels UV/VIS-Spektroskopie analysiert. Hierbei wurden 25% Pu(VI) und 75% Pu(IV) ermittelt (siehe Abbildung 3.1). Durch Zugabe von 600 μ L H₂O₂ (30%) wurde Pu(VI) zu Pu(IV) reduziert. Die Lösung wurde anschließend auf 70°C erhitzt, um überschüssiges H₂O₂ zu zersetzen. Mittels UV/VIS-Spektroskopie wurden 100% Pu(IV) nachgewiesen. Auch nach 8 Monaten wurde nur Pu(IV) in Lösung beobachtet (siehe Abbildung 3.1). Die Säurekonzentration von 5.85 mol/L wurde durch potentiometrische Titration bestimmt. Die Isotopenanalyse erfolgte mittels ICP-MS, α - und γ -Spektrometrie sowie LSC. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1.: Zusammensetzung der Pu(IV)-Stammlösung.

Nuklid	Konzentration	Prozentualer Anteil	Messmethode
^{239}Pu	68 g/L	98.95	ICP-MS, α -Spek.
^{240}Pu	0.6 g/L	0.86	ICP-MS, α -Spek.
^{241}Pu	1.5 mg/L	<0.01	LSC
^{241}Am	8.8 mg/L	0.01	γ -Spek.
^{235}U	0.1 g/L	0.17	ICP-MS

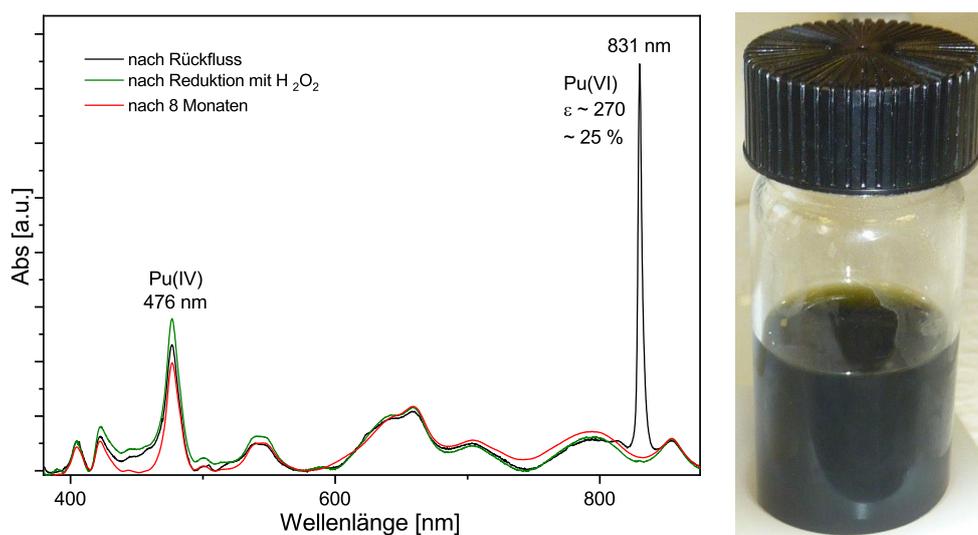


Abbildung 3.1.: Links: Pu-Absorptionsspektren in 5 mol/L HNO₃ nach dem Refluxieren (schwarz) und nach der Reduktion der Lösung mit H₂O₂ (grün), sowie nach einer Standzeit von acht Monaten (rot). [Pu] = 0.2 g/L. Rechts: Bild der Pu(IV)-Stammlösung.

3.3. Angewandte Untersuchungsmethoden

3.3.1. NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance III 400 gemessen (Betriebstemperatur $T = 300\text{ K}$; Resonanzfrequenz für ^1H -Kerne: 400.18 MHz). Die chemische Verschiebung wurde intern auf Tetramethylsilan (TMS, $\delta(\text{TMS}) = 0\text{ ppm}$) anhand des Deuteriumlocksignals von D₂O geeicht. Zur Messung von ^1H -Spektren wurden standardisierte 90°-Pulsprogramme verwendet. Das Wassersignal wurde mittels des WATERGATE-Pulsprogramms unterdrückt. [133,134]

3.3.2. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Stammlösungen

Die Eu(III)-Stammlösungen enthielten $1.07 \cdot 10^{-3}$ mol/L $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ in 0.1 mol/L HClO_4 oder $1.07 \cdot 10^{-3}$ mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ in 0.1 mol/L HNO_3 .

Die Cm(III)-Stammlösung bestand aus $2.12 \cdot 10^{-5}$ mol/L $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$ in 0.1 mol/L HClO_4 . Die Isotopenzusammensetzung, welche mittels ICP-MS und α -Spektrometrie bestimmt wurde, ist in Tabelle 3.2 wiedergegeben.

Tabelle 3.2.: Isotopenzusammensetzung der $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$ -Stammlösung in 0.1 mol/L HClO_4 und deren Aktivität.

Isotop	prozentualer Anteil	Aktivität [kBq/ml]
^{243}Cm	0.4	253
^{244}Cm	0.34	283
^{245}Cm	0.1	0.28
^{246}Cm	9.4	3.33
^{247}Cm	0.1	0.79
^{248}Cm	89.7	4.46
Gesamt		530.7

Aufbau des Laserfluoreszenzspektrometers

Das TRLFS-System (siehe Abbildung 3.2) besteht aus einem Nd:YAG- (Surelite II laser, Continuum) und einem Farbstofflaser (NarrowScan D-R; Radiant Dyes Laser Accessories GmbH). Der Nd:YAG-Laser emittiert nach Frequenzverdreifung an nicht linearen Optiken Licht der Wellenlänge 355 nm mit einer Pulsrate von 10 Hz. Damit wird der Farbstofflaser gepumpt, der mit dem Farbstoff Exalite 398 in p-Dioxan betrieben wird. Mithilfe des Farbstofflasers kann die Anregungswellenlänge im Bereich 391 - 401 nm durchgestimmt werden. Die Anregung von Cm(III) erfolgt bei 396.6 nm, die von Eu(III) bei 394 nm. Die zu untersuchende Lösung befindet sich in SUPRASIL[®]-Quarzglasküvetten (Hellma Analytics, 10 mm·10 mm), die in einem temperierbaren Kupferblock platziert werden. Die Fluoreszenz wird im 90° Winkel über eine Quarzfaser zum Spektrographen (Shamrock 303i, ANDOR) geleitet. Die spektrale Zerlegung erfolgt an Gittern mit 300, 1199 oder 2400 Linien/mm. Die Fluoreszenzemission wird von einer ICCD-Kamera (iStar Gen III, ANDOR) detektiert, welche mit einem Delaygenerator ausgestattet ist. Falls nicht anders angegeben, wurden Spektren nach 1 μs Verzögerungszeit (Delay) aufgenommen, um kurzlebige Fluoreszenzemissionen von organischen Molekülen und Streulichtprozesse zu diskriminieren.

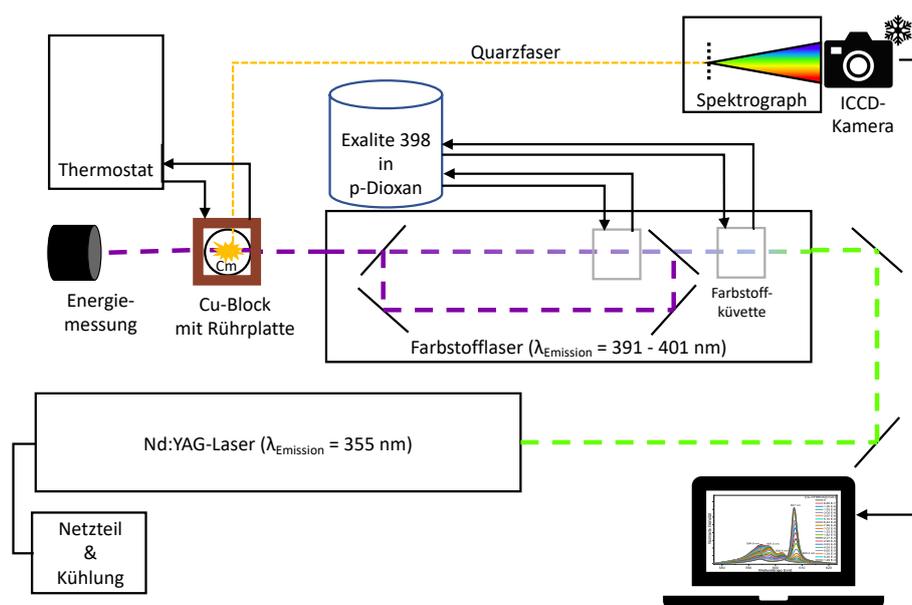


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau des Laserfluoreszenzspektrometers.

Probenpräparation

Zur Herstellung der Cm(III)-Proben in dieser Arbeit wurden – falls nicht anders angegeben – $4.7 \mu\text{L}$ Stammlösung zu $995.3 \mu\text{L}$ Solvent gegeben. Für alle Eu(III)-Proben wurden $9.4 \mu\text{L}$ Stammlösung und $990.6 \mu\text{L}$ Solvent verwendet. Dadurch ergaben sich initiale Cm(III)-Konzentrationen von 10^{-7} mol/L und initiale Eu(III)-Konzentrationen von 10^{-5} mol/L .

Die Ligandkonzentration wurde durch Zugabe von Aliquots einer jeweiligen Ligandlösung graduell erhöht. Zwischen den einzelnen Titrationsschritten wurde eine definierte Zeit gewartet, damit sich das chemische Gleichgewicht einstellen konnte. Die jeweiligen Zeiten wurden in Vorversuchen ermittelt und sind in den einzelnen Unterkapiteln angegeben.

3.3.3. Vibronische Seitenbandenspektroskopie (VSBS)

Vibronische Seitenbanden wurden ebenfalls mit dem TRLFS-System bestimmt. Bei der VSBS wird die bathochrome Flanke des elektronischen Übergangs (Zero-Phonon-Line, ZPL) in einem Wellenlängenbereich von $620 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$ mit einem 1199 Linien/mm Gitter untersucht. Da mit diesem Gitter nur ein Wellenlängenbereich von 40 nm gemessen werden kann, wurde der oben genannte Bereich in 10 nm Schritten abgerastert. Die Seitenbandenspektren setzen sich deshalb aus mehreren Cm(III)-Emissionsspektren zusammen.

3.3.4. Flüssig-flüssig Extraktion

Falls nicht anders angegeben, wurden die flüssig-flüssig Extraktionsuntersuchungen nach folgendem Schema durchgeführt:

In einem 2 mL Schraubdeckelglaschen wurden je 500 μL wässrige und organische Phase (Phasenverhältnis A/O = 1) für 30 min bei 20°C mit 2500 rpm geschüttelt. Anschließend wurden die Proben für 2 min bei 6000 rpm zentrifugiert und je 300 μL in γ -Messröhrchen überführt. Falls ^{241}Am und/oder ^{154}Eu extrahiert wurden, wurden die Proben auf einem γ -Counter (Packard Cobra Auto-Gamma 5003) gemessen. Zur Bestimmung von ^{241}Am und ^{244}Cm mittels α -Spektrometrie wurden die wässrigen Phasen mit 2.7 mL Ammoniumglykolatlösung (pH = 4) verdünnt und die organischen Phasen mit 3 mL 0.5 mol/L Ammoniumglykolatlösung (pH = 4) rückextrahiert. Falls nötig, wurden aus diesen Proben zur Bestimmung der Metallionen (Sr(II), Y(III), Ln(III)) oder Pu(IV) weitere Verdünnungen für die ICP-MS hergestellt. Dafür wurde 5% HNO_3 (suprapur) verwendet.

Die Ergebnisse der flüssig-flüssig Extraktion in dieser Arbeit werden in Form von Verteilungsverhältnissen D dargestellt. Das Verteilungsverhältnis ist als Quotient der Konzentration eines Metallions in der organischen und in der wässrigen Phase gemäß Gleichung 3.1 definiert.

$$D_M = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq}}} \quad (3.1)$$

Aus dem Quotienten der Verteilungsverhältnisse zweier Metallionen (A,B) wird der Trennfaktor $SF_{A/B}$ für die beiden Metallionen bestimmt (Gleichung 3.2).

$$SF_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (3.2)$$

3.3.5. UV/Vis-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Pu-Oxidationsstufen wurden Absorptionsspektren in SUPRASIL[®]-Quarzglasküvetten (Hellma Analytics, 10 mm·10 mm) mit einem Varian Cary 5G UV/Vis/NIR Spektrophotometer gemessen. Für die Untergrundkorrektur wurde das Spektrum der unbeladenen organischen Phase verwendet.

3.4. Speziationsuntersuchungen von Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexen

Die Stöchiometrie der gebildeten Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe unter Extraktionsbedingungen wurde mittels VSBS untersucht. Die Proben wurden durch flüssig-flüssig-Extraktion hergestellt (siehe Kapitel 3.3.4). Organische Phasen bestanden aus 0.4 mol/L DMDOHEMA in Kerosin, während die wässrige Phase aus 6.0 mol/L DNO₃ oder 10⁻³ DNO₃ in 6.0 mol/L NaNO₃ in D₂O bestand.

3.5. Optimierung der wässrigen Phase

Um den pK_s-Wert von PTD-OMe mittels NMR zu bestimmen, wurde eine Lösung aus 9·10⁻³ mol/L PTD-OMe in einem wässrigen Ameisensäure/Formiat-Puffer hergestellt, welcher 10 Vol.% D₂O enthält. Der pH-Wert dieser Probe wurde im Bereich von 0.96 - 4.39 durch Zugabe von 1, 0.1, oder 0.01 mol/L HCl- oder NaOH-Lösungen eingestellt. Zur Messung des pH-Werts vor und nach der NMR-Messung wurde eine Mikroelektrode (Orion PerpHecT ROSS, Thermo Fisher Scientific) und ein pH-Meter (Orion Star, Thermo Fisher Scientific) verwendet.

Die 0.5 mol/L PTD-OMe-Stammlösungen für die TRLFS-Untersuchungen wurden durch Auflösen von 50.3 mg PTD-OMe in je 280 μL 10⁻³ mol/L HClO₄ oder 0.44 mol/L HNO₃ erhalten. Lösungen mit niedrigeren Konzentrationen wurden durch Verdünnung dieser Stammlösungen unter Erhalt der Lösungsmittelmatrix hergestellt. Die Cm(III)-Probe wurde, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, hergestellt und dann die Ligandkonzentration sukzessive erhöht. Zwischen den einzelnen Messungen wurde 10 min gewartet, damit sich das chemische Gleichgewicht einstellen konnte. Um die Speziation unter Extraktionsbedingungen zu untersuchen, wurde Cm(III) aus 300 μL 0.08 mol/L PTD-OMe in 0.44 mol/L HNO₃ mit 300 μL 0.2 mol/L TODGA in TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, extrahiert und nach der Extraktion mittels TRLFS untersucht.

3.6. Optimierung der organischen Phase

TODGA gelöst in DIPB und tBuB

Die Extraktion von HNO_3 , Sr(II), Ln(III) und An(III) mit TODGA gelöst in DIPB oder tBuB wurde in Abhängigkeit der Kontaktzeit, der Metallionen- und Ligandkonzentration sowie der Temperatur untersucht.

Um die Zeit zu ermitteln, welche für die Gleichgewichtseinstellung des TODGA/DIPB-Systems benötigt wird, wurden je 1 kBq/mL ^{241}Am und ^{154}Eu in 1 mol/L HNO_3 mit 0.2 mol/L TODGA in DIPB extrahiert. Die Kontaktzeiten betragen dabei 2, 5, 10, 20, 30 oder 60 min.

Um die Extraktion von HNO_3 durch TODGA in DIPB zu quantifizieren, wurden 0.3 - 6.9 mol/L HNO_3 mit 0.15 - 0.5 mol/L TODGA in DIPB oder mit DIPB ohne Extraktionsmittel extrahiert. Nach der Extraktion wurden die organischen Phasen mit MilliQ-Wasser rückextrahiert (Phasenverhältnis A/O = 1 - 4). Die Säurekonzentrationen vor und nach der Extraktion wurden mittels potentiometrischer Titration mit 0.02 mol/L oder 1 mol/l NaOH unter Verwendung eines Titroprozessors (Metrohm, 1 mL Spritze) bestimmt.

Die wässrigen Phasen zur Bestimmung der Verteilungsverhältnisse von Ln(III) und An(III) in Abhängigkeit der HNO_3 - und Ligandkonzentration bestanden aus entweder 1 - 20 kBq/mL ^{241}Am (III) in 0.2 - 4.9 mol/L HNO_3 oder je 1 kBq/mL ^{241}Am (III), ^{244}Cm (III) ^{154}Eu (III) und jeweils 12 mg/L Y(III), La(III) - Lu(III) (außer Pm(III), Zugabe in Form von Nitratsalzen) in 0.045 - 1.9 mol/L HNO_3 . Zur Bestimmung der Sr(II)-Verteilungsverhältnisse wurden wässrige Phasen aus $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in 0.05 - 5 mol/L HNO_3 verwendet. Die organischen Phasen waren jeweils 0.07 - 0.5 mol/L TODGA in DIPB oder tBuB.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Extraktion von Ln(III) und An(III) wurden je 1 kBq/mL ^{241}Am (III), ^{244}Cm (III), ^{154}Eu (III) und jeweils 12 mg/L Y(III), La(III) - Lu(III) (außer Pm(III)) in 1 mol/L HNO_3 mit 0.2 mol/L TODGA in DIPB bei 10, 20, 30, 40 und 50 °C extrahiert.

Um die Extraktion von Sr(II) in Abhängigkeit der initialen Sr(II)-Konzentration zu untersuchen, wurde die Sr(II)-Konzentration in der wässrigen Phase variiert. Wässrige Phasen bestanden dabei aus 0.001 - 1 mol/L $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und je 1 kBq/mL ^{241}Am (III) und ^{154}Eu (III) in 1 mol/L HNO_3 . Organische Phasen waren 0.1 mol/L TODGA in DIPB oder TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol.

Zusätzlich wurden das TODGA/DIPB-System mit La(III) beladen. Dazu wurden 0.01 - 1.84 mol/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ in 1 mol/L HNO_3 mit 0.1 mol/L TODGA in DIPB extrahiert. Die Speziation von Cm(III) und Eu(III) unter Extraktionsbedingungen wurde ebenfalls ermittelt. Dazu wurden 300 μL der organischen Phase nach der Extraktion mittels TRLFS untersucht. Cm(III) oder Eu(III) wurden aus 1 - 5 mol/L HNO_3 mit 0.2 mol/L TODGA DIPB, tBuB oder TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol extrahiert.

Außerdem wurde die Eu(III)-Speziation bei Ln(III)-Beladung untersucht. Dazu wurden 1.84 mol/L $M(\text{NO}_3)_3$ ($M = \text{Y, La, Nd, Sm, Gd, Eu, Er}$) in 1 mol/L HNO_3 , welche 10^{-4} mol/L oder 10^{-5} mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ enthielten (außer im Fall von 1.84 mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), mit 0.1 mol/L TODGA in DIPB oder TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol extrahiert. Nach der Extraktion wurden 300 μL der organischen Phase mittels TRLFS untersucht.

cis-/trans-mTDDGA in alkoholischer Lösung oder in Kerosin

4.46 mg cis-mTDDGA bzw. 118.24 mg trans-mTDDGA wurden in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 gelöst, wodurch Stammlösungen der Konzentrationen $3.09 \cdot 10^{-3}$ mol/L (cis-mTDDGA) und $1.65 \cdot 10^{-1}$ mol/L (trans-mTDDGA) erhalten wurden. Aus diesen wurden, falls nötig, weitere Verdünnungen unter Erhalt der Lösungsmittelmatrix hergestellt.

Zur Bestimmung der Cm(III)- und Eu(III)-Speziation mit cis-/trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 mittels TRLFS wurden Cm(III)- bzw. Eu(III)-Proben, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, hergestellt. Anschließend wurde die Ligandkonzentration sukzessive erhöht, wobei eine Zeit von 20 min ausreichend war, um das chemische Gleichgewicht zu erreichen.

Um den Einfluss der Nitratkonzentration auf die Cm(III)- und Eu(III)-Speziation zu untersuchen, wurde die Nitratkonzentration in Cm(III)- bzw. Eu(III)-Proben mit $5.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 oder mit $1.13 \cdot 10^{-3}$ mol/L cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 sukzessive erhöht. Zur Herstellung der Titrationslösung wurden 0.97 g Tetrabutylammoniumnitrat in $5.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 oder mit $1.13 \cdot 10^{-3}$ mol/L cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 gelöst.

Zur Untersuchung der Speziation unter Extraktionsbedingungen zu untersuchen, wurden 0.5 mol/L Lösungen hergestellt, indem 3.6 g cis- oder trans-mTDDGA in 10 mL Exxsol D80 gelöst wurden. 10^{-7} mol/L Cm(III) oder 10^{-5} mol/L Eu(III) in 5 mol/L HNO_3 oder 5 mol/L HCl wurden mit 0.5 mol/L cis- oder trans-mTDDGA in Exxsol D80 extrahiert. Die Kontaktzeit betrug dabei 1 h. Anschließend wurden 300 μL der organischen Phasen mittels TRLFS untersucht.

Die Proben für die vibronische Seitenbandenspektroskopie bestanden aus initial 10^{-7} mol/L Cm(III) in $1.43 \cdot 10^{-2}$ mol/L trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 oder 0.1 mol/L TBAN in $5.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 . Zudem wurden 10^{-7} mol/L Cm(III) in 5 mol/L HNO_3 mit 0.5 mol/L trans-mTDDGA extrahiert und die organische Phase nach der Extraktion gemessen.

3.7. Untersuchungen in Abhängigkeit der Pu(IV)-Konzentration sowie Alphanradiolyse

Zur Untersuchung der Extraktion von Pu(IV) in Abhängigkeit der initialen Plutoniumkonzentration, wurden 0.5 - 48 g/L Pu(IV) in 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 oder 0.5 mol/L TODGA in DIPB extrahiert. 400 µL beider Phasen wurden für 1 h bei 22°C geschüttelt. Das Plutonium in der beladenen organischen Phasen wurden anschließend zweimal mit 4 mol/L AHA in 0.3 mol/L HNO₃ im Phasenverhältnis A/O = 10 rückextrahiert.

Um die Stabilität der organischen Phasen gegenüber Alphanradiolyse zu untersuchen, wurden 8.3 g/L Pu(IV) in 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB und 36 g/L Pu(IV) in 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 extrahiert. Die Proben wurden über einen Zeitraum von fünf Monaten aufbewahrt. Es fand eine regelmäßige Probenahme statt.

3.8. Quantenchemische Methoden

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit TURBOMOLE^[135] durchgeführt. Die Strukturoptimierung der Moleküle und Cm(III)-Komplexe sowie die Berechnung von Gibbsenergien wurde mittels DFT in der Gasphase durchgeführt. Hierbei wurde ein Vierstufenansatz verfolgt. Zuerst wurden die Strukturen mit dem BP86-Funktional^[136,137] und dem Basissatz def-SV(P)^[138] optimiert. Cm(III) wurde anhand des ECP60MWB^[139] small-core Pseudopotentials und dem zugehörigen Basissatz def-TZVP beschrieben. Anschließend wurden Frequenzrechnungen zur Bestimmung von E_{vib} durchgeführt. Diese setzt sich aus der Nullpunktsenergie E_{zpe} , der Enthalpie E_{H} und der Entropie $E_{\text{-TS}}$ zusammen (Gleichung 3.3).

$$\Delta E_{\text{vib}} = \Delta E_{\text{zpe}} + \Delta E_{\text{H}} + \Delta E_{\text{-TS}} \quad (3.3)$$

Die auf diese Weise ermittelten Strukturen wurden im zweiten Schritt mit dem B3-LYP-Funktional^[140] und def2-TZVP-Basissatz^[141] reoptimiert. Im dritten Schritt wurde die Elektron-Elektron-Wechselwirkung anhand einer Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) berechnet, um genauere Grundzustandsenergien E_0 zu erhalten.^[142,143] Zuletzt wurden Lösungsmittelwechselwirkungen durch COSMO-Rechnungen^[144-146] (engl. "Conductor-like screening model) berücksichtigt ($\epsilon_{\text{iPrOH}} = 18$, $r_{\text{Cm}} = 192$ pm). Mittels Gleichung 3.4 wurde zuletzt die Gibbs-Energie ΔG berechnet.

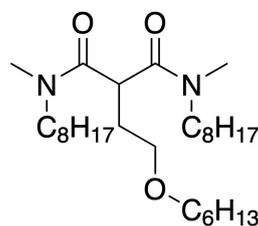
$$\Delta G = \Delta E_0 + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{COSMO}} \quad (3.4)$$

Zum Vergleich der berechneten Schwingungsmoden mit den experimentellen vibronischen Seitenbandenspektren wurden alle Schwingungsmoden mit dem Faktor r^{-6} skaliert. r stellt hierbei den Abstand eines jeden Atoms im Molekül zum Cm(III)-Atom dar. Um berechnete vibronische Seitenbanden zu erhalten, wurden die berechneten Schwingungsmoden anschließend mittels Gausskurven verbreitert.

NMR-Abschirmungen wurden für die optimierten Strukturen von protoniertem und deprotoniertem PTD-OMe mit dem internen TURBOMOLE-Programm MPSHIFT^[147] berechnet.

4. Speziationsuntersuchungen von Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexen

DMDOHEMA^[55] (Abbildung 4.1) wird im EURO-GANEX-Prozess als Modifier verwendet, um eine ausreichende Plutoniumbeladung zu gewährleisten.^[11] Jedoch extrahiert DMDOHEMA auch dreiwertige Lanthaniden und Actiniden. So wird es zum Beispiel im DIAMEX-Prozess als Extraktionsmittel verwendet.^[13,37] Bisher war allerdings die Stöchiometrie der gebildeten DMDOHEMA-Komplexe mit dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden in Lösung nicht eindeutig geklärt.^[148] Im Rahmen der Masterarbeit, welche der Doktorarbeit voranging, wurde deshalb unter anderem die Komplexierung von Cm(III) mit DMDOHEMA untersucht.^[14]



DMDOHEMA

Abbildung 4.1.: Strukturformel von DMDOHEMA.

4.1. Stöchiometrie der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe in 1-Oktanol

Die Komplexierung von Cm(III) mit DMDOHEMA wurde in 1-Oktanol mit 1.7 mol/L H₂O mittels TRLFS untersucht. Dazu wurde Cm(III) in 1-Oktanol mit 1.7 mol/L H₂O gelöst und anschließend die DMDOHEMA-Konzentration kontinuierlich erhöht. Die Cm(III)-Emissionsspektren, welche durch den Übergang ${}^6D'_{7/2} \rightarrow {}^8S'_{7/2}$ entstehen, sind in Abbildung 4.2 in Abhängigkeit der DMDOHEMA-Konzentration dargestellt.

Im Zuge der Komplexbildung mit DMDOHEMA verschiebt sich das Cm(III)-Emissionsspektrum von 594.6 nm zu 602.1 nm. Durch eine Peakentfaltung konnten neben dem Cm(III)-Solvenskomplex drei weitere Komplexspezies identifiziert werden. Diese wurden mittels Steigungsanalysen den $[\text{Cm}(\text{DMDOHEMA})_n]^{3+}$ -Komplexen ($n = 1-3$) zugeordnet.

Die Speziation der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe ist ebenfalls in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Komplexbildung von Cm(III) mit DMDOHEMA erfolgt bei Ligandkonzentrationen größer $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, jedoch werden Ligandkonzentrationen größer $5.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L benötigt, um den 1:3-Komplex zu bilden. Die Stabilitätskonstanten der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe sind: $\log\beta'_1 = 2.6$, $\log\beta'_2 = 4.0$ und $\log\beta'_3 = 4.3$. Im Vergleich zu anderen O-Donor-Extraktionsliganden, wie zum Beispiel TODGA oder mTDGGA (siehe Kapitel 6.1 oder 6.2), ist DMDOHEMA ein schwacher Extraktionsligand.^[14,15]

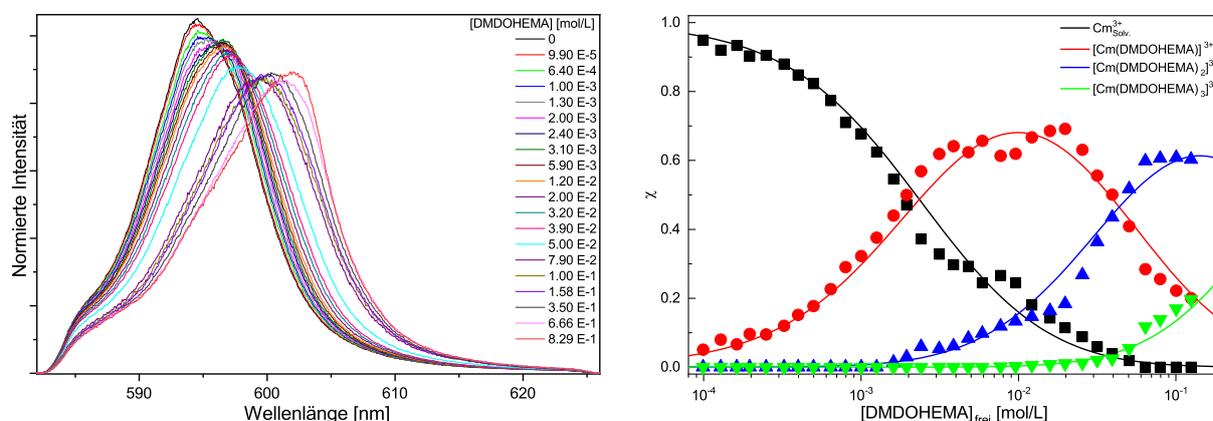


Abbildung 4.2.: Links: Normierte Cm(III)-Emissionsspektren der Komplexbildung von Cm(III) mit DMDOHEMA in 1-Oktanol mit 1.7 mol/L H₂O in Abhängigkeit der DMDOHEMA-Konzentration. $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L. Rechts: Speziesverteilung von $\text{Cm}_{\text{Solv.}}^{3+}$ und der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe in 1-Oktanol mit 1.7 mol/L H₂O als Funktion der freien DMDOHEMA-Konzentration. Punkte stellen experimentelle Daten dar. Linien wurden mit $\log\beta'_1 = 2.6$, $\log\beta'_2 = 4.0$, $\log\beta'_3 = 4.3$ berechnet. Reproduziert nach Ref.^[15] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

4.2. Stöchiometrie der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe unter Extraktionsbedingungen

Neben der Speziation von Cm(III) mit DMDOHEMA in Oktanol mit 1.7 mol/L H₂O wurde auch die Speziation unter Extraktionsbedingungen (0.4 mol/L DMDOHEMA in Kerosin) mittels TRLFS bestimmt. Unter anderem wurde die Extraktion von Cm(III) mit DMDOHEMA bei konstanter Nitratkonzentration in Abhängigkeit der Säurekonzentration untersucht. Die Cm(III)-Emissionsspektren der organischen Phase sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

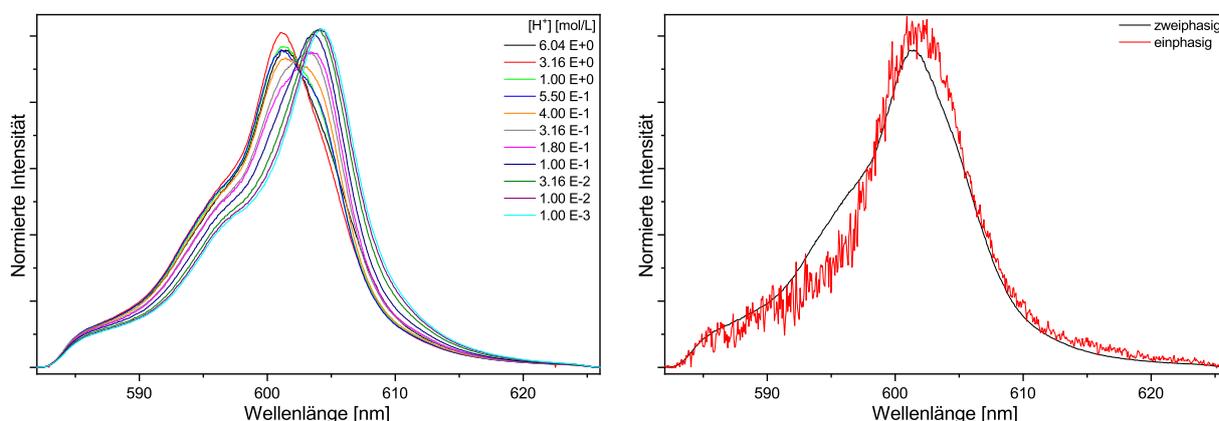


Abbildung 4.3.: Links: Normierte Cm(III)-Emissionsspektren der organischen Phase für die Extraktion mit DMDOHEMA in Abhängigkeit der Säurekonzentration bei konstanter Nitratkonzentration. [DMDOHEMA] = 0.4 mol/L, [NO₃⁻] = 6.04 mol/L. Rechts: Vergleich des Einzelkomponentenspektrums von [Cm(DMDOHEMA)₃]³⁺ mit dem Cm(III)-Emissionsspektrum nach erfolgter Extraktion. [HNO₃] = 6.04 mol/L, [DMDOHEMA] = 0.4 mol/L, [Cm(III)]_{ini} = 10⁻⁷ mol/L. Reproduziert nach Ref.^[15] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

In Abhängigkeit der Säurekonzentration werden zwei Spezies bei 601.3 nm (Spezies I) und 604.2 nm (Spezies II) beobachtet. Die Spezies I wird bei hohen Säurekonzentrationen erhalten, während die rotverschobene Spezies II bei niedrigen Säurekonzentrationen beobachtet wird. Anhand des Vergleich des Emissionsspektrums bei 6.04 mol/L H⁺ mit dem Spektrum des [Cm(DMDOHEMA)₃]³⁺-Komplexes (siehe Abbildung 4.3) konnte Spezies I als 1:3-Komplex identifiziert werden. Aufgrund der zusätzlichen bathochromen Verschiebung von Spezies II wurde diese dem [Cm(DMDOHEMA)₄]³⁺-Komplex zugeordnet. Die Speziation der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe unter Extraktionsbedingungen lässt sich anhand der freien DMDOHEMA-Konzentration erklären: Der 1:3-Komplex wird vorwiegend in Anwesenheit von hohen Nitrat- und Säurekonzentrationen gefunden, da unter diesen Bedingungen die freie DMDOHEMA-Konzentration durch die Koextraktion von HNO₃ stark verringert wird. Bei

niedrigen Nitrat- und HNO₃-Konzentrationen ist die HNO₃-Extraktion durch DMDOHEMA vernachlässigbar und daher die freie DMDOHEMA-Konzentration größer, weshalb der 1:4-Komplex in der organischen Phase gebildet wird.

Anhand von Lebensdauermessungen konnte außerdem die Anzahl der in der ersten Koordinationssphäre koordinierten Wassermoleküle für den 1:3- und 1:4-Komplex bestimmt werden. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Stöchiometrien der Komplexe unter Extraktionsbedingungen folgende sind:^[14,15]

- 1:3-Komplex: [Cm(DMDOHEMA)₃(NO₃)(H₂O)₂]²⁺
- 1:4-Komplex: [Cm(DMDOHEMA)₄(H₂O)]³⁺

4.2.1. Vibronische Seitenbandenspektroskopie (VSBS)

Um die Stöchiometrien der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe unter Extraktionsbedingungen zu bestätigen, wurden beide Komplexe mittels vibronischer Seitenbandenspektroskopie untersucht.

Die vibronische Seitenbandenspektroskopie ermöglicht die Untersuchung von Schwingungen funktioneller Gruppen, welche direkt an das untersuchte Metallion gebunden sind. Die experimentellen Spektren enthalten im Falle des Cm(III) die “zero phonon line” (ZPL), welche durch den Übergang ${}^6D'_{7/2} \rightarrow {}^8S'_{7/2}$ entsteht, sowie die vibronischen Seitenbanden. Seitenbanden entstehen durch Änderungen im Dipolmoment des Ligandenfelds, welche durch innere Schwingungen bei Anregung des Metallions durch den Laser verursacht werden.^[149–152] Anhand von Gleichung 4.1 können die Energien der vibronischen Seitenbanden in Schwingungsenergien umgerechnet werden, welche mit denen berechneter Schwingungsspektren verglichen werden sollen.

$$E_{\text{Schwingung}} = E_{\text{ZPL}} - E_{\text{Vib.Seitenbande}} \quad (4.1)$$

Da im Falle des 1:3-Komplexes ein Nitrat in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) gebunden ist, sollten sich die vibronischen Seitenbanden von denen des 1:4-Komplexes unterscheiden. Um eine mögliche Überlagerung der N-O Streckschwingung mit Beugungsschwingungen der koordinierten Wassermoleküle zu vermeiden, wurden die Proben für die VSBS durch Extraktion aus deuterierten wässrigen Phasen gewonnen. Die vibronischen Seitenbandenspektren der beiden Komplexe sind in Abbildung 4.4 gezeigt.

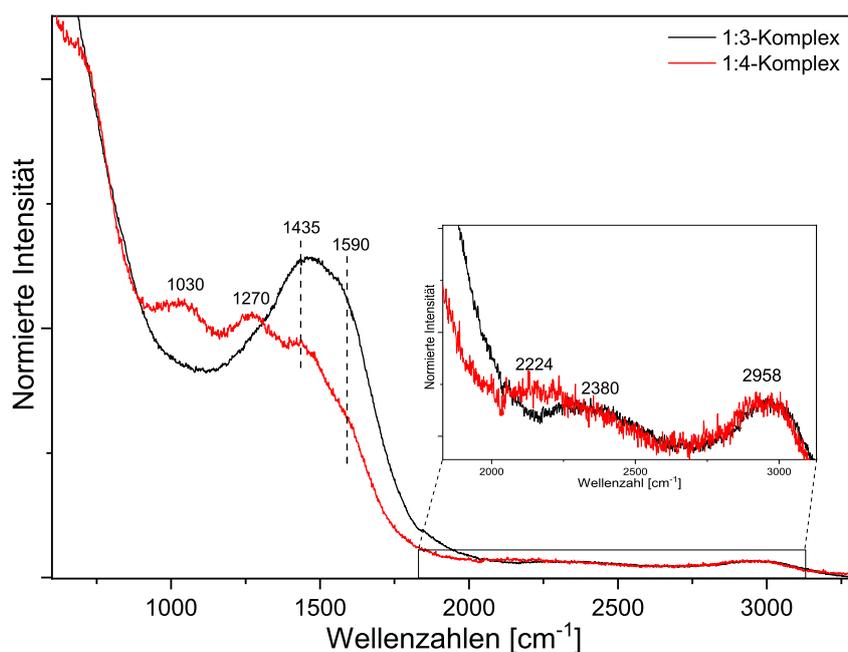


Abbildung 4.4.: Vibronische Seitenbandenspektren der 1:3- und 1:4-Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe. Experimentelle Bedingungen: $[\text{Cm(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$; $[\text{DMDOHEMA}] = 0.4 \text{ mol/L}$; $[\text{NO}_3^-]_{\text{ini}} = 6.0 \text{ mol/L}$; $[\text{D}^+] = 6.0 \text{ mol/L}$ (1:3-Komplex) und 10^{-3} mol/L (1:4-Komplex). Reproduziert nach Ref. ^[15] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Die ZPL der Komplexe liegen bei $\text{ZPL}_{1:3} = 601.3 \text{ nm}$ und $\text{ZPL}_{1:4} = 604.3 \text{ nm}$. Die vibronischen Seitenbanden beider Komplexe zeigen starke Unterschiede im Bereich von $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. In beiden Komplexen werden aber auch Banden oder Schultern bei 1435 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} und 2958 cm^{-1} erhalten. Außerdem wird für den 1:3-Komplex eine Bande bei 2380 cm^{-1} beobachtet, welche im Falle des 1:4-Komplexes bei 2224 cm^{-1} auftritt.

4.2.2. Quantenchemische Berechnungen der vibronischen Seitenbanden

Um die beobachteten vibronischen Seitenbanden beider Komplexe zuordnen und die Gemeinsamkeiten und Unterschiede erklären zu können, wurden die Strukturen des 1:3- und 1:4-Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexes mittels quantenchemischer Rechnungen (DFT) optimiert und die vibronischen Seitenbandenspektren berechnet. Diese sind in Abbildung 4.5 dargestellt und mit den experimentellen Spektren verglichen. Dabei zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung.

Durch die quantenchemischen Rechnungen lassen sich einzelne Schwingungsmoden zuordnen und dadurch die Übereinstimmungen und Unterschiede in den vibronischen Seitenbandenspektren der beiden Komplexe erklären. Während die übereinstimmenden Schwingungsbanden

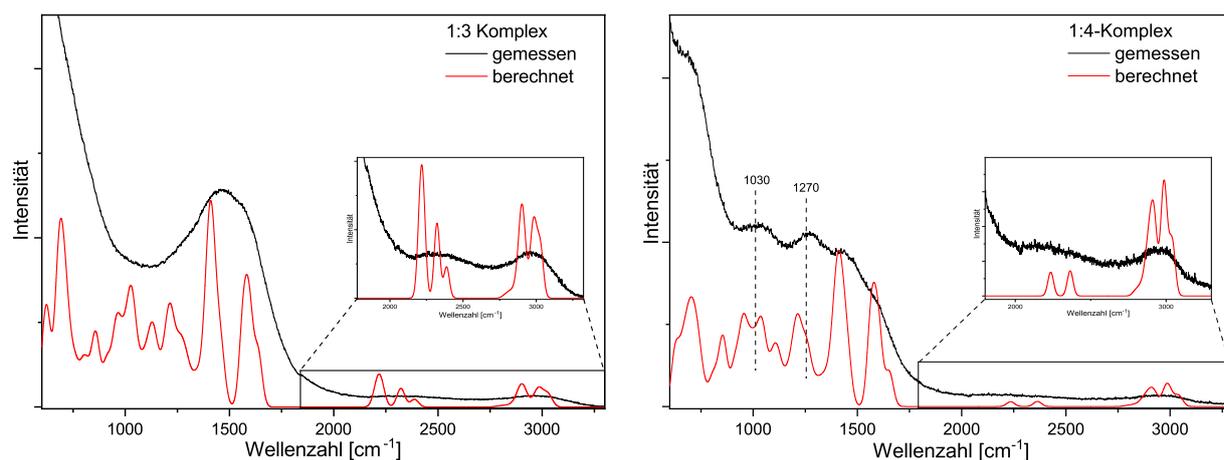


Abbildung 4.5.: Vergleich der gemessenen und gerechneten vibronischen Seitenbanden des 1:3- (links) und 1:4- (rechts) Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexes. Experimentelle Bedingungen: $[\text{Cm(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$; $[\text{DMDOHEMA}] = 0.4 \text{ mol/L}$; $[\text{NO}_3^-]_{\text{ini}} = 6.0 \text{ mol/L}$; $[\text{D}^+] = 6.0 \text{ mol/L}$ (1:3-Komplex) und 10^{-3} mol/L (1:4-Komplex). Reproduziert nach Ref. [15] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

durch die Streckschwingungen der Carbonylgruppen (1435 cm^{-1} , 1590 cm^{-1}), Methyleneinheiten (2958 cm^{-1}) und D_2O Moleküle (2380 cm^{-1} , 2224 cm^{-1}) verursacht werden, rühren die Unterschiede im Bereich von $900\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ nicht wie vermutet von dem koordinierten Nitrat, sondern von den Gerüstschwingungen des DMDOHEMA-Liganden her. Die Intensität dieser Schwingungen ist stark abhängig von der sterischen Hinderung der koordinierten Liganden in den Komplexen. Der sterische Anspruch der Liganden nimmt vom 1:3- zum 1:4-Komplex zu, weshalb zum Beispiel die $\text{C}^{(2)}\text{-C}^{(3)}$ -Schwingung bei 1030 cm^{-1} im 1:4-Komplex stark an Intensität gewinnt (vgl. Abbildung 4.6 für die Zuordnung der C-Atome). Außerdem ist die out-of-plane Bewegung des $\text{C}^{(2)}$ Atoms im 1:4-Komplex im Vergleich zum 1:3-Komplex um 50 cm^{-1} rotverschoben.

In Abbildung 4.6 ist eine der Schwingungen dargestellt, welche aufgrund der größeren sterischen Hinderung maßgeblich zu den experimentell beobachteten Unterschieden in den vibronischen Seitenbanden beiträgt.

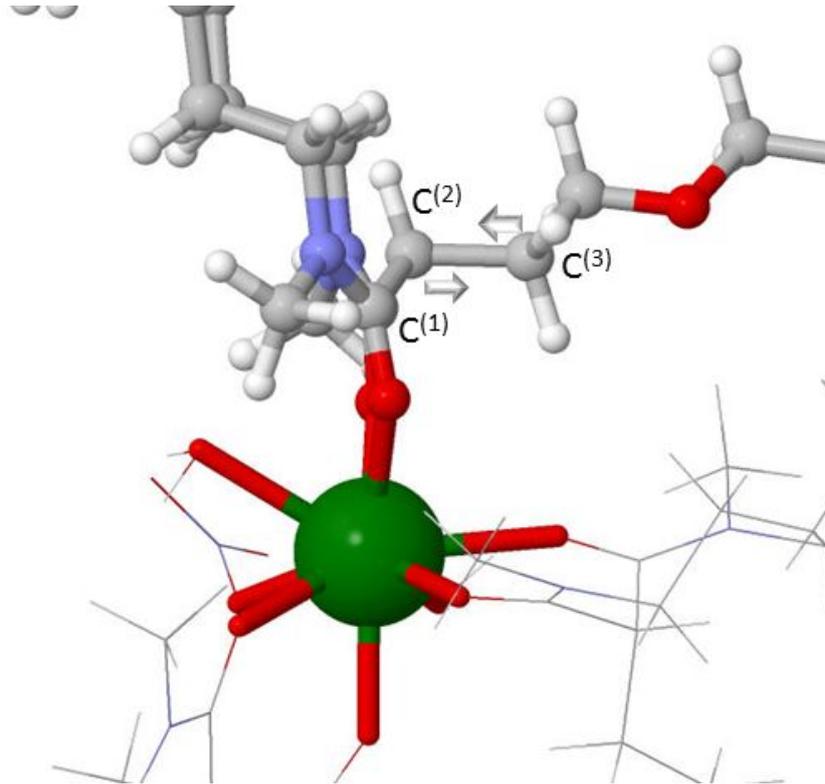


Abbildung 4.6.: Schematische Darstellung der Schwingungsmoden von $[\text{Cm}(\text{DMDOHEMA})_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ bei 1030 cm^{-1} . Reproduziert nach Ref. ^[15] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Die N-O Streckschwingung liegt im berechneten Seitenbandenspektrum des 1:3-Komplexes bei 1046 cm^{-1} , wird im experimentellen Spektrum aber durch andere Schwingungen überdeckt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die auf Basis von Speziationsuntersuchungen mittels TRLFS ermittelten Stöchiometrien der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe, welche unter Extraktionsbedingungen gebildet werden, durch die Kombination von vibronischer Seitenbandenspektroskopie und quantenchemischen Rechnungen bestätigt wurden. Die beobachteten Unterschiede in den Seitenbanden der beiden Komplexe können dabei auf den erhöhten sterischen Anspruch der Liganden im 1:4-Komplex zurückgeführt werden.

5. Optimierung der wässrigen Phase

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollen grundlegende Untersuchungen zur Optimierung des EURO-GANEX-Prozesses durchgeführt werden. Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen betreffen dabei die wässrige Phase, welche verwendet wird, um die Actiniden selektiv aus der mit Metallionen beladenen TODGA/DMDOHEMA/Kerosin-Phase rückzuextrahieren. Im ursprünglichen System wurde das Molekül SO₃-Ph-BTP (Abbildung 1.2) verwendet. Da dieses jedoch nicht dem CHON-Prinzip^[22] entspricht, wurde das neue Komplexierungsmittel PTD (Abbildung 5.1) entwickelt. Dieses zeigt eine hohe Selektivität für Actiniden gegenüber Lanthaniden.^[23,24] Jedoch sind die Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe verglichen mit denen der entsprechenden SO₃-Ph-BTP-Komplexe etwa 1.5 Größenordnungen niedriger.^[25]

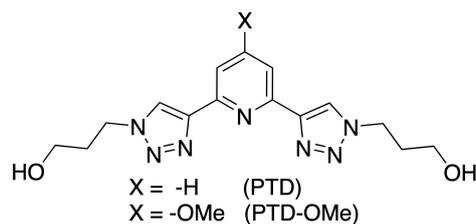


Abbildung 5.1.: Strukturformeln von PTD(-OMe).

5.1. PTD-OMe als selektives Komplexierungsmittel

Um die Komplexierungseigenschaften des Liganden zu verbessern, sollte das aromatische System von PTD aktiviert werden. Deshalb wurde der Ligand 3,3'-((4-methoxy-pyridin-2,6-diyl)bis-(1H-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(propan-1-ol) (PTD-OMe, Abbildung 5.1) synthetisiert, in welchem eine Methoxygruppe an der para-Position des Pyridinrings angebracht ist. Da sich durch die Aktivierung des aromatischen Systems auch der pK_s-Wert des Liganden ändert, wurde dieser mittels NMR-Spektroskopie bestimmt.

5.1.1. Bestimmung des pK_s -Wertes von PTD-OMe

Die Aktivierung des aromatischen Systems führt zu einer höheren Elektronendichte im aromatischen π -System. Dadurch steigt die Affinität des Liganden zu elektronenarmen Metallkationen. Jedoch wird ebenfalls die Affinität zu Protonen erhöht, wodurch der pK_s -Wert des Liganden beeinflusst wird. Dessen Kenntnis ist maßgeblich für die Bestimmung der freien Ligandkonzentration, welche zur Berechnung der Stabilitätskonstanten benötigt wird (vgl. Gleichung 5.4).

Im Falle von PTD-OMe wurde der pK_s -Wert anhand der Signalverschiebungen der aromatischen Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt. Hierzu wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abhängigkeit des pH-Wertes aufgenommen. Als Lösungsmittelmatrix wurde ein Ameisensäure/Formiat-Puffer verwendet, welcher 10% D_2O enthielt. Die gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

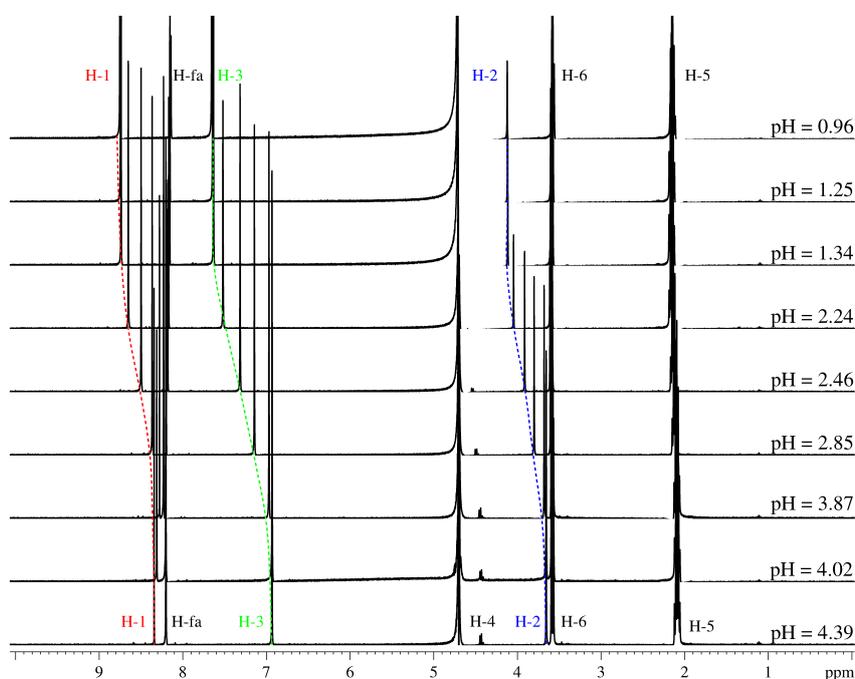


Abbildung 5.2.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von PTD-OMe in Abhängigkeit des pH-Werts. Matrix: Ameisensäure/Formiat-Puffer (H-fa) mit 10% D_2O . Das H_2O -Signal $\delta = 4.702$ ppm wurde mittels der WATERGATE Messmethode unterdrückt. Für die Zuordnung der Protonen siehe Abbildung 5.3. Reproduziert nach Ref. ^[130] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.9b02325>.

Mit abnehmendem pH-Wert zeigen die Protonen H-1, H-2 und H-3 eine Tieffeldverschiebung, welche auf die Protonierung des Liganden zurückzuführen ist. Signalverschiebungen im ¹H-NMR werden im pH-Bereich von 4.02 - 1.25 beobachtet, wohingegen für kleinere und größere pH-Werte keine weiteren Signalverschiebungen auftreten. Daraus lässt sich schließen, dass in diesen Bereichen nur der protonierte bzw. deprotonierte Ligand vorliegt. Deprotonierter und protonierter Ligand sind folgendermaßen charakterisiert (Für die Zuordnung der Protonen siehe Abbildung 5.3, schwarze Zahlen):

- PTD-OMe (pH = 4.39): ¹H-NMR (400.18 MHz in Ameisensäure/Formiatpuffer (H-fa) + 10 Vol.% D₂O): δ 8.20 (s, 2H, H-1); 6.93 (s, 2H, H-3); 3.65 (s, 3H, H-2); 3.58 (t, ³J_{H-H} = 6.30 Hz, 4H, H-6); 2.09 (quin, ³J_{H-H} = 6.68 Hz, 4H, H-5)
- H⁺-PTD-OMe (pH = 0.96): ¹H-NMR (400.18 MHz in Ameisensäure/Formiatpuffer (H-fa) + 10 Vol.% D₂O): δ 8.75 (s, 2H, H-1); 7.65 (s, 2H, H-3); 4.12 (s, 3H, H-2); 3.57 (t, ³J_{H-H} = 6.21 Hz, 4H, H-6); 2.14 (quin, ³J_{H-H} = 6.55 Hz, 4H, H-5)

NMR-Spektren im pH-Bereich 1.25 - 3.87 zeigen sowohl protonierten als auch deprotonierten Liganden. Allerdings wird nur ein Satz an NMR-Signalen beobachtet. Dies deutet auf einen schnellen Protonenaustausch hin. Zur Bestimmung des pK_s-Werts wird daher die relative Signalverschiebung ($\Delta\delta_i$, Gleichung 5.1) als Differenz der Verschiebung bei gegebenem pH-Wert und der Verschiebung der deprotonierten Spezies verwendet ($\delta_0 = \delta_{\text{pH}=4.39}$). Die relativen Signalverschiebungen sind in Abbildung 5.3 als Funktion des pH-Werts dargestellt.

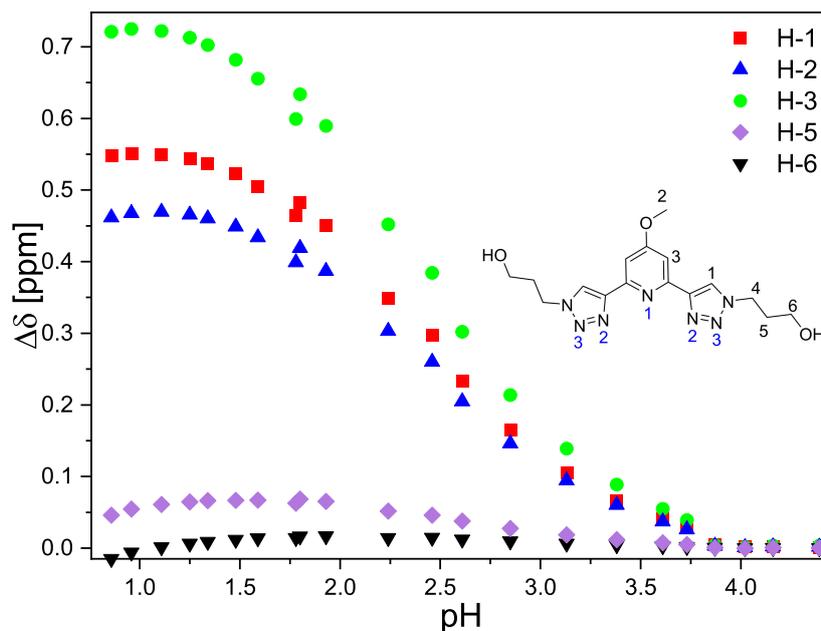


Abbildung 5.3.: Relative ¹H-NMR-Signalverschiebungen ($\Delta\delta_i$) als Funktion des pH-Werts. Reproduziert nach Funk-Ref.^[130]
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.9b02325>.

$$\Delta\delta_i = \delta_i - \delta_0 \quad (5.1)$$

Wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, werden aromatische Protonen mit abnehmendem pH-Wert stärker tieffeldverschoben als aliphatische Protonen. Die stärkste Signalverschiebung erfahren die Protonen am Pyridinring (H-3; $\Delta\delta_{\max} = 0.725$ ppm), gefolgt von den Protonen am Triazolring (H-1; $\Delta\delta_{\max} = 0.552$ ppm) und den Protonen der Methoxygruppe (H-2; $\Delta\delta_{\max} = 0.470$ ppm). Verschiebungen der aliphatischen Protonen H-5 und H-6 sind vernachlässigbar. Die Signalverschiebung von H-4 kann aufgrund der WATERGATE Messmethode nicht bestimmt werden. Aus der starken Verschiebung der aromatischen Protonen kann geschlossen werden, dass die Protonierung vermutlich am Pyridinstickstoff stattfindet.

Um den pK_s -Wert zu bestimmen, werden die Signalverschiebungen der Protonen H-1, H-2 und H-3 einzeln ausgewertet. Relative Speziesanteile der protonierten Spezies werden mittels Gleichung 5.2 berechnet. Die Speziesverteilung für Proton H-1 ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

$$\chi_i = \frac{\Delta\delta_i}{\Delta\delta_{\max}} \quad (5.2)$$

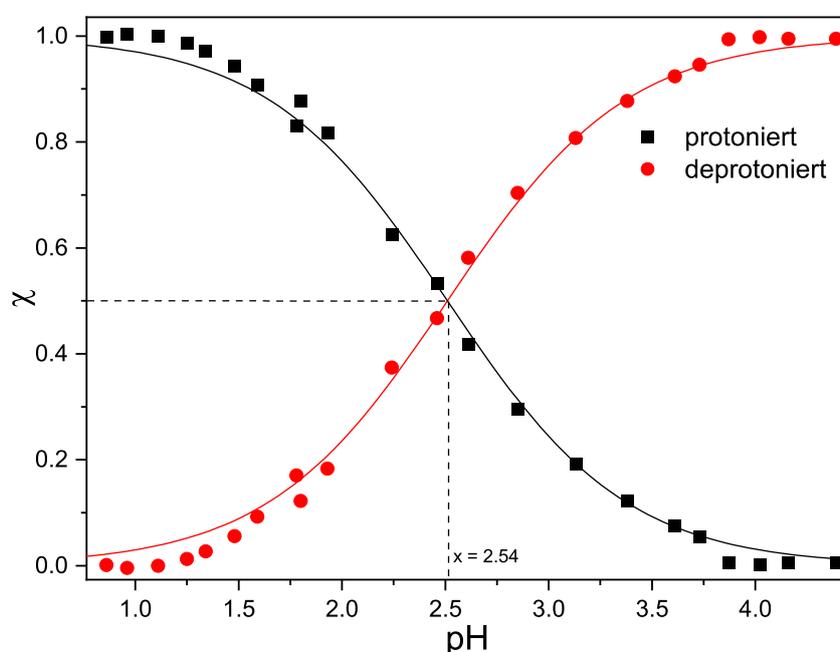


Abbildung 5.4.: Speziesverteilung von protoniertem und deprotoniertem PTD-OMe als Funktion des pH-Werts. Punkte entsprechen experimentellen Daten von Proton H-1, während Linien mit $pK_s = 2.54$ berechnet wurden. Reproduziert nach Ref. ^[130] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.9b02325>.

Zur Bestimmung des pK_s -Werts von PTD-OMe wurde die Henderson-Hasselbalch-Gleichung (Gleichung 5.3) verwendet.

$$\log\left(\frac{[\text{LH}_n^{n+}]}{[\text{L}]}\right) = -n \cdot \text{pH} + pK_s \quad (5.3)$$

Die Steigungsanalysen für die Signalverschiebungen der Protonen H-1, H-2 und H-3 in Abhängigkeit des pH-Werts sind im Anhang in Abbildung A.1 dargestellt. Die ermittelten Steigungen sowie die einzelnen pK_s -Werte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Im Mittel ergibt sich ein pK_s -Wert von 2.54 ± 0.08 für PTD-OMe.

Tabelle 5.1.: Steigungen und pK_s -Werte für die Protonierung von PTD-OMe.

Proton	Steigung	pK_s
H-1	-1.06 ± 0.03	2.55 ± 0.05
H-2	-1.06 ± 0.03	2.51 ± 0.03
H-3	-1.03 ± 0.03	2.57 ± 0.06

5.1.2. Quantenchemische Berechnungen zur Protonierung von PTD-OMe

Um die experimentellen Befunde zu untermauern, wurden quantenchemische Rechnungen mittels DFT durchgeführt. Die NMR-Spektren (vgl. Abbildung 5.2) zeigen eine starke Tieffeldverschiebung der aromatischen Protonen (H-1 und H-3) sowie der Methoxyprotonen (H-2). Dies legt nahe, dass eine Protonierung an einem dieser Orte stattfindet. Um den Ort der Protonierung zu bestimmen, wurden verschiedene protonierte Strukturen von PTD-OMe optimiert und anschließend deren ^1H -NMR-Abschirmungen berechnet (MPSHIFT, TURBOMOLE).

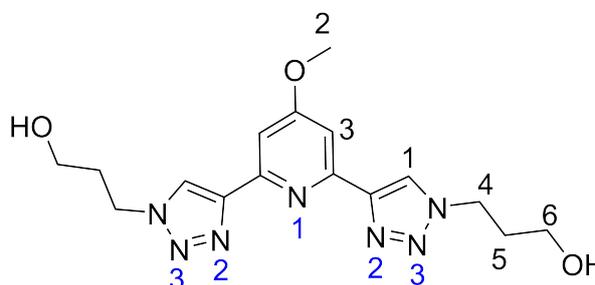
Die Energien der verschiedenen protonierten PTD-OMe-Strukturen sind in Tabelle 5.2 in Relation zur energetisch günstigsten Struktur gegeben.

Die energetisch günstigste Struktur ist diejenige, in welcher die Protonierung am Pyridinstickstoffatom (N^1) stattfindet. Eine Protonierung am Stickstoffatom (N^2) führt zu einer um 55.8 kJ/mol höheren Energie. Eine Protonierung an anderen Stellen im Molekül ist energetisch noch ungünstiger.

Die Strukturoptimierungen mittels DFT bestätigen somit eine Protonierung von PTD-OMe am Pyridinstickstoffatom. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen für BTP-Liganden, welche auch am Pyridinstickstoff protoniert werden. Die Protonierung des Triazinrings im BTP ist im Vergleich jedoch nur um 25.1 kJ/mol ungünstiger.^[26,153,154]

Tabelle 5.2.: Energieunterschiede zwischen den verschiedenen optimierten, protonierten PTD-OMe-Strukturen in Relation zur energetisch günstigsten (H-N¹). Theoretisches Level: B3-LYP/def2-TZVP; Atomzuordnung: siehe Abbildung.

Ort der Protonierung	ΔE [kJ/mol]
H-N ¹	0
H-N ²	55.8
H-N ³	150.5
H-OMe	311.8
H-OH	311.2



Darüber hinaus wurden auch die Unterschiede in den ¹H-NMR-Signalverschiebungen zwischen protonierter und deprotonierter Form von PTD-OMe entsprechend Gleichung 5.1 für alle protonierten Strukturen von PTD-OMe berechnet. Die Ergebnisse für die Protonen (H-1 - H-3) sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Aus den experimentellen Daten geht hervor, dass die Tieffeldverschiebung der Protonen in der Reihenfolge $\Delta\delta_{H-3} > \Delta\delta_{H-1} > \Delta\delta_{H-2}$ abnimmt. Im Falle der berechneten Daten wird jedoch nur der Trend $\Delta\delta_{H-3} > \Delta\delta_{H-1}$ berücksichtigt, da die Methoxygruppe in Lösung schnell rotiert, was zu großen Fehlern in den berechneten NMR-Signalverschiebungen führt.

Der auf Basis der Experimente abgeleitete Trend der NMR-Signalverschiebungen zeigt sich nur im Falle der Protonierung des Pyridinstickstoffs oder des Methoxysauerstoffs. Da die Protonierung des Methoxysauerstoffs jedoch um 311.8 kJ/mol im Vergleich zur Protonierung des Pyridinstickstoffes benachteiligt ist, bestätigen auch die berechneten NMR-Signalverschiebungen, dass die Protonierung von PTD-OMe am Stickstoffatom des Pyridinrings stattfinden muss.

Tabelle 5.3.: Unterschiede zwischen den ¹H-NMR-Signalverschiebungen der unterschiedlich protonierten PTD-OMe-Strukturen und der deprotonierten PTD-OMe-Struktur (δ_i entsprechend Gleichung 5.1). Theoretisches Level: MPSHIFT, B3-LYP/def2-TZVP.

	Ort der Protonierung				
	H-N ¹	H-N ²	H-N ³	H-OMe	H-OH
H-1 (Tri)	0.130	0.281	0.190	0.004	-0.021
H-2 (OMe)	0.326	0.157	0.166	1.106	-0.015
H-3 (Py)	0.267	0.176	0.172	0.120	-0.221

5.1.3. Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in 10^{-3} mol/L HClO₄

Es wurde die Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in 10^{-3} mol/L HClO₄ mittels TRLFS untersucht. Cm(III) zeichnet sich durch seine hervorragenden Fluoreszenzeigenschaften aus und dient als Analogon für dreiwertige Actiniden.

Die Entwicklung der Cm(III)-Emissionsspektren, welche durch den Übergang ${}^6D'_{7/2} \rightarrow {}^8S'_{7/2}$ entstehen, ist in Abbildung 5.5 als Funktion der PTD-OMe-Konzentration dargestellt.

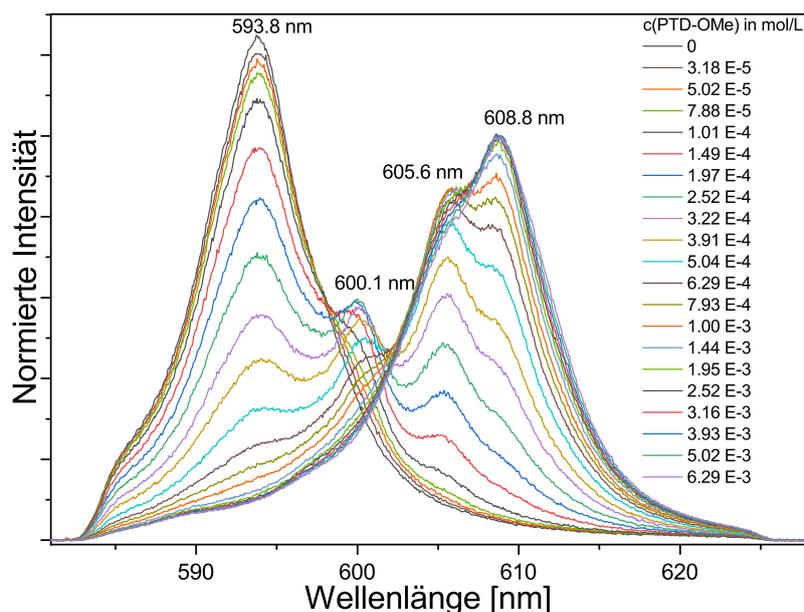


Abbildung 5.5.: Normierte Cm(III)-Emissionsspektren der Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in 10^{-3} mol/L HClO₄ als Funktion der PTD-OMe-Konzentration. $[Cm]_{ini} = 10^{-7}$ mol/L. Reproduziert nach Ref.^[130] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.9b02325>.

Ohne Zugabe von PTD-OMe wird die Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions bei 593.8 nm erhalten.^[129] Mit Zugabe von PTD-OMe wird eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbande beobachtet. Mit zunehmender Ligandkonzentration lassen sich einzelne Emissionsbanden bei 600.1 nm, 605.6 nm und 608.8 nm erkennen. Diese stimmen hervorragend mit den Emissionsbanden der $[Cm(PTD)_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1-3$) in 10^{-3} mol/L HClO₄ überein.^[25] Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die beobachteten Emissionsbanden den $[Cm(PTD-OMe)_n]^{3+}$ -Komplexen ($n = 1-3$) zuzuordnen sind.

Die relativen Flächenanteile der einzelnen Spezies x_i wurden durch Peakentfaltung mithilfe der Einzelkomponentenspektren der verschiedenen Komplexe bestimmt. Diese und eine exemplarische Peakentfaltung sind in Abbildung 5.6 gezeigt.

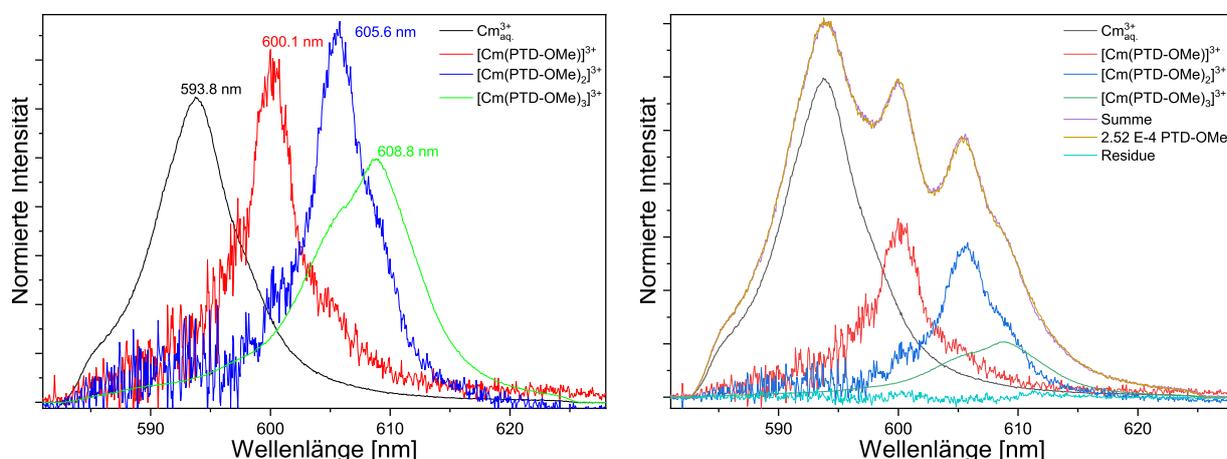


Abbildung 5.6.: Links: Normierte Einzelkomponentenspektren des Cm(III)-Aquoions und der $[\text{Cm}(\text{PTD-OMe})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1-3$) in 10^{-3} mol/L HClO_4 . Rechts: Exemplarische Peakentfaltung; $[\text{PTD-OMe}] = 2.54 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $[\text{Cm}]_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L. Reproduziert nach Ref.^[130] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.9b02325>.

In Abbildung A.2 im Anhang ist die Entwicklung der Fluoreszenzintensität normiert auf die Fluoreszenzintensität des Cm(III)-Aquoions als Funktion der freien PTD-OMe-Konzentration dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Ligandkonzentration nicht signifikant ändert. Die durch Peakentfaltung bestimmten relativen Flächenanteile x_i entsprechen deshalb den Molenbrüchen der einzelnen Spezies χ_i .

Die ermittelten Speziesanteile sind in Abbildung 5.7 gegen die freie Ligandkonzentration aufgetragen. Die freie Ligandkonzentration wird nach Gleichung 5.4 berechnet, wobei $[\text{L}_0]$ die initiale Ligandkonzentration, $[\text{H}^+]$ die initiale Protonenkonzentration, K_s die Protonierungskonstante von PTD-OMe und χ_i die relativen Speziesanteile der einzelnen $[\text{Cm}(\text{PTD-OMe})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1-3$) darstellen.

$$[\text{L}]_{\text{frei}} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{4 \cdot [\text{L}]_0 \cdot K_s + [\text{H}^+]_0^2 + 2 \cdot [\text{H}^+]_0 \cdot K_s + K_s^2} - [\text{H}^+]_0 - K_s \right) - [\text{Cm}(\text{III})] \cdot (\chi_{1:1} + 2 \cdot \chi_{1:2} + 3 \cdot \chi_{1:3}) \quad (5.4)$$

Die Bildung des 1:1-Komplexes beginnt bei einer PTD-OMe-Konzentration von $1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Dieser hat mit 23% ein Maximum bei $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Der 1:2-Komplex liegt bei $5.3 \cdot 10^{-4}$ mol/L zu maximal 26% vor. Für PTD-OMe-Konzentrationen größer $3.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L ist der 1:3-Komplex die dominierende Spezies im System.

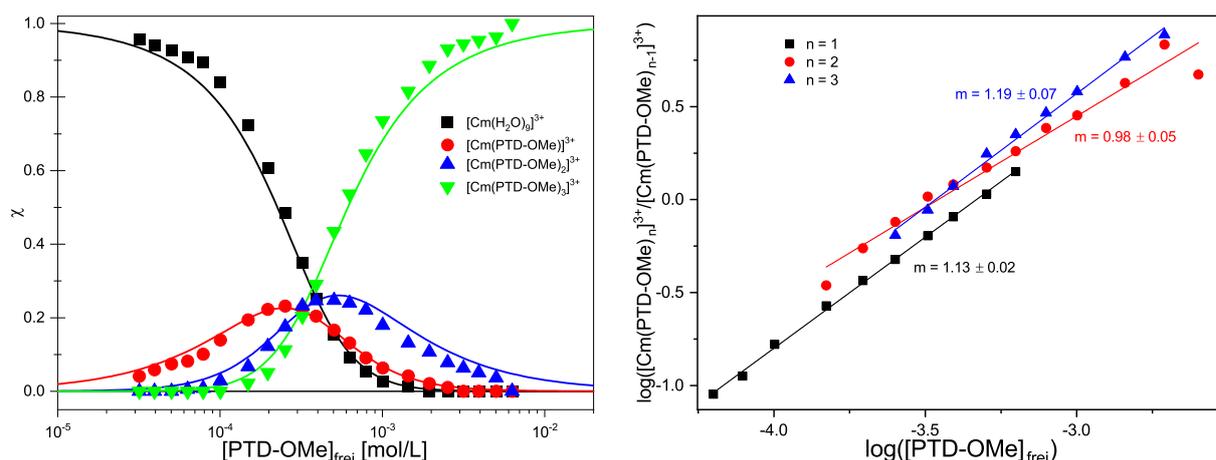
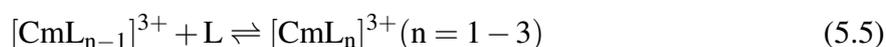


Abbildung 5.7.: Links: Speziesverteilung des Cm(III)-Aquoions und der $[Cm(PTD-OMe)_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1-3$) in 10^{-3} mol/L HClO₄ als Funktion der freien PTD-OMe-Konzentration. Punkte stellen experimentelle Daten dar. Linien wurden mit $\log\beta'_1 = 3.4$, $\log\beta'_2 = 7.0$, $\log\beta'_3 = 10.8$ berechnet. Rechts: Doppellogarithmische Auftragung des Verhältnisses $[Cm(PTD-OMe)_n]^{3+} / [Cm(PTD-OMe)_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie PTD-OMe-Konzentration. Reproduziert nach Ref.^[130] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.9b02325>.

Um die Stöchiometrie der Komplexe zu bestätigen, wird folgendes Komplexierungsmodell angenommen:



Bildet man für die obige Gleichung das Massenwirkungsgesetz und logarithmiert dies, erhält man Gleichung 5.6.

$$\log\left(\frac{[CmL_n]^{3+}}{[CmL_{n-1}]^{3+}}\right) = \log([L]_{frei}) + \log K'_n \quad (5.6)$$

Anhand von Steigungsanalysen (Abbildung 5.7) kann die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Ligandmoleküle bestimmt werden.

Die ermittelten Steigungen von $m_1 = 1.13 \pm 0.06$, $m_2 = 0.98 \pm 0.15$ und $m_3 = 1.19 \pm 0.07$ bestätigen, dass es sich bei den Spezies mit den in Abbildung 5.6 gezeigten Einzelkomponentenspektren um die $[Cm(PTD-OMe)_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1-3$) handelt.

Die Stöchiometrie des 1:3-Komplexes wird außerdem anhand seiner Lebensdauer von $\tau = 495 \pm 20 \mu s$ bestätigt (siehe Anhang Abbildung A.3). Dies entspricht nach Gleichung 2.7^[129] 0.4 Wassermolekülen und unterstützt somit die neunfache Koordination von Cm(III) mit drei PTD-OMe-Liganden.

Die konditionalen Stabilitätskonstanten $\log K'_n$ und $\log \beta'_n$ wurden nach Gleichung 5.7 und 5.8 bestimmt. Die Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in 10^{-3} mol/L HClO₄ sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

$$\log K'_n = \log\left(\frac{[\text{CmL}_n]^{3+}}{[\text{CmL}_{n-1}]^{3+} \cdot [\text{L}]_{\text{frei}}}\right) (n = 1 - 3) \quad (5.7)$$

$$\log \beta'_n = \log\left(\frac{[\text{CmL}_n]^{3+}}{[\text{Cm}_{\text{aq}}]^{3+} \cdot [\text{L}]_{\text{frei}}^n}\right) (n = 1 - 3) \quad (5.8)$$

Tabelle 5.4.: Stabilitätskonstanten $\log K'_n$ und $\log \beta'_n$ für die Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in 10^{-3} mol/L HClO₄.

n	$\log K'_n$	$\log \beta'_n$
1	3.4 ± 0.3	3.4 ± 0.3
2	3.6 ± 0.3	7.0 ± 0.4
3	3.8 ± 0.4	10.8 ± 0.4

5.1.4. Speziationsuntersuchungen unter Extraktionsbedingungen

In Ergänzung zu den monophasigen Speziationsuntersuchungen in 10^{-3} mol/L HClO₄ wurde die Speziation in beiden Phasen eines Extraktionsexperiments untersucht (organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in TPH/1-Oktanol (5 Vol.%); wässrige Phase: 0.08 mol/L PTD-OMe in 0.44 mol/L HNO₃). Die Cm(III)-Fluoreszenzspektren der organischen und wässrigen Phase sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

Das Cm(III)-Fluoreszenzspektrum der organischen Phase weist eine schmale Emissionsbande bei 608.8 nm mit einer heißen Bande bei 595.0 nm auf. Das Emissionsspektrum ist in exzellenter Übereinstimmung mit dem Emissionsspektrum des $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3]^{3+}$ -Komplexes.^[25,155]

Das Cm(III)-Emissionsspektrum der wässrigen Phase zeigt mehrere Emissionsbanden. Diese liegen bei 594.0 nm, 597.8 nm, 600.4 nm, 605.8 nm, 608.8 nm und 611.3 nm. Die ersten beiden Banden können dem Cm(III)-Aquoion und dem Cm(III)-Mononitratokomplex zugeordnet werden.^[156] Die folgenden drei Banden sind in guter Übereinstimmung mit den Verschiebungen der Einzelkomponentenspektren für die $[\text{Cm}(\text{PTD-OMe})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1-3$) (vgl. Abbildung 5.6). Die Bande bei 611.3 nm wurde bisher noch nicht beobachtet und konnte somit keiner bekannten Spezies zugeordnet werden.

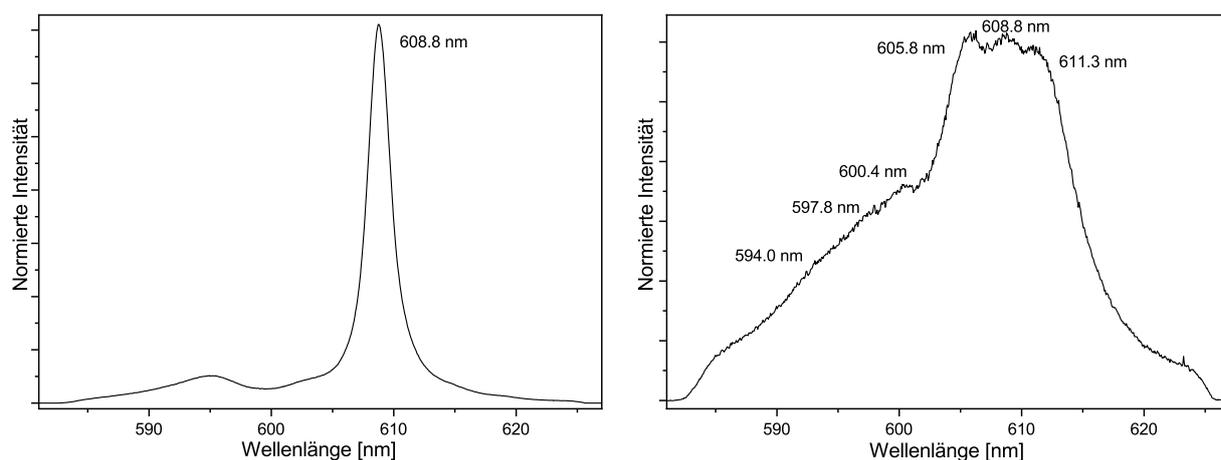


Abbildung 5.8.: Normierte Cm(III)-Emissionsspektren der organischen (links) und wässrigen (rechts) Phase nach erfolgter Extraktion. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in TPH/1-Oktanol (5 Vol.%). Wässrige Phase: 10^{-7} mol/L Cm(III) und 0.08 mol/L PTD-OMe in 0.44 mol/L HNO_3 . Reproduziert nach Ref.^[130] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.9b02325>.

Im Falle von PTD wurden in der wässrigen Phase nach der Extraktion unter denselben Bedingungen 80% 1:3- und 20% 1:2-Komplex nachgewiesen.^[25] Durch Einführung der Methoxygruppe in das aromatische Gerüst des Liganden sollte dieser aktiviert werden und die Speziation unter Extraktionsbedingungen so beeinflusst werden, dass ausschließlich die 1:3-Spezies vorliegt. Wie jedoch in Abbildung 5.8 deutlich zu erkennen ist, liegen neben dem 1:3-Komplex auch der 1:1- und 1:2- sowie der Solvenskomplex in der wässrigen Phase vor.

5.1.5. Vergleich von PTD und PTD-OMe

Die Stabilitätskonstanten sowie die pK_s -Werte von PTD-OMe und PTD sind in Tabelle 5.5 gegeben. Der pK_s -Wert von PTD-OMe ist eine halbe Größenordnung höher als der von PTD. Ein linearer Zusammenhang zwischen dem pK_s -Wert eines Ligandens und den zugehörigen Stabilitätskonstanten der M-L-Komplexe wurde für eine Vielzahl von Systemen beobachtet.^[81,157] Im Vergleich zu PTD sind die Stabilitätskonstanten der 1:1- und 1:2-Komplexe mit PTD-OMe nur geringfügig größer als die mit PTD. Im Falle des 1:3-Komplexes jedoch unterscheiden sich die Stabilitätskonstanten um fast eine Größenordnung.

Durch Einführung der Methoxygruppe an der para-Position des Pyridinrings wurde das aromatische Grundgerüst von PTD aktiviert und damit dessen Komplexierungseigenschaften verbessert. PTD-OMe zeigt unter extraktionsrelevanten Bedingungen (0.08 mol/L PTD(-OMe), 0.44 mol/L HNO_3) jedoch eine geringere Selektivität zwischen Actiniden und Lanthaniden als PTD.^[130] Diese lässt sich auf den erhöhten pK_s -Wert von PTD-OMe zurückführen, da dieser zu einer geringeren freien Ligandkonzentration unter extraktionsrelevanten Bedingungen im Ver-

Tabelle 5.5.: pK_s -Wert von PTD-OMe und PTD sowie Stabilitätskonstanten der $[Cm(PTD-OMe)_n]^{3+}$ - und $[Cm(PTD)_n]^{3+}$ -Komplexe.

PTD-OMe		PTD ^[25]
$pK_s = 2.54$		$pK_s = 2.1$
n	$\log \beta'_n$	$\log \beta'_n$
1	3.4 ± 0.3	3.2 ± 0.2
2	7.0 ± 0.4	6.8 ± 0.2
3	10.8 ± 0.4	9.9 ± 0.5

gleich zu PTD führt. Dadurch nehmen im Fall von PTD-OMe die Verteilungsverhältnisse von Am(III) zu und die Selektivität sinkt. Die geringere freie Ligandkonzentration erklärt auch die Vielzahl an Spezies im Cm(III)-Emissionsspektrum in der wässrigen Phase der Extraktionsprobe (vgl. Kapitel 5.1.4).

Somit führt die Aktivierung des aromatischen Grundgerüst im Fall von PTD-OMe trotz verbesserter Komplexierungseigenschaften zu keiner Verbesserung der Extraktionseigenschaften.

5.2. Fazit

Im Zuge der Untersuchungen zur Optimierung der wässrigen Phase des EURO-GANEX-Prozesses wurden die Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften des Ligands PTD-OMe untersucht. Dieser sollte eine verbesserte Form des Komplexierungsmittels PTD darstellen. PTD zeichnet sich durch sehr gute Komplexierungseigenschaften für dreiwertige Actinide und Lanthanide aus.^[23] Jedoch sind die Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe verglichen mit dem Liganden SO_3 -Ph-BTP^[25], welcher im EURO-GANEX-System verwendet wird, vergleichsweise klein. Die Einführung einer Methoxygruppe in der para-Position des Liganden sollte das aromatische System aktivieren und somit die Komplexierungseigenschaften verbessern.^[26–28]

Um die Auswirkungen dieser Strukturänderung zu untersuchen, wurde zuerst dessen pK_s -Wert ermittelt. Hierbei wurden die ¹H-NMR-Signalverschiebungen als Funktion des pH-Werts bestimmt und daraus ein pK_s -Wert von 2.54 ± 0.08 berechnet. Mittels TRLFS wurden die Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in 10^{-3} mol/L HClO₄ bestimmt. Diese sind $\log \beta'_1 = 3.4$, $\log \beta'_2 = 7.0$ und $\log \beta'_3 = 10.8$. Die Aktivierung des aromatischen Systems führte somit zur Erhöhung des pK_s -Wertes und der Stabilitätskonstanten verglichen mit PTD.^[25]

Die Verwendung von PTD-OMe als Komplexierungsmittel in Extraktionsversuchen zeigt jedoch eine deutlich geringere Selektivität als im Falle von PTD.^[130] Mittels TRLFS wurde dabei

anstelle des gewünschten 1:3-Komplexes eine Vielzahl an verschiedenen Spezies in der wässrigen Phase nach Extraktion gefunden. Dies konnte auf den erhöhten pK_s -Wert von PTD-OMe und die dadurch geringere freie Ligandkonzentration zurückgeführt werden, was die Ursache dieser geringen Selektivität darstellt.

Zudem wurde der Ort der Protonierung im PTD-OMe-Molekül untersucht. Die NMR-Untersuchungen deuten auf eine Protonierung am Pyridinstickstoff hin. Dies konnte mittels DFT-Rechnungen bestätigt werden. Hierbei war die am Pyridinstickstoff protonierte Struktur die energetisch günstigste. Zusätzlich sind die für diese Position berechneten NMR-Signalverschiebungen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die Einführung der Methoxygruppe in PTD-OMe hat somit erfolgreich das aromatische System aktiviert, was durch den erhöhten pK_s -Wert und die Stabilitätskonstanten zum Ausdruck kommt. Der erhöhte pK_s -Wert führt jedoch zu geringeren freien Ligandkonzentrationen unter Extraktionsbedingungen, was die Extraktionseigenschaften verschlechtert.

Eine Verwendung von PTD-OMe anstelle von SO_3 -Ph-BTP im EURO-GANEX-Prozess ergibt somit keine Vorteile.

6. Optimierung der organischen Phase

Die organische Phase des EURO-GANEX-Prozesses besteht aus einem Extraktionsmittel (TODGA, Abbildung 6.1), einem Modifier (DMDOHEMA, Abbildung 4.1) und dem Verdünnungsmittel (Kerosin (Exxsol D80)). Der Modifier wird hierbei benötigt, um eine ausreichende Plutoniumbeladung zu gewährleisten.^[11] Ziel einer möglichen Optimierung ist es, die organische Phase so zu gestalten, dass sie sich nur aus einem Extraktionsmittel und dem Verdünnungsmittel zusammensetzt und dennoch in der Lage ist hohe Konzentrationen an Plutonium zu extrahieren. Auf diese Weise könnte unter anderem die Anzahl an möglichen Zersetzungsprodukten, welche durch Hydrolyse und Radiolyse entstehen, verringert werden.

Um die Beladungskapazität der organischen Phase zu erhöhen, muss die Konzentration des Extraktionsmittels erhöht werden. Eine Erhöhung der Konzentration des Extraktionsmittels würde im Fall des EURO-GANEX-Prozess jedoch zur Koextraktion von unerwünschten Spaltprodukten, wie zum Beispiel Molybdän oder Zirkonium, führen und eine Rückextraktion der Lanthaniden und Actiniden erschweren.^[21,60]

Um dem entgegenzuwirken, werden im Rahmen dieser Doktorarbeit deshalb zwei neue Strategien untersucht (Strukturformeln sind in Abbildung 6.1 wiedergegeben):

1. Die Verwendung von aromatischen Verdünnungsmitteln als potentielle Alternative zu Kerosin (Exxsol D80) in den Extraktionsprozessen. Das Extraktionsmittel TODGA wird beibehalten (Kapitel 6.1). Es konnte bereits in anderen Fällen gezeigt werden, dass die Verwendung von aromatischen Verdünnungsmitteln zu einer Verringerung der Verteilungsverhältnisse führt.^[158–160] Aufgrund der verringerten Verteilungsverhältnisse könnte die Konzentration des Extraktionsmittels und dadurch die Beladungskapazität der organischen Phase erhöht werden, ohne dass unerwünschte Spaltprodukte koextrahiert werden würden.
2. Die Verwendung des Extraktionsmittels cis-mTDDGA^[21] als potentielle Alternative für TODGA in den Extraktionsprozessen. Das Verdünnungsmittel Exxsol D80 wird beibehalten (Kapitel 6.2). Es konnte bereits in vorangegangenen Extraktionsuntersuchungen gezeigt werden, dass die Einführung von Methylgruppen in Diglycolamiden zu niedrigeren Verteilungsverhältnissen führt.^[155,161,162]

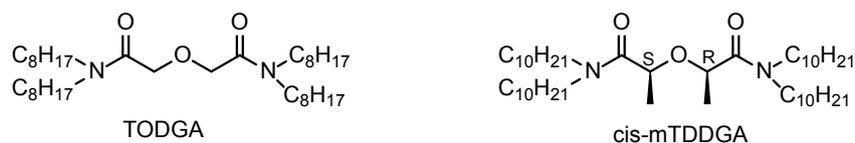


Abbildung 6.1.: Strukturformeln von TODGA und cis-mTDDGA.

6.1. TODGA in aromatischen Verdünnungsmitteln

Im Rahmen der ersten Strategie zur Optimierung der organischen Phase des EURO-GANEX-Prozesses wird die Extraktion von HNO_3 , dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden und Strontium mit TODGA, gelöst in den aromatischen Verdünnungsmitteln 1,4-Diisopropylbenzol (DIPB) und tert-Butylbenzol (tBuB), untersucht. Mit tBuB wurden bereits erfolgreiche Vorversuche durchgeführt. Zudem wurden sowohl DIPB als auch tBuB bereits in anderen Extraktionsprozessen verwendet (TALSPEAK^[16,17], ALINA^[18,19], LUCA^[20]).

Um ein umfassendes Verständnis der Extraktionsprozesse in aromatischen Verdünnungsmitteln zu erhalten, wurde zuerst die HNO_3 -Extraktion im TODGA/DIPB-System untersucht.

6.1.1. Extraktion von HNO_3

Die Extraktion von HNO_3 durch TODGA in DIPB wurde in einem Konzentrationsbereich von 0.15 - 0.5 mol/L TODGA untersucht. Außerdem wurde die Extraktion von HNO_3 durch 1,4-Diisopropylbenzol (ohne Extraktionsmittel) untersucht. Dabei wurde weder für die Extraktion mit TODGA/DIPB noch mit ausschließlich DIPB im untersuchten initialen HNO_3 -Bereich (0.3 - 6.9 mol/L) die Bildung einer dritten Phase beobachtet. Die ermittelte HNO_3 -Konzentration in der organischen Phase gegen die initiale wässrige HNO_3 -Konzentration ist in Abbildung 6.2 aufgetragen.

Verglichen mit aliphatischen Alkoholen oder Mischungen aus aliphatischen Alkoholen und Kerosin^[163] extrahiert DIPB nur geringe Mengen an HNO_3 . Auch im Vergleich zu den TODGA/DIPB-Mischungen kann die Extraktion von HNO_3 durch DIPB ohne Extraktionsmittel vernachlässigt werden.

Erste messbare HNO_3 -Konzentrationen in der organischen Phase werden für initiale HNO_3 -Konzentrationen von 0.3 mol/L erhalten. Anschließend steigt die organische HNO_3 -Konzentration bis zu einer initialen HNO_3 -Konzentration von etwa 2 mol/L an. Für größere initiale HNO_3 -Konzentrationen wird eine geringere Zunahme der HNO_3 -Konzentration in der organischen Phase beobachtet.

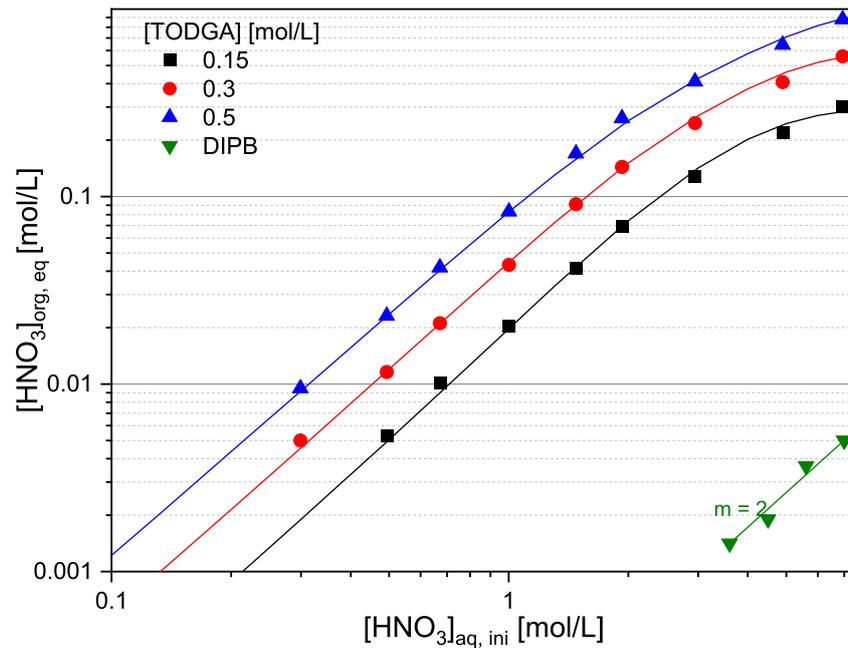


Abbildung 6.2.: $[\text{HNO}_3]_{\text{org,eq}}$ als Funktion von $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,ini}}$ für die Extraktion von HNO₃ mit TODGA in DIPB oder DIPB ohne Extraktionsmittel. A/O = 1; t = 30 min; T = 20°C. Reproduziert nach Ref.^[164] Symbole stellen experimentelle Daten dar. Linien wurden mit K_{H11} und K_{H12} berechnet.

Für 0.3 mol/L TODGA in DIPB entspricht die extrahierte Konzentration an HNO₃ nur 55% (für $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} < 0.5$ mol/L) bzw. 80% (für $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} > 2$ mol/L) der Konzentration, welche durch 0.3 mol/L TODGA in TPH/1-Oktanol extrahiert wird.^[165]

Die Verwendung von aromatischen Verdünnungsmitteln in Extraktionsprozessen hat somit einen positiven Einfluss, da weniger Säure in die Scrubbing- und Rückextraktionsstufen gelangt.^[165]

Die Extraktion von HNO₃ wurde in Analogie zu Referenz^[148] in Abhängigkeit der initialen HNO₃-Konzentration und TODGA-Konzentration modelliert (Gleichungen 6.1 und 6.2). Hierbei wurden die Addukte (TODGA)·(HNO₃)_n (n = 1-2) berücksichtigt.^[166] Zur Beschreibung des 1:1-Addukts wird eine konzentrationsabhängige Extraktionskonstante verwendet.

$$K_{\text{H11}} = \frac{[(\text{HNO}_3)\text{L}]}{(\text{H}^+) \cdot (\text{NO}_3^-) \cdot [\text{L}]} = 0.32 + ([\text{L}]_{\text{tot}} - 0.3) \cdot 0.4 \quad (6.1)$$

$$K_{\text{H12}} = \frac{[(\text{HNO}_3)_2\text{L}]}{(\text{H}^+)^2 \cdot (\text{NO}_3^-)^2 \cdot [\text{L}]} = 0.01 \quad (6.2)$$

Das Modell verwendet Aktivitäten in der wässrigen Phase, welche anhand der Specific Ion Interaction Theory (SIT) berechnet wurden^[167], und Konzentrationen in der organischen Phase, wobei die Extraktion von HNO₃ durch DIPB ohne Extraktionsmittel vernachlässigt wird.

Wie Abbildung 6.2 zeigt, beschreibt dieses Modell der HNO_3 -Extraktion sehr gut die experimentellen Daten. Eine zusätzliche Berücksichtigung des Addukts $(\text{TODGA})_2 \cdot (\text{HNO}_3)$ ermöglicht es konzentrationsunabhängige Extraktionskonstanten für das 1:1-Addukt zu verwenden. Jedoch führt die Berücksichtigung des 2:1-Addukts zu starken Abweichungen im Bereich von 1-3 mol/L HNO_3 . Ein detaillierteres Modell (wie zum Beispiel in Ref. ^[165]), welches auch ternäre Komplexe zwischen HNO_3 , Extraktionsmittel und Verdünnungsmittel berücksichtigt, würde genauere Ergebnisse liefern. Jedoch lässt sich dieses aufgrund der zu geringen Anzahl an experimentellen Daten nicht anwenden.

6.1.2. Extraktion von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden

Als nächstes wurde die Extraktion von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit TODGA in DIPB untersucht. Hierzu wurden die Parameter Kontaktzeit, HNO_3 -Konzentration, Ligandkonzentration, Metallionenkonzentration und Temperatur systematisch variiert.

Kinetik

Zuerst wurde die Extraktion von Am(III) und Eu(III) bei konstanter TODGA- und HNO_3 -Konzentration als Funktion der Kontaktzeit untersucht. Die Verteilungsverhältnisse und der Trennfaktor $SF_{\text{Eu}/\text{Am}}$ sind in Abbildung 6.3 als Funktion der Kontaktzeit dargestellt.

Aus Abbildung 6.3 ist ersichtlich, dass sowohl für Am(III) als auch für Eu(III) nach etwa 10 min konstante Verteilungsverhältnisse sowie ein konstanter Trennfaktor erhalten werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen für die Extraktion von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden mit TODGA in anderen Verdünnungsmitteln, in welchen das chemische Gleichgewicht ebenfalls bereits nach wenigen Minuten erreicht wird. ^[168,169] Alle folgenden Untersuchungen wurden deshalb mit einer Kontaktzeit von 30 min durchgeführt.

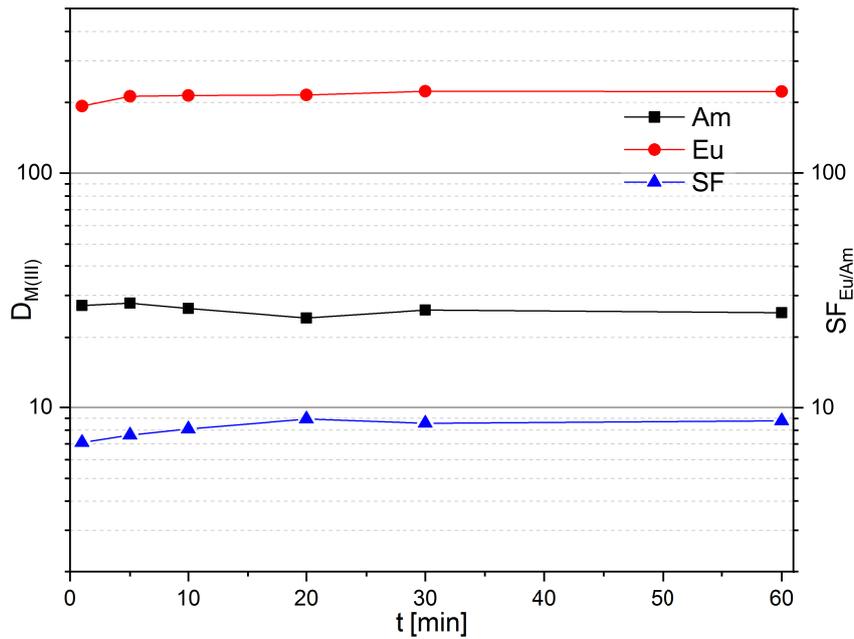


Abbildung 6.3.: Extraktion von $^{241}\text{Am(III)}$ und $^{154}\text{Eu(III)}$ mit TODGA in DIPB als Funktion der Kontaktzeit. $[\text{HNO}_3]_{\text{ini}} = 1 \text{ mol/L}$; $[\text{TODGA}] = 0.2 \text{ mol/L}$; $\text{A/O} = 1$; $T = 20^\circ\text{C}$. Reproduziert nach Ref. ^[164].

HNO_3 -Konzentrationsabhängigkeit

Die Extraktion von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden mit 0.2 mol/L TODGA in DIPB oder tBuB wurde als Funktion der initialen HNO_3 -Konzentration durchgeführt. Die Verteilungsverhältnisse für Am(III), Cm(III), Y(III) und La(III)-Gd(III) sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Verteilungsverhältnisse von Y(III) und den schwereren Lanthaniden Eu(III) - Lu(III) sind im Anhang in Abbildung A.4 gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass die Verteilungsverhältnisse für beide Verdünnungsmittel sehr ähnlich sind. Die Extraktion (d.h. $D_{\text{M(III)}} > 1$) von Am(III) und Cm(III) wird für HNO_3 -Konzentrationen größer 0.5 mol/L beobachtet. Die Extraktion der schweren Lanthaniden beginnt bereits bei HNO_3 -Konzentrationen von 0.25 mol/L, während die leichten Lanthaniden erst ab einer Konzentration von 0.8 mol/L extrahiert werden.

Wie auch schon für aliphatische Verdünnungsmittel beobachtet, werden leichte Lanthaniden schlechter extrahiert als schwere. Am(III) und Cm(III) verhalten sich wie Neodym. ^[43,159,170]

Die Trennfaktoren zwischen Actiniden und Lanthaniden liegen in sowohl in den aliphatischen als auch in den aromatischen Systemen in der gleichen Größenordnung ($3 < \text{SF}_{\text{Eu/Am}} < 10$).

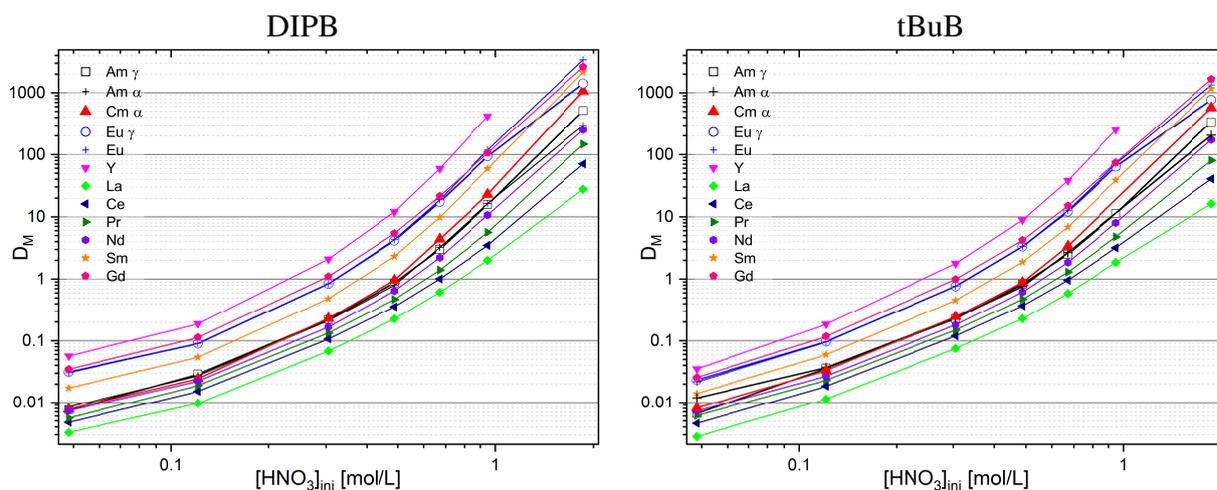


Abbildung 6.4.: Extraktion von $^{241}\text{Am(III)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$, $^{154}\text{Eu(III)}$, Y(III) und La(III)-Gd(III) mit TODGA in DIPB (links) und tBuB (rechts) als Funktion der initialen HNO_3 -Konzentration. $[\text{TODGA}] = 0.2 \text{ mol/L}$; $A/O = 1$; $t = 30 \text{ min}$; $T = 20^\circ\text{C}$. Reproduziert nach Ref. [164].

Abbildung 6.5 vergleicht die Verteilungsverhältnisse der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden bei konstanter Säurekonzentration (0.5 mol/L HNO_3) und konstanter Ligandkonzentration (0.2 mol/L TODGA) in unterschiedlichen Verdünnungsmitteln.

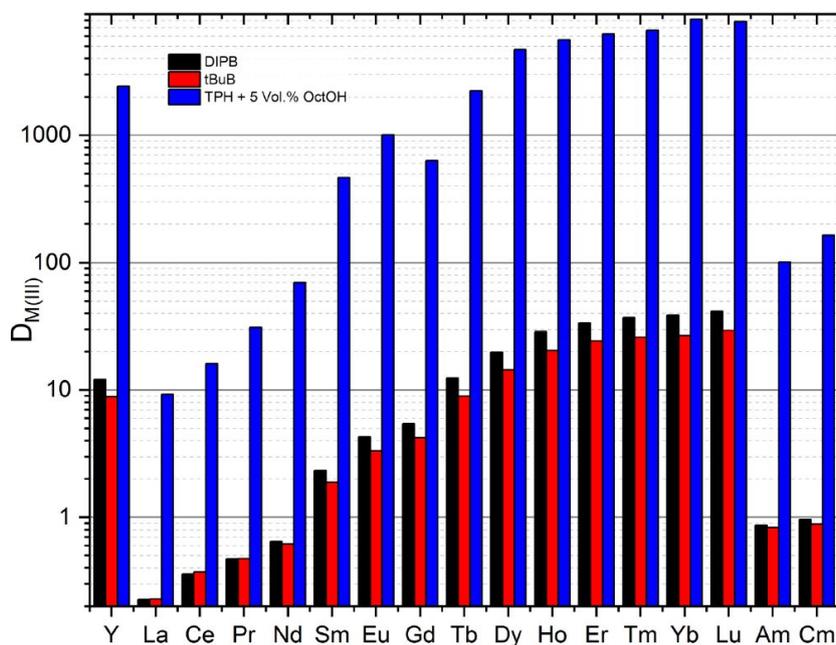


Abbildung 6.5.: Vergleich der Verteilungsverhältnisse von Am(III) , Cm(III) , Y(III) und Ln(III) für die Extraktion aus 0.5 mol/L HNO_3 mit 0.2 mol/L TODGA in DIPB, tBuB oder TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol (Daten aus Ref. [43]). Reproduziert nach Ref. [164].

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Verteilungsverhältnisse von Y(III), La(III) und die der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden in aromatischen Verdünnungsmitteln etwa 1.5 Größenordnungen kleiner sind als in aliphatischen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit in der Literatur.^[158–160]

Konzentrationsabhängigkeit der Am(III)-Verteilungsverhältnisse

Die Extraktion von Am(III) wurde über einen weiten TODGA- und HNO₃-Konzentrationsbereich untersucht. Die Verteilungsverhältnisse als Funktion der initialen HNO₃- und TODGA-Konzentration sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

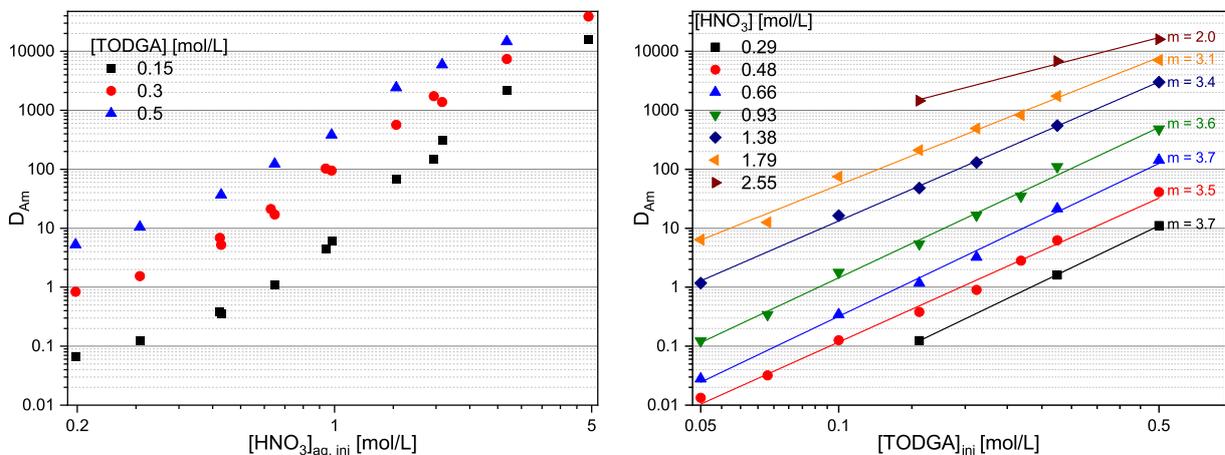


Abbildung 6.6.: Extraktion von ²⁴¹Am(III) mit TODGA in DIPB als Funktion der initialen HNO₃- (links) und TODGA-Konzentration (rechts). A/O = 1; t = 30 min; T = 20°C. Reproduziert nach Ref.^[164].

Aus Abbildung 6.6 (links) ist ersichtlich, dass die Verteilungsverhältnisse mit zunehmender Säurekonzentration zunehmen. Dies steht im Einklang mit einem solvatisierenden Extraktionsmechanismus (siehe Gleichung 6.3).



Aus den Steigungsanalysen in Abbildung 6.6 lässt sich die Anzahl der TODGA-Moleküle in den extrahierten Am(III)-Komplexen bestimmen. Für HNO₃-Konzentrationen kleiner 1,38 mol/L werden Steigungen im Bereich von 3,5–3,7 ermittelt. Mit zunehmender HNO₃-Konzentration nehmen die Steigungen ab, und bei 1,79 mol/l HNO₃ zeigt sich eine Steigung von 3,1. Für noch höhere Säurekonzentrationen werden Steigungen von 2 beobachtet. Die Steigungen deuten die Formation von 1:4-, 1:3- und 1:2-Komplexen in Abhängigkeit der HNO₃-Konzentration an. Je nach experimentellen Bedingungen werden diese Stöchiometrien auch in anderen Verdünnungsmitteln für Diglycolamide (DGA) gefunden.^[171,172]

Temperaturabhängigkeit

Neben der Ligandkonzentrationsabhängigkeit wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Extraktion von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden untersucht. Die Verteilungsverhältnisse für Am(III) und die Ln(III) sowie Y(III) und La(III) bei konstanter Säure- und Ligandkonzentration sind für das DIPB-System als Funktion der Temperatur in Abbildung 6.7 dargestellt.

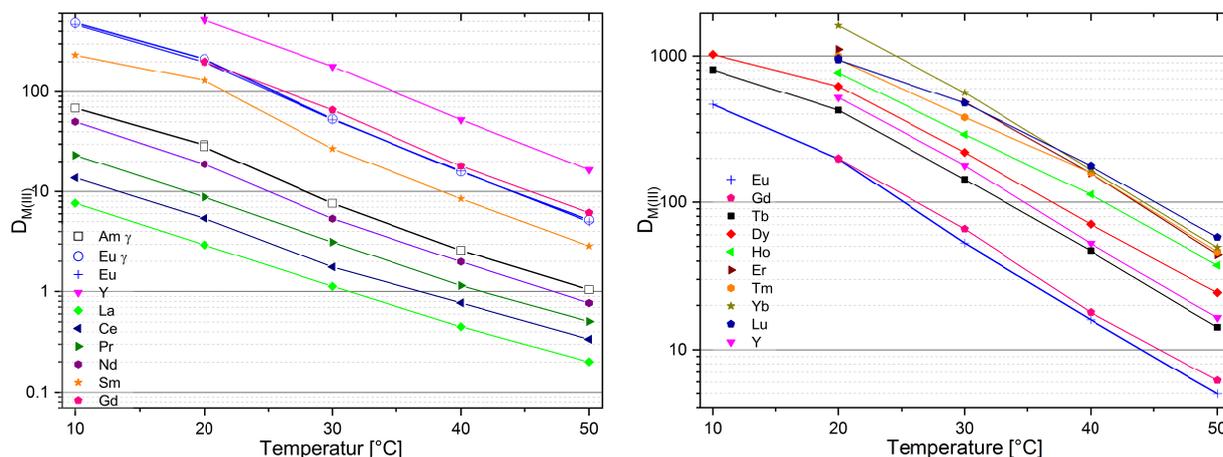


Abbildung 6.7.: Verteilungsverhältnisse für die Extraktion mit TODGA in DIPB als Funktion der Temperatur. Links: $^{241}\text{Am(III)}$, $^{154}\text{Eu(III)}$, Y(III) und La(III)-Gd(III). Rechts: Y(III) und Eu(III)-Lu(III). $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol/L}$; $[\text{TODGA}] = 0.2 \text{ mol/L}$; $A/O = 1$; $t = 30 \text{ min}$. Reproduziert nach Ref. ^[164].

Die Verteilungsverhältnisse aller Metallionen nehmen im Bereich von 10 - 50 °C um etwa einen Faktor 30 ab. Dies deutet auf eine exotherme Reaktion hin, was in guter Übereinstimmung mit temperaturabhängigen Verteilungsverhältnissen von Am(III) im TODGA/n-Dodecan-System steht. ^[173,174] In Extraktionssystemen, welche nach einem solvatisierenden Mechanismus verlaufen, ist die Enthalpie häufig die Triebkraft der Reaktion, da die Liganden sehr starke Komplexe mit den Metallionen bilden. Zusätzlich sind die Reaktionen häufig durch eine negative Entropie charakterisiert, da zur Bildung der zu extrahierenden Spezies die Solvathülle des Metallions aufgebrochen werden muss und mehrere Anionen zum Ladungsausgleich benötigt werden. ^[174,175]

Thermodynamische Größen können jedoch nicht ohne weiteres aus den experimentellen Daten gewonnen werden, da hierzu auch temperaturabhängige Daten zur Extraktion von HNO_3 notwendig wären. ^[165] Dennoch sind die ermittelten Verteilungsverhältnisse für ein Verständnis des Temperatureinflusses auf einen Extraktionsprozess sehr wichtig. Diese sind für die Entwicklung eines Fließdiagramms unabdingbar, falls ein Extraktionsprozess bei anderen Temperaturen als 20 °C durchgeführt werden sollte.

6.1.3. Cm(III)- und Eu(III)-Speziation in der organischen Phase unter Extraktionsbedingungen

Laut Literatur werden bei der Extraktion von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden mit Diglycolamiden (DGA), wie zum Beispiel TODGA, je nach experimentellen Bedingungen 1:2-, 1:3- und 1:4-Komplexen gebildet.^[171,172] TRLFS-Untersuchungen an organischen Phasen, welche Cm(III) oder Eu(III) enthielten, haben jedoch gezeigt, dass sich in der inneren Koordinationssphäre nur drei Ligandmoleküle und keine Wassermoleküle befinden. Dementsprechend werden dreiwertige Lanthaniden und Actiniden als $[M(\text{DGA})_3]^{3+}$ extrahiert. Die Ladung wird dabei durch Nitrationen in der äußeren Koordinationssphäre kompensiert.^[98,155,176]

Auf diese Weise wurde auch die Extraktion von Cm(III) und Eu(III) mit TODGA in DIPB, tBuB und TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol aus 1 mol/L und 5 mol/L HNO₃ untersucht. Die normierten Fluoreszenzspektren von Cm(III) und Eu(III) in der organischen Phase nach Extraktion aus 1 mol/L HNO₃ sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Cm(III)-Emissionsspektren für die Extraktion aus 5 mol/L HNO₃ sind im Anhang in Abbildung A.5 gezeigt.

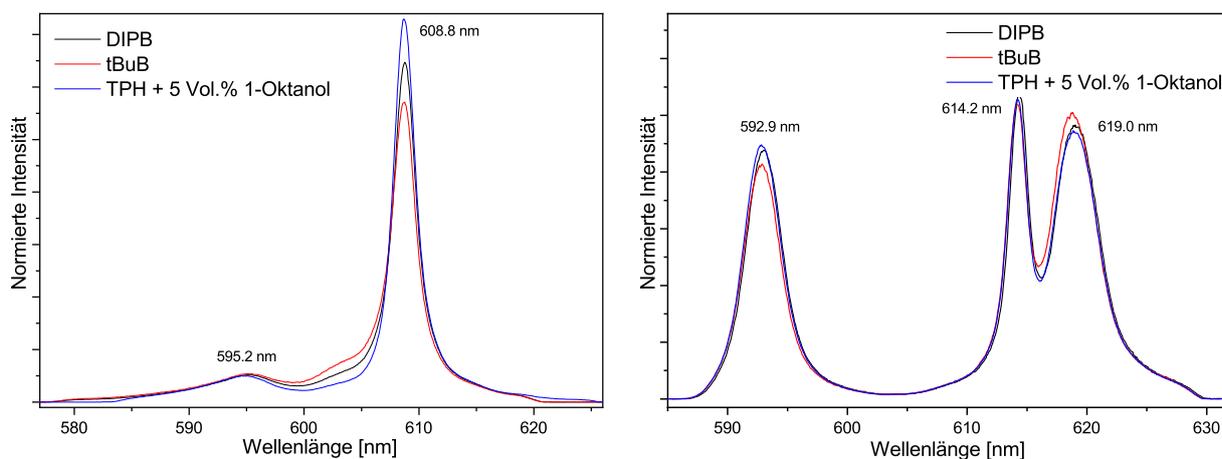


Abbildung 6.8.: Normierte Cm(III)- (links) und Eu(III)-Emissionsspektren (rechts) der organischen Phase nach Extraktion mit TODGA. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in DIPB, tBuB oder TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol. Wässrige Phase: 10⁻⁷ mol/L Cm(III) oder 10⁻⁵ mol/L Eu(III) in 1 mol/L HNO₃. A/O = 1; t = 30 min; T = 20°C. Reproduziert nach Ref.^[164].

Sowohl die Cm(III)-Emissionsspektren als auch die Eu(III)-Emissionsspektren der organischen Phasen sind in exzellenter Übereinstimmung mit den Spektren der 1:3-Komplexe in alkoholischer Lösung und denen der organischen Phase von Extraktionsuntersuchungen mit aliphatischen Verdünnungsmitteln.^[155] Die charakteristische Bande des $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3]^{3+}$ -Komplexes bei 608.8 nm sowie die charakteristischen Banden des $[\text{Eu}(\text{TODGA})_3]^{3+}$ -Komplexes bei 614.2 nm und 619.0 nm sind ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen der Cm(III)- bzw.

Eu(III)-1:3-Komplexe. Die Speziation ist dabei unabhängig von der HNO_3 -Konzentration und wird außerdem durch Lebensdauermessungen bestätigt. Die Abnahme der Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzintensität als Funktion der Verzögerungszeit (Delay) ist im Anhang in Abbildung A.6 dargestellt. Die Lebensdauern in den verschiedenen Verdünnungsmitteln sind in Tabelle 6.1 gegeben.

Tabelle 6.1.: Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauern τ sowie die berechnete Anzahl an koordinierten Wassermolekülen für die organischen Phasen nach Extraktion mit 0.2 mol/L TODGA in DIPB oder tBuB.

	HNO_3 [mol/L]	τ [μs] ($n_{\text{H}_2\text{O}}$)	
		DIPB	tBuB
Cm(III)	1	452 ± 12 (0.5 ± 0.5)	508 ± 14 (0.4 ± 0.5)
	5	410 ± 11 (0.7 ± 0.5)	-
Eu(III)	1	1855 ± 46 (0.0 ± 0.5)	2100 ± 50 (-0.1 ± 0.5)

Die Lebensdauern von Cm(III) und Eu(III) in den verschiedenen Verdünnungsmitteln bestätigen eine neunfache Koordination von Cm(III) und Eu(III) durch drei Moleküle TODGA.

Die Ergebnisse der TRLFS-Untersuchungen der organischen Phasen bestätigen somit eindeutig, dass Cm(III) und Eu(III) als 1:3-Komplexe extrahiert werden. Steigungen größer 3, welche in den Extraktionsuntersuchungen für Am(III) (Kapitel 6.1.2) bestimmt wurden, könnten durch ein zusätzliches Ligandmolekül in der zweiten Koordinationssphäre der 1:3-Komplexe erklärt werden.

6.1.4. Untersuchungen in Abhängigkeit der Ln(III)-Konzentration

Da verschiedene Metallionen in der Feedlösung des EURO-GANEX-Prozesses häufig in der Größenordnung von mehreren g/L vorliegen, müssen Extraktionsprozesse auch unter sogenannten Beladungsbedingungen untersucht werden. Dabei wird bei konstanter Ligand- und Säurekonzentration die Metallionenkonzentration variiert. Anschließend werden Verteilungsverhältnisse und die Konzentrationen des Metallions in der organischen Phase bestimmt. Auf diese Weise soll eine Beladungskapazität identifiziert werden, welche essentiell für die Sicherheitsbewertung eines Extraktionsprozesses ist.

Um die Beladungseigenschaften des TODGA-DIPB-Systems mit Lanthanidionen zu untersuchen, wurde dieses mit La(III) beladen.

Bei 1 mol/L HNO_3 und 0.1 mol/L TODGA in DIPB wurde die $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration in der wässrigen Phase von 0.01 bis 2 mol/L variiert und die La(III)-Konzentration in der organischen Phase bestimmt. Diese ist als Funktion der initialen La(III)-Konzentration zusammen mit den La(III)-Verteilungsverhältnissen in Abbildung 6.9 wiedergegeben.

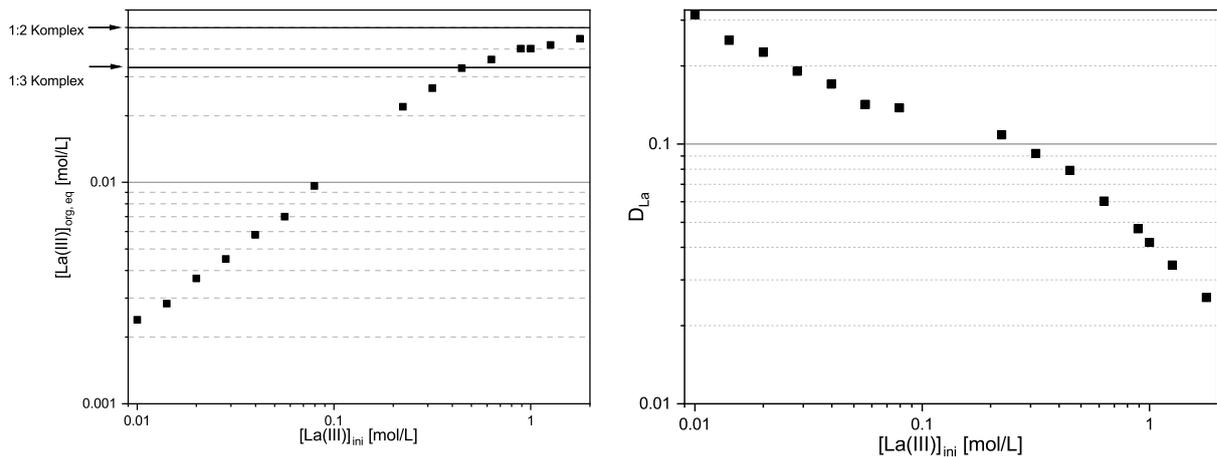


Abbildung 6.9.: Beladungsisotherme (links) und Verteilungsverhältnisse (rechts) für die La(III)-Extraktion aus 1 mol/L HNO₃ mit 0.1 mol/L TODGA in DIPB. A/O = 1; t = 30 min; T = 20°C. Reproduziert nach Ref. [164].

Die La(III)-Konzentration in der organischen Phase steigt linear mit der initialen La(III)-Konzentration bis zu einer initialen La(III)-Konzentration von 0.45 mol/L an. Hier wird eine La(III)-Konzentration von 0.033 mol/L in der organischen Phase bestimmt. Dies entspricht der maximalen La(III)-Konzentration, welche durch die ausschließliche Bildung des 1:3-Komplexes in die organische Phase extrahiert werden kann. Dennoch steigen die La(III)-Konzentrationen in der organischen Phase für höhere initiale La(III)-Konzentrationen weiter an, sodass bei einer initialen La(III)-Konzentration von 1.84 mol/L in der wässrigen Phase 0.045 mol/L La(III) in der organischen Phase nachgewiesen werden. Dies ist nur möglich, wenn in der organischen Phase auch niedrigere Komplexe vorliegen – hier vermutlich der 1:2-Komplex.

Die La(III)-Verteilungsverhältnisse (Abbildung 6.9) nehmen im untersuchten initialen La(III)-Konzentrationsbereich um eine Größenordnung von 0.31 auf 0.026 ab. Dies lässt sich auf die zunehmenden Beladung der organischen Phase zurückführen. Eine dritte Phase wurde bei keiner La(III)-Konzentration beobachtet.

Es wurden weiterhin Proben mit 1.5 mol/L Er(III) in 2 - 5 mol/L HNO₃ mit 0.1 - 0.5 mol/L TODGA in DIPB extrahiert und optisch auf eine dritte Phase untersucht. Er(III) wurde gewählt, da es besser als La(III) extrahiert wird (vgl. Kapitel 6.1.2). Da die Koextraktion der Actiniden und Lanthaniden im EURO-GANEX-Prozess bei höheren HNO₃-Konzentration als 1 mol/L stattfindet, wurden ebenfalls höhere Säurekonzentrationen verwendet. [9,10]

Bei keiner Probe wurde eine dritte Phase beobachtet. Das TODGA/DIPB-System zeichnet sich somit durch hervorragende Beladungseigenschaften für dreiwertige Lanthanide aus.

6.1.5. Spektroskopische Untersuchungen von mit Ln(III) beladenen organischen Extraktionsphasen

Im vorherigen Kapitel konnte durch Extraktionsuntersuchungen in Abhängigkeit der La(III)-Konzentration gezeigt werden, dass bei hohen initialen La(III)-Konzentrationen mehr La(III) in der organischen Phase gefunden wird als durch die ausschließliche Formation von 1:3-Komplexen erklärt werden könnte. Die Vermutung liegt nahe, dass in Anwesenheit hoher Metallionenkonzentrationen auch 1:2-Komplexe in der organischen Phase vorliegen.

Aus der Literatur sind bislang nur die Emissionsspektren der Cm(III)- und Eu(III)-1:1- und 1:3-Komplexe mit TODGA bekannt.^[155] Jede einzelne Spezies zeichnet sich durch seine charakteristischen Emissionsbanden aus. Das Vorhandensein von 1:2-Komplexen in der organischen Phasen würde deshalb zu bislang unbekanntem Emissionsbanden im Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektrum führen. Um das Vorhandensein von 1:2-Komplexen nachzuweisen, wurden deshalb die mit Lanthaniden beladene organische Extraktionsphase mittels TRLFS untersucht.

Es wurden verschiedene wässrige Phasen präpariert, welche jeweils 1.84 mol/L Ln(NO₃) (Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Eu, Er) und 10⁻⁵ mol/L Eu(III) (im Fall von Sm 10⁻⁴ mol/L Eu(III)) in 1 mol/L HNO₃ enthielten. Diese wurden anschließend mit 0.1 mol/L TODGA in DIPB extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Eu(III)-Emission mittels TRLFS gemessen.

Die Verwendung eines weiteren Lanthanids im Überschuss (Ln(III)_{Überschuss} + Eu(III)_{Spike}) erschwert zum Teil die Auswertung der Eu(III)-Fluoreszenzspektren. Dies ist dann der Fall, wenn das Lanthanid, welches im Überschuss verwendet wird, selbst fluoresziert, obwohl es bei der verwendeten Anregungswellenlänge nur einen sehr kleinen Extinktionskoeffizienten aufweist. Aufgrund des Verhältnisses $[\text{Eu(III)}_{\text{Spike}}]:[\text{Ln(III)}_{\text{Überschuss}}] \approx 1:10^{-5}$ sind Extinktionskoeffizienten kleiner 10⁻⁴ mol · L⁻¹ · cm⁻¹ ausreichend. Dies ist der Fall für Nd(III) und Sm(III). Beide Metallionen zeigen eine Fluoreszenzemission, die mit den Eu(III)-Fluoreszenzbanden überlagert. Die Fluoreszenzemissionen von Nd(III) und Sm(III) weisen jedoch sehr kurze Lebensdauern im Vergleich zu Eu(III) auf und können durch Wahl einer geeigneten Verzögerungszeit (Zeit zwischen Anregung und Fluoreszenzdetektion) diskriminiert werden.

Zusätzlich treten Quenchprozesse auf, welche in verdünnten Systemen, nicht beobachtet werden. Normalerweise wird die Fluoreszenzlebensdauer von Eu(III) hauptsächlich durch die Anzahl von Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre bestimmt. Die vierte OH-Oberschwingung ist resonant mit dem angeregten Zustand von Eu(III) und führt zu einer strahlungs-

losen Deaktivierung.^[110] In konzentrierteren System kann jedoch auch ein Energieübertrag über Dipol-Dipol-Kopplung zwischen benachbarten Metallionen stattfinden. Dieser Prozess ist als "Förster resonance energy transfer (FRET)" bekannt. Der Energieübertrag ist dabei invers proportional zum Abstand zwischen Akzeptor und Donor ($k_{ET} \sim r_{AD}^{-6}$). Im Falle der Lanthaniden ist vor allem der Energieübertrag zwischen Eu(III) (Donor) und Nd(III) oder Er(III) (Akzeptoren) aus der Literatur bekannt.^[177–183] Dieser Energieübertrag führt dazu, dass die gemessene Fluoreszenzlebensdauer für Eu(III) kürzer ist als aufgrund der Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre erwartet wird. Dadurch sind etablierte Gleichungen wie Gleichung 2.7^[85] zur Bestimmung der Anzahl an Wassermolekülen nicht mehr gültig.

Abbildung 6.10 zeigt die normierten Eu(III)-Fluoreszenzspektren der mit Lanthaniden beladenen organischen Phasen, welche aus den Übergängen $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$ (oben: $n = 1,2$; unten: $n = 0$) resultieren.

Wenn die organische Phase mit La(III) und Nd(III) beladen ist, wird ein Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ -Emissionsspektrum erhalten, welches Emissionsbanden bei 592.8 nm, 614.1 nm und 618.8 nm aufweist. Diese Banden können dem $[Eu(TODGA)_3]^{3+}$ -Komplex zugeordnet werden (vgl. Kapitel 6.1.3 bzw. siehe Ref.^[98,155]).

Ist die organische Phase jedoch mit Y(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) oder Er(III) beladen, wird eine Bande bei 617.9 nm beobachtet, welche im Fall von Y(III) und Er(III) am stärksten ausgeprägt ist. Diese Emissionsbande kann weder dem 1:1-Komplex (charakteristische Emissionsbande bei 615 nm) noch dem 1:3-Komplex (vgl. La(III)- und Nd(III)-Beladung) zugeordnet werden. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass die beobachtete Bande von dem 1:2-Komplex resultiert, welcher für TODGA oder andere lipophile Diglycolamide bisher weder für Actiniden noch für Lanthaniden beobachtet wurde.

Die Verschiebung der 7F_0 -Bande von Eu(III) (Abbildung 6.10) im Bezug zur 7F_0 -Bande von Eu(III) im entsprechenden Verdünnungsmittel (578.9 nm) ermöglicht die Berechnung der Anzahl der koordinierten Sauerstoffdonoren.^[96] Im Falle der mit La(III) beladenen organischen Phase (Emissionsbande bei 580 nm) werden 8.5 Sauerstoffdonoren ermittelt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Vorliegen des $[Eu(TODGA)_3]^{3+}$ -Komplexes (9 O-Donoren). Für die organischen Phasen, welche mit Gd(III) oder Eu(III) beladen wurden, werden Emissionsbanden bei 579.67 nm und 579.87 nm erhalten, was 6 beziehungsweise 6.7 TODGA-Sauerstoffdonoren entspricht. Dies unterstützt die These, dass in der organischen Phase auch 1:2-Komplexe gebildet werden (6 O-Donoren).

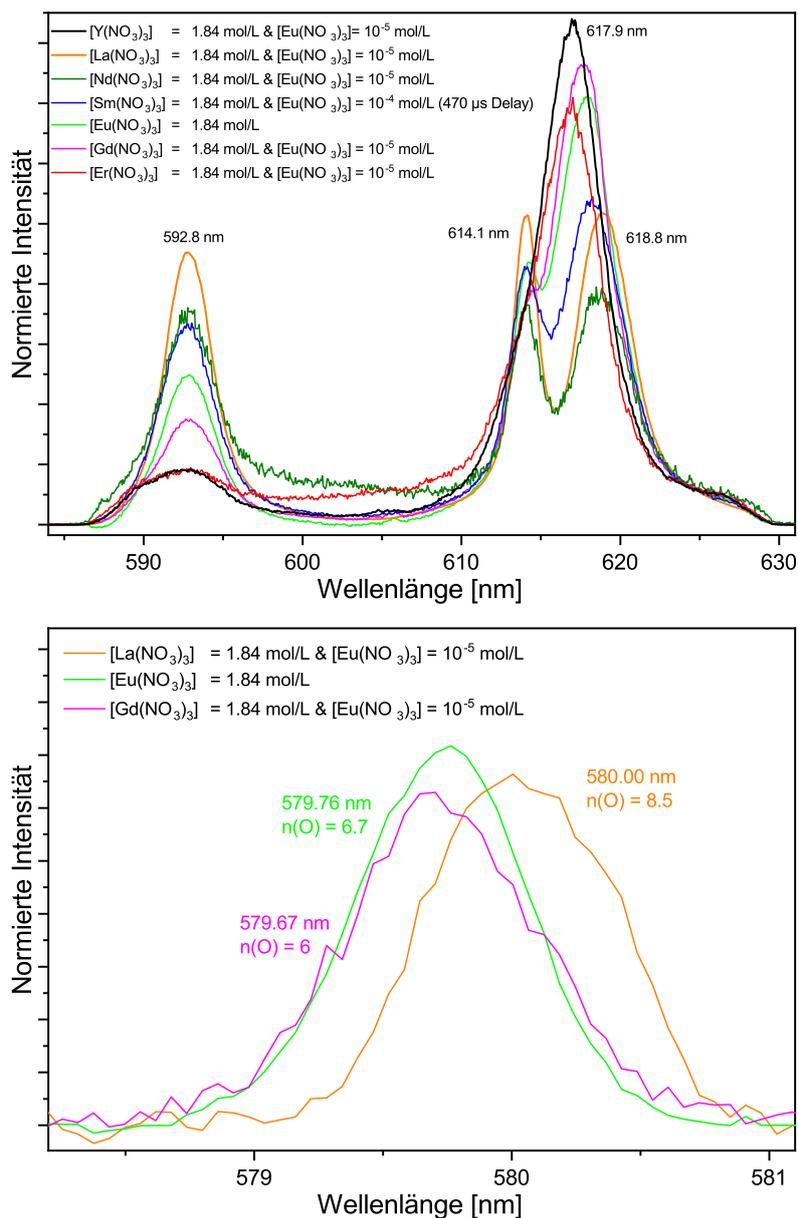


Abbildung 6.10.: Normierte Eu(III)-Emissionsspektren der $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$ -Übergänge (oben: $n = 1, 2$; unten: $n = 0$) für mit Ln(III) (Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Er) beladene organische Phasen nach Extraktion mit TODGA in DIPB. Wässrige Phase: 1.84 mol/L Ln(NO₃)₃ in 1 mol/L HNO₃. Organische Phase: 0.1 mol/L TODGA. A/O = 1; $t = 30$ min; $T = 20$ °C. Reproduziert nach Ref. [164].

Für alle Extraktionsproben wurden auch Fluoreszenzlebensdaueremessungen durchgeführt, um die Eu(III)-Komplexe in der organischen Phase weiter zu charakterisieren. Die Abnahme der logarithmischen Fluoreszenzintensität als Funktion der Verzögerungszeit (Delay) ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Die Lebensdauern sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Im Falle von Nd(III), Gd(III) und Sm(III) wurden bi- oder triexponentielle Anpassungen verwendet, um die Lebensdauern zu bestimmen. $\tau_{1:2}$ bzw. $\tau_{1:3}$ entspricht dabei der Lebensdauer des 1:2- bzw. 1:3-Komplexes.

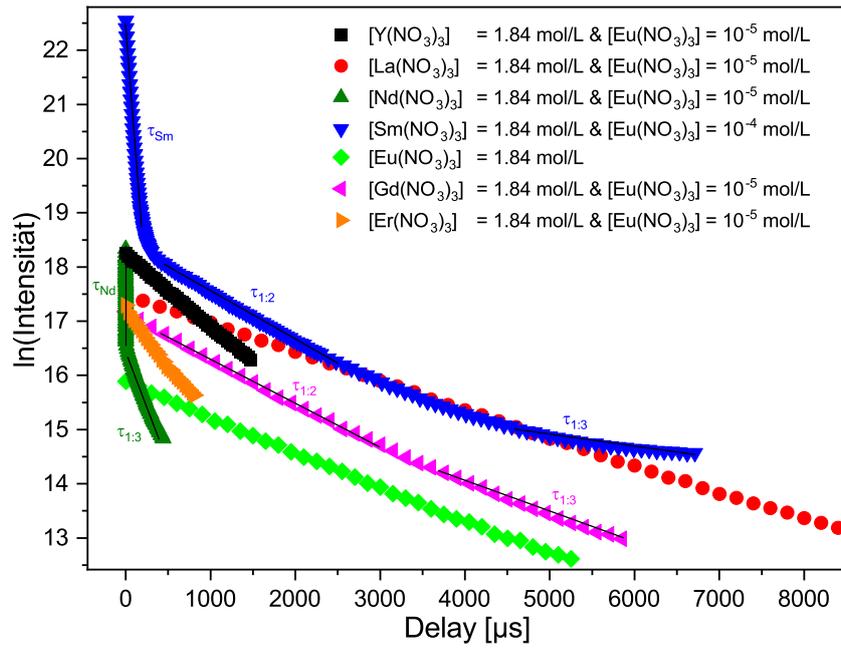


Abbildung 6.11.: Abnahme der Eu(III)-Fluoreszenzintensität für mit Ln(III) (Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Er) beladene organische Phasen nach der Extraktion mit TODGA in DIPB. Wässrige Phase: 1.84 mol/L Ln(NO₃)₃ in 1 mol/L HNO₃. Organische Phase: 0.1 mol/L TODGA. A/O = 1; t = 30 min; T = 20 °C. Reproduziert nach Ref. ^[164].

Tabelle 6.2.: Eu(III)- und Ln(III)-Fluoreszenzlebensdauern für mit Ln(III) beladene organische Phasen nach Extraktion mit TODGA/DIPB und die entsprechende Anzahl an Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre von Eu(III).

Ln(III)	Lebensdauer τ [μ s]	n(H ₂ O)
Y	$\tau_{\text{Eu},1:2} = 758 \pm 25$	0.8
La	$\tau_{\text{Eu},1:3} = 1929 \pm 42$	-0.1
Nd	$\tau_{\text{Nd}} = 1.50 \pm 0.03$	-
	$\tau_{\text{Eu},1:3} = 265 \pm 15$	3.4
Sm	$\tau_{\text{Sm}} = 44 \pm 4$	-
	$\tau_{\text{Eu},1:2} = 1094 \pm 28$	0.3
	$\tau_{\text{Eu},1:3} = 3424 \pm 105$	-0.3
Eu	$\tau_{\text{Eu},1:2} = 1585 \pm 35$	0.1
Gd	$\tau_{\text{Eu},1:2} = 926 \pm 27$	0.5
	$\tau_{\text{Eu},1:3} = 1929 \pm 41$	-0.1
Er	$\tau_{\text{Eu},1:2} = 446 \pm 20$	1.7

Da sowohl Nd(III) als auch Sm(III) bei der verwendeten Anregungswellenlänge ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) angeregt werden, können auch für diese Metallionen Lebensdauern bestimmt werden. Mit $\tau_{\text{Nd}} = 1.5 \mu\text{s}$ liegt die Lebensdauer in dem Bereich, welcher in der Literatur für Nd(III)^[184,185] ($0.032 \mu\text{s} < \tau_{\text{Nd}} < 2 \mu\text{s}$) beschrieben wurde. Die Sm(III)-Lebensdauer beträgt $\tau_{\text{Sm}} = 44 \mu\text{s}$. Diese ist deutlich länger als alle in der Literatur erwähnten ($2.7 \mu\text{s} < \tau_{\text{Sm}} < 22 \mu\text{s}$)^[184].

Die Eu(III)-Lebensdauern in der Mehrzahl der Beladungsproben korrelieren mit der Abwesenheit von Wasser in der ersten Koordinationssphäre entsprechend Gleichung 2.7. Abweichungen werden für die Proben gefunden, welche mit Y(III) ($\approx 1 \text{ H}_2\text{O}$), Nd(III) ($\approx 3 \text{ H}_2\text{O}$), Gd(III) ($\approx 0 - 1 \text{ H}_2\text{O}$) und Er(III) ($\approx 2 \text{ H}_2\text{O}$) beladen wurden. Die sehr viel kürzeren Eu(III)-Lebensdauern in den Nd(III)- und Er(III)-Proben sind durch einen FRET zu erklären.

Die Eu(III)-Fluoreszenzspektren (Abbildung 6.10) zeigen, dass im Fall von Y(III), Er(III) und Gd(III) hauptsächlich der 1:2-Eu(III)-TODGA-Komplex vorliegt.

In dem 1:2-Komplex werden sechs Koordinationsstellen durch zwei dreizählige TODGA-Liganden besetzt. Eu(III), welches in Lösung neunfach koordiniert ist, besitzt somit noch drei freie Koordinationsstellen. Diese können entsprechenden den Lebensdauermessungen ausschließlich mit Nitrat oder einem Molekül Wasser besetzt sein.

Somit ergeben sich vier verschiedene Stöchiometrien für den 1:2-Komplex in Abhängigkeit der Zähigkeit κ des Nitrations:

1. $[\text{Eu}(\text{TODGA})_2(\kappa^2\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$
2. $[\text{Eu}(\text{TODGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$
3. $[\text{Eu}(\text{TODGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\kappa^2\text{-NO}_3)]^+$
4. $[\text{Eu}(\text{TODGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)_3]$

Anhand der vorliegenden Daten kann jedoch keine genauere Aussage über die Stöchiometrie des 1:2-Komplexes getroffen werden. Ebenfalls kann das Vorliegen einer Mischung verschiedener Komplexe in Lösung nicht ausgeschlossen werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich der 1:2- und der 1:3-Komplex anhand ihrer Fluoreszenzspektren eindeutig unterscheiden lassen.

Aus den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen von Eu(III) in mit Ln(III) beladenen Extraktionsphasen lassen sich drei Gruppen ableiten:

1. Gruppe: Y(III) und Er(III): Ausschließlich 1:2-Komplex.
2. Gruppe: La(III) und Nd(III): Ausschließlich 1:3-Komplex.
3. Gruppe: Sm(III), Eu(III), Gd(III): Mischung aus 1:2- und 1:3-Komplex.

Eine Erklärung für die Bildung von 1:2-Komplexen lässt sich aus Abbildung 6.5 ableiten: Diese werden nur gebildet, wenn das Lanthanid, welches im Überschuss verwendet wird, besser oder ähnlich gut wie Eu(III) extrahiert wird. Im Falle von La(III) und Nd(III) verdrängt Eu(III)_{Spike} La(III) bzw. Nd(III) dagegen aufgrund seiner höheren Verteilungsverhältnisse, wodurch ausschließlich 1:3-Komplexe gebildet werden.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Bildung von 1:2-Komplexen nur in aromatischen Verdünnungsmitteln auftritt oder ob dies auch in anderen Verdünnungsmitteln der Fall ist. Dazu wurden analoge Untersuchungen in 0.1 mol/L TODGA in TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol durchgeführt. In Abbildung 6.12 sind die Eu(III)-Fluoreszenzspektren der mit Ln(III) beladenen organischen Phasen für TPH/1-Oktanol (durchgängige Linien) und DIPB (gestrichelte Linien) verglichen. Hierbei werden keine signifikanten Unterschiede beobachtet. Dies bestätigt, dass bei hoher Beladung 1:2-Komplexe auch in aliphatischen Verdünnungsmitteln vorliegen.

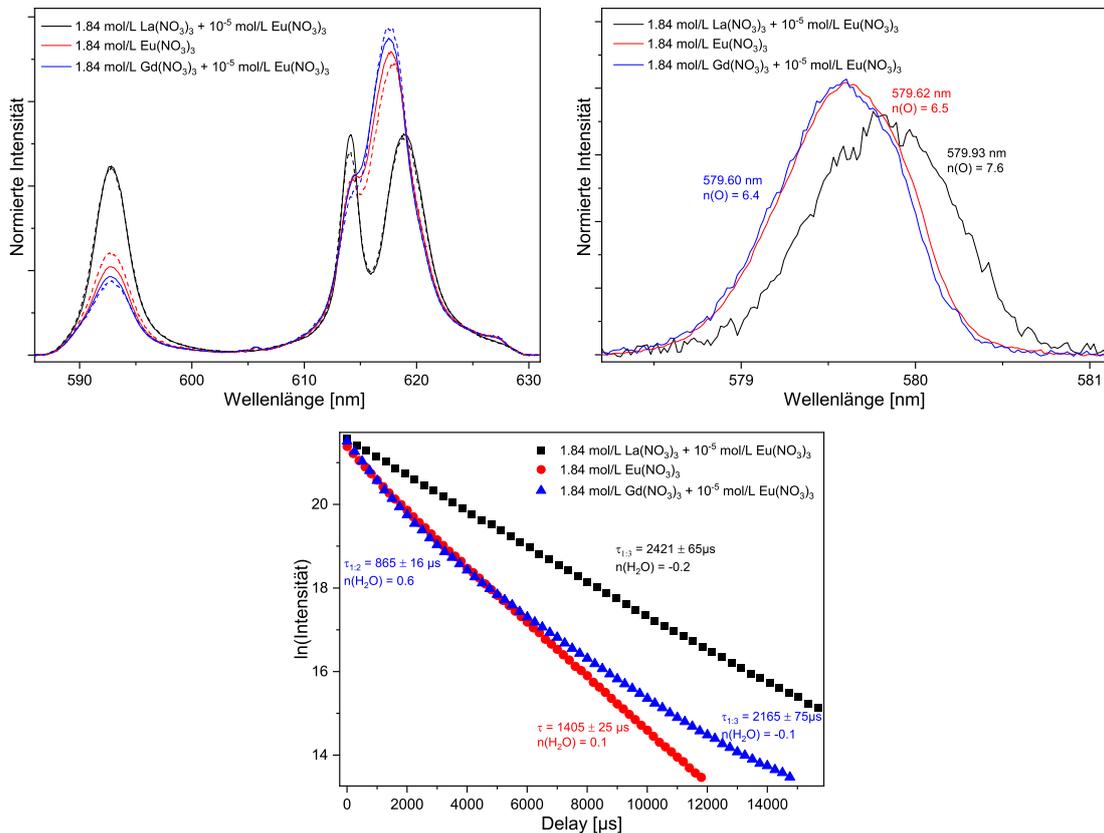


Abbildung 6.12.: Links: Normierte Eu(III)-Emissionsspektren des $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ -Übergangs für mit Ln(III) (La, Eu, Gd) beladene organische Phasen nach Extraktion mit TODGA in DIPB (gestrichelte Linien) oder TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol (durchgängige Linien). Rechts: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang; TODGA in TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol. Unten: Abnahme der Eu(III)-Fluoreszenzintensität. Wässrige Phase: 1.84 mol/L Ln(NO₃)₃ in 1 mol/L HNO₃. Organische Phase: 0.1 mol/L TODGA. A/O = 1; t = 30 min; T = 20 °C. Reproduziert nach Ref. [164]

Die vorliegenden Ergebnisse repräsentieren somit den ersten spektroskopischen Nachweis für die Existenz des Eu(III)-TODGA-1:2-Komplexes in mit Lanthaniden beladenen organischen Phasen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen der Extraktionsuntersuchungen in Abhängigkeit der Lanthankonzentration (vgl. Kapitel 6.1.4). Die Bildung von 1:2-Komplexen muss somit bei zukünftigen Diskussionen über Extraktionsdaten und bei der Entwicklung von Fließschemata berücksichtigt werden.

6.1.6. Extraktion von Sr(II)

Die Feedlösung des EURO-GANEX-Prozesses enthält neben den Lanthaniden und Actiniden (außer Uran) auch eine große Menge an Spaltprodukten (zum Beispiel Sr und Cs) und Korrosionsprodukten.^[10]

Sr(II) zählt neben Molybdän, Zirkonium und Ruthenium zu den problematischen Metallionen im EURO-GANEX-Prozess.^[9,10] Wie in Kapitel 2.1.4 erläutert, akkumuliert Sr(II) in den Extraktions- und Scrubbingsstufen. Dies kann zu einer Beladung der organischen Phasen mit Sr(II) führen, wodurch die Verteilungsverhältnisse der zu extrahierenden Metallionen stark beeinflusst werden können, so dass zum Beispiel die Actiniden nicht mehr in die Produktlösung, sondern teilweise in das Raffinat gelangen.^[10]

Um festzustellen, ob Sr(II) im TODGA/DIPB-System ein analoges Verhalten zeigt, wurde die Sr(II)-Extraktion als Funktion der HNO₃- und TODGA-Konzentration untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

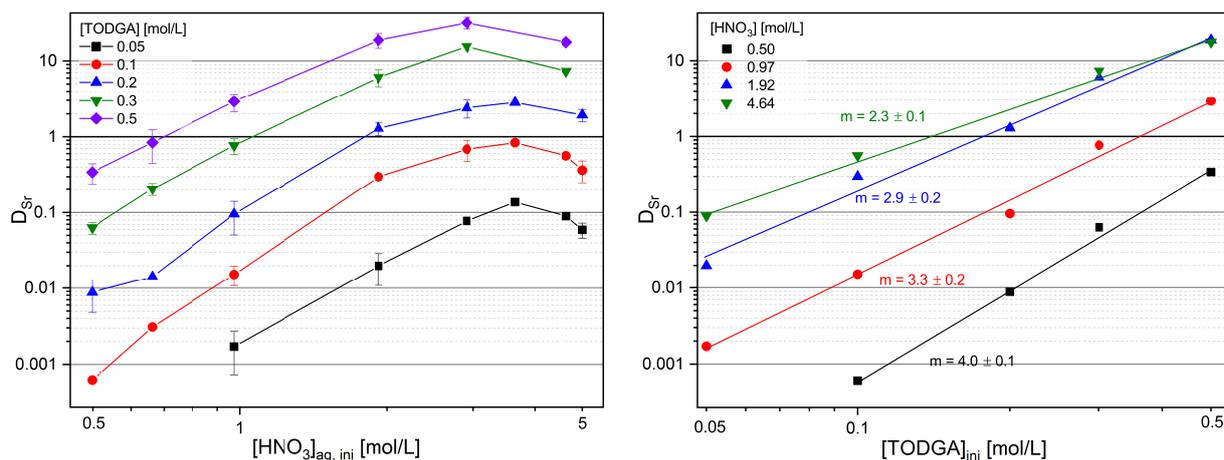


Abbildung 6.13.: Sr(II)-Verteilungsverhältnisse für die Extraktion mit TODGA in DIPB als Funktion der HNO₃- (links) und der TODGA-Konzentration (rechts). $[HNO_3] = 0.5 - 5$ mol/L; $[TODGA] = 0.05 - 0.5$ mol/L; $[Sr(II)] = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/L; A/O = 1; t = 30 min; T = 20°C.

Um Sr(II) mit TODGA in DIPB zu extrahieren ($D_{\text{Sr(II)}} > 1$), werden Konzentrationen von 0.2 mol/L TODGA und 1.9 mol/L HNO_3 benötigt. Ein maximales Verteilungsverhältnis $D_{\text{Sr(II)}} = 2.8$ wird bei 3.7 mol/L HNO_3 beobachtet. Bei einer TODGA-Konzentration von 0.5 mol/L ist bereits eine HNO_3 -Konzentration von 0.7 mol/L für eine Extraktion von Sr(II) ausreichend, und bei 2.9 mol/L HNO_3 wird ein maximales Verteilungsverhältnis von $D_{\text{Sr(II)}} = 32$ bestimmt. Für sehr hohe HNO_3 -Konzentrationen nehmen die Verteilungsverhältnisse für alle TODGA-Konzentrationen wieder ab. Dies lässt sich auf die Extraktion von HNO_3 (vgl. Abbildung 6.2) zurückführen, wodurch die freie Ligandkonzentration sinkt. Ein analoger Verlauf der Sr(II)-Verteilungsverhältnisse wurde für TODGA gelöst in TPH + 5 Vol.% Oktanol beobachtet.^[186]

Aus der Auftragung der Sr(II)-Verteilungsverhältnisse gegen die TODGA-Konzentration kann die Stöchiometrie der extrahierten Komplexe ermittelt werden. Dabei wird folgendes Komplexierungsmodell (Gleichung 6.4) angenommen:



In Analogie zur Extraktion von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden werden je nach Säurekonzentration Steigungen zwischen 2.3 und 4.0 ermittelt, was auf die Bildung von 1:4-, 1:3- und 1:2-Sr(II)-TODGA-Komplexen hindeutet. Dabei nimmt die Steigung mit zunehmender HNO_3 -Konzentration ab.

Tabelle 6.3 gibt einen Überblick über die Verteilungsverhältnisse von Sr(II) und Am(III) sowie deren Trennfaktoren $\text{SF}_{\text{Am/Sr}}$ in verschiedenen Verdünnungsmitteln.

Tabelle 6.3.: Vergleich der Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Sr(II) sowie der Trennfaktoren $\text{SF}_{\text{Am/Sr}}$ für die Extraktion mit TODGA in verschiedenen Verdünnungsmitteln. $[\text{HNO}_3] \approx 3 \text{ mol/L}$.

Organische Phase	D_{Sr}	D_{Am}	$\text{SF}_{\text{Am/Sr}}$
0.2 mol/L TODGA in DIPB	2.4	≈ 580	240
0.2 mol/L TODGA + 5 Vol.% 1-Oktanol in TPH	6.5 ^[186]	≈ 22000 ^[43]	3000
0.2 mol/L TODGA + 0.5 mol/L DMDOHEMA in Exxsol D80	2 ^[9]	≈ 7000 ^[187]	3500

Aus Abbildung 6.6 und 6.13 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Ligandkonzentration sowohl die Verteilungsverhältnisse von Sr(II) als auch von Am(III) im TODGA/DIPB-System steigen. Im Vergleich zu dem System mit TODGA/TPH wird bei gleicher Ligandkonzentration Sr(II) im TODGA/DIPB-System um einen Faktor drei schlechter extrahiert, während Am(III) um circa 1.5 Größenordnungen schlechter extrahiert wird. Dies führt zu großen Unterschieden in den $SF_{Am/Sr}$ ($SF_{Am/Sr,DIPB} = 240$; $SF_{Am/Sr,TPH} = 3000$). Der größte Trennfaktor $SF_{Am/Sr} = 3500$ wird für das TODGA/DMDOHEMA/Exxsol D80-System (herkömmliches EURO-GANEX-System) gefunden.

Es konnte somit gezeigt werden, dass Sr(II) durch TODGA in DIPB unter Extraktionsbedingungen (5 mol/L HNO_3) extrahiert wird. Dagegen sind die Verteilungsverhältnisse bei HNO_3 -Konzentrationen von 0.5 - 0.7 mol/L (Scrubbingbedingungen) für alle untersuchten TODGA-Konzentrationen kleiner eins, woraus geschlossen werden kann, dass Sr(II) unter Scrubbingbedingungen rückextrahiert wird. Demnach würde es in Extraktionsprozessen mit TODGA/DIPB ebenfalls zu einer Akkumulation von Sr(II) in den Extraktions- bzw. Scrubbingstufen kommen.

6.1.7. Untersuchungen in Abhängigkeit der Sr(II)-Konzentration

Da Strontium zu den Spaltprodukten gehört, welche in abgebrannten Kernbrennstoffen in großen Mengen enthalten sind^[32] (siehe Abbildung 2.1), wurde die Sr(II)-Beladung in 0.1 mol/L TODGA in DIPB untersucht. Um die Daten vergleichen zu können, wurden dieselben Untersuchungen mit 0.1 mol/L TODGA in TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol durchgeführt. Alle Proben enthielten außerdem ^{241}Am und ^{154}Eu , um den Einfluss der Sr(II)-Beladung auf die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) zu untersuchen.

Die Sr(II)-Beladungsisothermen sowie die Sr(II)-, Am(III)- und Eu(III)-Verteilungsverhältnisse als Funktion der initialen Sr(II)-Konzentration sind in Abbildung 6.14 dargestellt.

Mit zunehmender initialer Sr(II)-Konzentration steigt in beiden Systemen die organische Sr(II)-Konzentration an. Bei einer Sr(II)-Konzentration von 10^{-3} mol/L in der wässrigen Phase werden $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/L (TPH) bzw. $2.2 \cdot 10^{-5}$ mol/L (DIPB) Sr(II) in den organischen Phasen nachgewiesen. Bei $[Sr(II)]_{aq,ini} = 1$ mol/L befinden sich in beiden Systemen ungefähr 0.02 mol/L Sr(II) in der organischen Phase. Die organische Sr(II)-Konzentration im TODGA/TPH-Systems ist um einen Faktor 1.1 - 8.2 größer als im TODGA/DIPB-Systems.

Aus den Sr(II)-Verteilungsverhältnissen in Abbildung 6.14 ist ersichtlich, dass D_{Sr} im TODGA/TPH-System für initiale Sr(II)-Konzentrationen größer 0.02 mol/L abnimmt. Dies deutet den Beginn der Beladung der organischen Phase an. Die Verteilungsverhältnisse für das TODGA/DIPB-System hingegen sind annähernd konstant, obwohl auch hier aufgrund der ein-

gesetzten Extraktionsmittelkonzentration eine Beladung zu erwarten ist. Im Falle des TODGA/DIPB-Systems wird die Abnahme der Verteilungsverhältnisse jedoch durch die zunehmende Nitratkonzentration durch $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und die höhere freie TODGA-Konzentration kompensiert. Die freie TODGA-Konzentration ist im TODGA/DIPB-System höher, da es weniger HNO_3 (vgl. Kapitel 6.1.1) und weniger Sr(II) als das TODGA/TPH-System extrahiert. Trotz der hohen Sr(II)-Konzentrationen wurde weder im TODGA/DIPB- noch im TODGA/TPH-System eine dritte Phase oder ein Niederschlag beobachtet.

Die Am(III)- und Eu(III)-Verteilungsverhältnisse sind für $[\text{Sr}]_{\text{aq,ini}} < 0.02 \text{ mol/L}$ in beiden Systemen konstant. Für höhere initiale Sr(II)-Konzentrationen nehmen die Verteilungsverhältnisse im TODGA/TPH-System aufgrund der beginnenden Beladung der organischen Phase ab. Im TODGA/DIPB-System hingegen steigen die Verteilungsverhältnisse leicht. Dies ist erneut auf die höhere Konzentration von Nitrat durch $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und die höhere freie TODGA-Konzentration zurückzuführen.

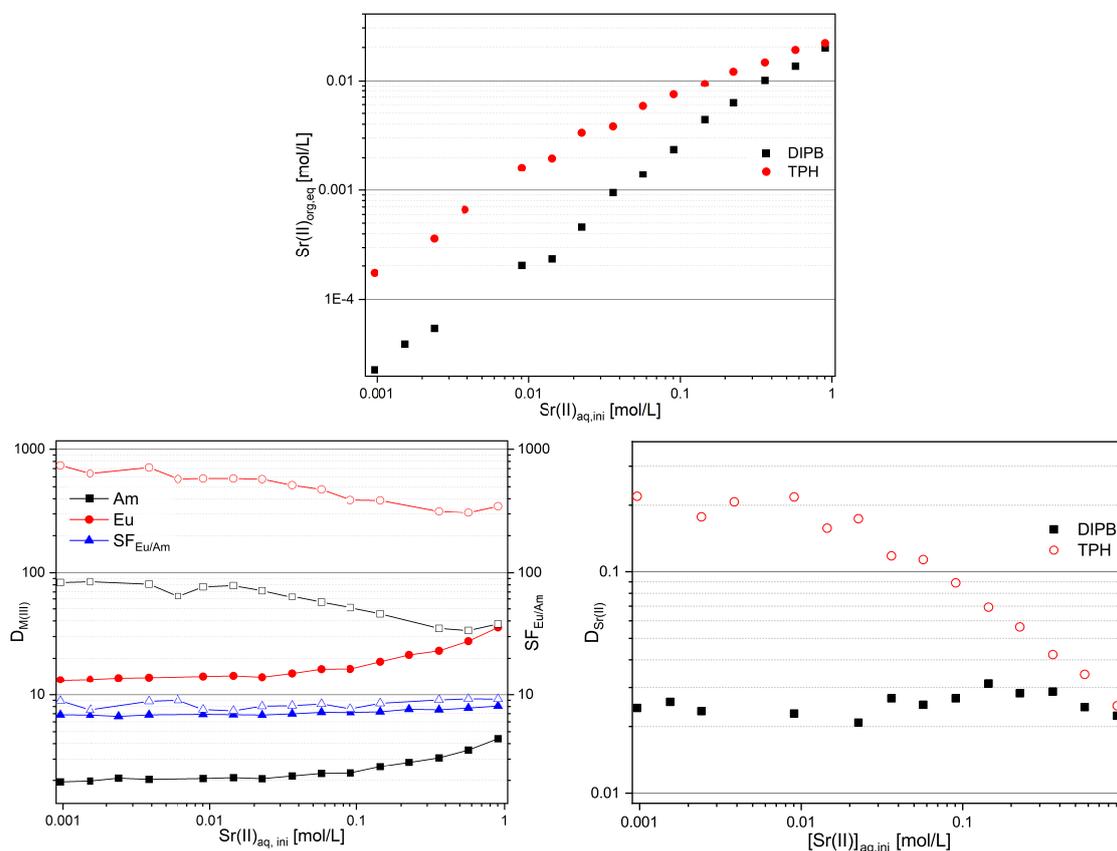


Abbildung 6.14.: Sr(II)-Beladungsisothermen (oben) und Verteilungsverhältnisse (links unten: Am(III), Eu(III); rechts unten: Sr(II)) für die Extraktion mit TODGA in DIPB (geschlossene Symbole) oder TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol (offene Symbole) als Funktion der initialen Sr(II)-Konzentration. Organische Phase: 0.1 mol/L TODGA in DIPB oder TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol. Wässrige Phase: $0.001 - 1 \text{ mol/L}$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und je 1 kBq $^{241}\text{Am}(\text{III})$ und $^{154}\text{Eu}(\text{III})$ in 1 mol/L HNO_3 . $A/O = 1$; $t = 30 \text{ min}$; $T = 20^\circ\text{C}$.

6.1.8. Fazit

In diesem Teil der Arbeit wurde die Extraktion von HNO_3 , dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden sowie Strontium mit TODGA in den aromatischen Verdünnungsmitteln DIPB und tBuB untersucht. Dabei wurden die Parameter Säure-, Ligand- und Metallionenkonzentration, Kontaktzeit und Temperatur systematisch variiert. Die Ergebnisse wurden mit einem Referenzsystem (TODGA in TPH + 5% 1-Oktanol) verglichen.

Zuerst wurde die HNO_3 -Extraktion untersucht. Unter extraktionsrelevanten Bedingungen ($[\text{HNO}_3] = 4 - 5 \text{ mol/L}$; $[\text{TODGA}] = 0.5 \text{ mol/L}$) werden $0.5 - 0.7 \text{ mol/L HNO}_3$ in die organische Phase extrahiert. Dies entspricht ungefähr der Hälfte an HNO_3 , welche durch das TODGA/TPH-Referenzsystem bei gleichen Bedingungen extrahiert wird. Zusätzlich wurde die HNO_3 -Extraktion modelliert. Eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten konnte dabei durch die Verwendung der Addukte $(\text{TODGA}) \cdot (\text{HNO}_3)_n$ ($n = 1-2$) erzielt werden.

Die Extraktion von Sr(II), dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden wurde in Abhängigkeit der Säure- und Ligandkonzentration untersucht. Im Falle der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden wurden ebenfalls Verteilungsverhältnisse in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Die ermittelten Verteilungsverhältnisse aller untersuchter Metallionen nehmen mit steigender Säure- und Ligandkonzentration zu. Eine Temperaturerhöhung führt im Falle der Actiniden und Lanthaniden zu einer Abnahme der Verteilungsverhältnisse, woraus auf eine exotherme Bildungsreaktion der extrahierten Spezies geschlossen werden kann. Mittels Steigungsanalysen und TRLFS-Messungen in der organischen Phase nach der Extraktion von Cm(III) und Eu(III) konnten die extrahierten Spezies als 1:3-TODGA-Komplexe identifiziert werden.

Die Verteilungsverhältnisse in den untersuchten aromatischen Systemen unterscheiden sich untereinander kaum. Im Vergleich zum TPH-Referenzsystem sind diese jedoch im Falle der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden 1 - 1.5 Größenordnungen und im Falle von Sr(II) um einen Faktor 1.2 - 3.3 kleiner. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit anderen Studien, in welchen ebenfalls aromatische Verdünnungsmittel verwendet wurden, um niedrigere Verteilungsverhältnisse zu erzielen.^[158–160] Eine mögliche Erklärung für die niedrigeren Verteilungsverhältnisse könnte die schlechtere Löslichkeit der extrahierten Komplexe in den aromatischen Verdünnungsmitteln sein.

Die niedrigeren Verteilungsverhältnisse in den aromatischen Verdünnungsmitteln ermöglichen im Gegensatz zum TODGA/TPH-Referenzsystem oder dem EURO-GANEX-System (TODGA/DMDOHEMA/Exxsol D80) die Verwendung von höheren Ligandkonzentrationen bei gleicher Säurekonzentration zur Extraktion von Metallionen. Im TODGA/TPH- und EURO-GANEX-System würde die höhere Ligandkonzentration zu einer Koextraktion von un-

erwünschten Spaltprodukten führen. Im Falle der aromatischen Verdünnungsmittel wird stattdessen die Beladungskapazität der organischen Phase erhöht, weshalb auf die Verwendung eines Modifiers verzichtet werden kann.

Außerdem konnten im Rahmen der Untersuchungen hohe Beladungskapazitäten des TODGA/DIPB-Systems für verschiedene Lanthanide und Sr(II) bereits bei niedrigen Ligandkonzentrationen (0.1 mol/L TODGA) aufgezeigt werden. Hierbei konnten La(III), Er(III) sowie Sr(II) aus wässrigen Phasen, welche initial bis zu 2 mol/L La(III) und Er(III) sowie 1 mol/L Sr(II) enthielten, ohne Bildung einer dritten Phase oder eines Niederschlags extrahiert werden. Im Falle von Lanthan wurden in der organischen Phase höhere Lanthankonzentrationen gefunden, als durch ausschließliche Extraktion von 1:3-Komplexen möglich ist. Dies impliziert, dass zusätzlich 1:2-Komplexe an der Extraktion beteiligt sind. Um diese 1:2-Komplexe spektroskopisch nachzuweisen, wurden Eu(III)-Speziationsuntersuchungen mittels TRLFS an mit Lanthaniden beladenen organischen Phasen durchgeführt. Der 1:2-Eu(III)-TODGA-Komplex war bislang unbekannt. Im Zuge der Untersuchungen konnte dieser erstmalig in den beladenen organischen Phasen nachgewiesen werden. Dieser wird jedoch nur gebildet, wenn das Lanthanid, welches im Überschuss verwendet wird, besser oder ähnlich gut wie Eu(III) extrahiert wird.

Im Zuge der Untersuchungen konnte nicht nur der bislang unbekanntes Eu(III)-TODGA-1:2-Komplex nachgewiesen werden, sondern auch gute Extraktionseigenschaften und hohe Beladungskapazitäten für das TODGA/DIPB-System aufgezeigt werden. Diese machen das TODGA/DIPB-System zu einer vielversprechenden Optimierungsvariante für den EURO-GANEX-Prozess.

6.2. cis- und trans-mTDDGA in Exxsol D80 und alkoholischen Lösungen

Im Rahmen einer weiteren Strategie soll das Extraktionsmittel mTDDGA (Abbildung 6.15) zur Optimierung der organischen Phasen des EURO-GANEX-Prozesses als Alternative zu TODGA getestet werden. Dieses ist ebenfalls ein Diglycolamid, jedoch wurden die Seitenketten von C₈ auf C₁₀ verlängert, wodurch die Beladungskapazität für Metallionen verbessert wird.^[21,188] Außerdem wurden an den Methylenheiten zwischen Ethersauerstoff und Carbonylgruppe jeweils eine Methylgruppe eingeführt. Dies führt zu einer Verringerung der Verteilungsverhältnisse aller Metallionen.^[21,155,161,162] Dadurch kann die Konzentration des Extraktionsmittels erhöht werden, ohne dass unerwünschte Spaltprodukte wie zum Beispiel Mo oder Zr koextrahiert werden. Die Erhöhung der Konzentration des Extraktionsmittels ist notwendig, um die Beladungskapazität der organischen Phase für Plutonium zu erhöhen.^[21]

Durch die Einführung der Methylgruppen entstehen zwei Stereozentren und es ergeben sich zwei Diastereomere: das R,R-Isomer, im Folgenden als trans-mTDDGA, und das S,R-Isomer, im Folgenden als cis-mTDDGA, bezeichnet. Beide Diastereomere wurden bereits in Extraktionsuntersuchungen (allerdings mit C₈- statt C₁₀-Alkylketten) getestet. Hierbei wurde festgestellt, dass das cis-Isomer Metallionen wesentlich besser extrahiert als das trans-Isomer.^[161] Ziel dieser Doktorarbeit ist es, die Speziation von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA mittels TRLFS zu untersuchen, um eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Diastereomere in den Extraktionsuntersuchungen zu finden.

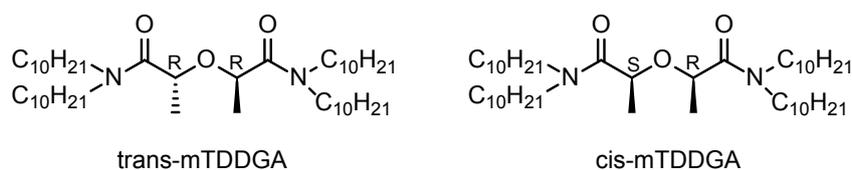


Abbildung 6.15.: Strukturformeln von trans- und cis-mTDDGA.

6.2.1. Komplexierung von Cm(III) mit cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O

Zunächst wurde die Komplexierung von Cm(III) mit cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ untersucht. Dazu wurde Cm(III) in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ gelöst und anschließend die cis-mTDDGA-Konzentration kontinuierlich erhöht. Zwischen den einzelnen Konzentrationsschritten lag die Wartezeit bei 20 min, damit sich das chemische Gleichgewicht einstellen konnte. Diese Zeit wurde in Vorversuchen (siehe Abbildung A.7, Anhang) bestimmt.

Cm(III)-Fluoreszenzspektren

Abbildung 6.16 zeigt die Cm(III)-Fluoreszenzspektren, die durch den Übergang ⁶D_{7/2} → ⁸S_{7/2} entstehen, in Abhängigkeit der cis-mTDDGA-Konzentration.

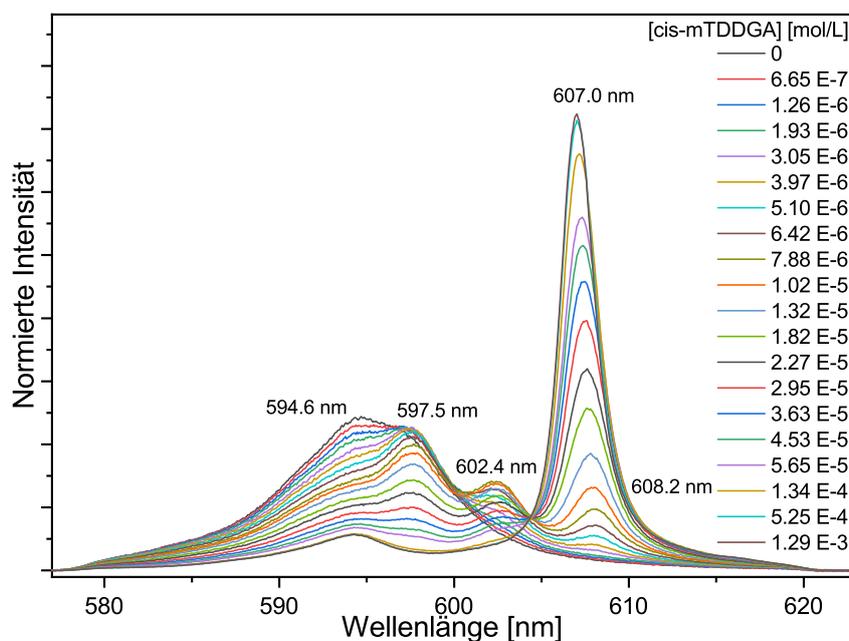


Abbildung 6.16.: Normierte Cm(III)-Emissionsspektren in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ als Funktion der cis-mTDDGA-Konzentration. [Cm(III)]_{ini} = 10⁻⁷ mol/L.

In Abwesenheit von cis-mTDDGA wird das Lösungsmittelspektrum von Cm(III) in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ erhalten. Es weist zwei Emissionsbanden bei 594.6 nm und 597.5 nm auf. Die bathochrome Verschiebung der Emissionsbanden im Vergleich zum Cm-Aquoion wird durch einen Austausch von Wasser- durch Isopropanolmoleküle in der ersten Koordinationssphäre verursacht. Die Lebensdauer beträgt $\tau = 68 \pm 6 \mu\text{s}$ (siehe Abbildung A.8, Anhang).

Die Zugabe von cis-mTDDGA führt zu einer bathochromen Verschiebung der Cm(III)-Fluoreszenzmission. Dies kann auf die starke Aufspaltung des ${}^6D'_{7/2}$ -Terms durch die Komplexbildung von Cm(III) mit cis-mTDDGA zurückgeführt werden. Es werden neue Emissionsbanden bei 597.5 nm, 602.4 nm und 608.2 nm beobachtet. Die Emissionsbande bei 608.2 nm erfährt in Abhängigkeit der Ligandkonzentration eine hypsochrome Verschiebung von 1.2 nm. Für cis-mTDDGA-Konzentrationen größer $5.35 \cdot 10^{-4}$ mol/L werden keine weiteren Änderungen des Cm(III)-Fluoreszenzsignals beobachtet. Das Spektrum weist eine sehr schmale Emissionsbande bei 607.0 nm mit einer heißen Bande bei 594.2 nm auf. Aufgrund der Ähnlichkeit mit dem Emissionsspektrum von $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3]^{3+}$ in alkoholischer Lösung wird es dem $[\text{Cm}(\text{cis-mTDDGA})_3]^{3+}$ -Komplex zugeordnet.^[155] Die geringe konzentrationsabhängige hypsochrome Verschiebung der Cm(III)-Emissionsbande wird durch Änderungen in der zweiten Koordinationssphäre begründet. Die Emissionsbanden bei 597.5 nm und 602.4 nm lassen sich ebenfalls durch den Vergleich mit den $[\text{Cm}(\text{Me}_2\text{-TEDGA})_n]^{3+}$ -Komplexen ($n = 1, 2$) aufgrund ihrer Lage und Form dem 1:1- bzw. 1:2-Cm(III)-cis-mTDDGA-Komplex zuordnen.^[189]

Fluoreszenzintensitätsfaktoren

Zur Bestimmung der Flächenanteile x_i der einzelnen Spezies wurde eine Peakentfaltung der Emissionsspektren durchgeführt. Die mittels Peakentfaltung bestimmten Flächenanteile x_i stimmen jedoch nicht immer direkt mit den Molenbrüchen der einzelnen Spezies χ_i überein. Um die relativen Flächenanteile in den Spektren x_i in Molenbrüche χ_i der gebildeten Spezies umzurechnen, müssen die FI-Faktoren bestimmt werden.

Der FI-Faktor einer Komplexspezies (FI_i) gibt das Verhältnis der Intensitäten einer Komplexspezies I_i zu einer Referenzspezies I_{ref} wieder (siehe Gleichung 6.5) Als Referenzspezies dient der Solvenskomplex, dessen FI-Faktor als $\text{FI}_{\text{ref}} = 1$ definiert wird.

$$\text{FI}_i = \frac{I_i}{I_{\text{ref}}} \quad (6.5)$$

Die Gesamtfluoreszenzintensität I_{ges} wird durch Gleichung 6.6 beschrieben, wobei FI_i dem FI-Faktor der Komplexspezies und χ_i dem Molenbruch dieser Spezies entspricht.

$$I_{\text{ges}} = \sum_{i=0}^n \text{FI}_i \cdot \chi_i \quad (6.6)$$

Um die tatsächliche Konzentration c_i einer Spezies zu bestimmen, wird der Quotient aus dem Flächenanteil x_i und dem FI-Faktor FI_i berechnet. Dieser wird anschließend durch die Summe der Flächenanteile aller im System vorhandenen Spezies, welche ebenfalls durch ihren FI-Faktor korrigiert wurden, dividiert und mit der Gesamtkonzentration des Metallions c_0 multipliziert (vgl. Gleichung 6.7).

$$c_i = \frac{\frac{x_i}{FI_i}}{\sum_i^n \frac{x_i}{FI_i}} \cdot c_0 \quad (6.7)$$

Das Verhältnis der tatsächlichen Konzentration einer Spezies c_i zur Gesamtkonzentration des Metallions c_0 ergibt dann den Molenbruch χ_i der Spezies (vgl. Gleichung 6.8).

$$\chi_i = \frac{c_i}{c_0} \quad (6.8)$$

Abbildung 6.17 zeigt den Verlauf der relativen Fluoreszenzintensität bei Komplexierung von Cm(III) mit cis-mTDDGA in Abhängigkeit der Ligandkonzentration. Diese steigt mit zunehmender Ligandkonzentration um den Faktor 7 an. Die Anpassung der relativen Fluoreszenzintensität wurde nach Gleichung 6.6 vorgenommen. Hierbei wurden für die $[Cm(cis\text{-}mTDDGA)_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1-3$) folgende FI-Faktoren bestimmt: $FI_1 = 1.5$, $FI_2 = 1.0$ und $FI_3 = 7.2$. Die relativen Flächeninhalte (x_i) wurden mit diesen FI-Faktoren nach Gleichung 6.7 und 6.8 in Molenbrüche (χ_i) umgerechnet.

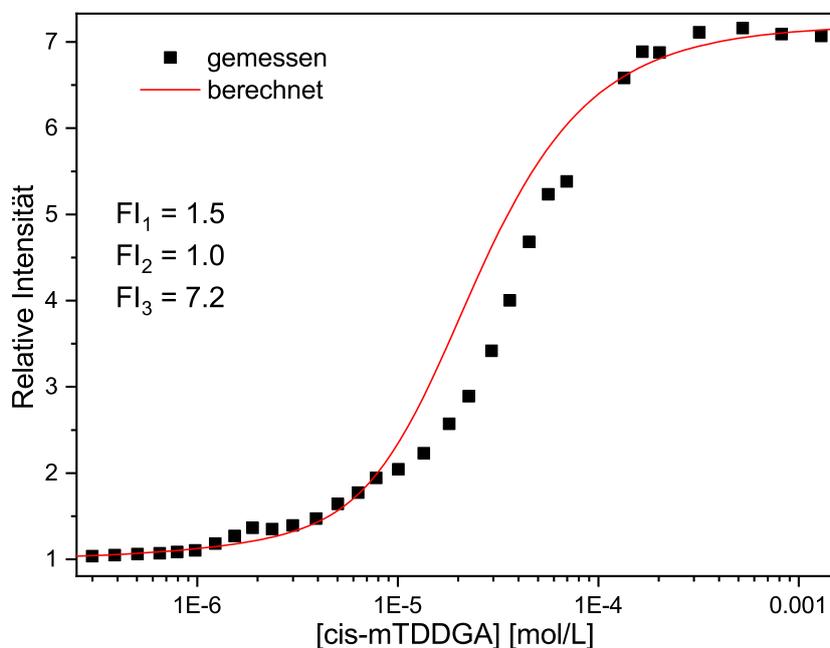


Abbildung 6.17.: Entwicklung der relativen Fluoreszenzintensität für die Komplexierung von Cm(III) mit cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10^{-2} mol/L HClO₄. $[Cm(III)]_{ini} = 10^{-7}$ mol/L.

Speziation und Steigungsanalyse

Die Speziation in Abhängigkeit der freien cis-mTDDGA-Konzentration ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Die freie Ligandkonzentration in der organischen Phase $[L]_{\text{frei,org}}$ wurde anhand von Gleichung 6.9 berechnet, wobei $[L]_0$ die initiale Ligandkonzentration, $[\text{Cm(III)}]$ die Curiumkonzentration und χ_i die relativen Speziesanteile der einzelnen Cm-cis-mTDDGA-Spezies darstellen.

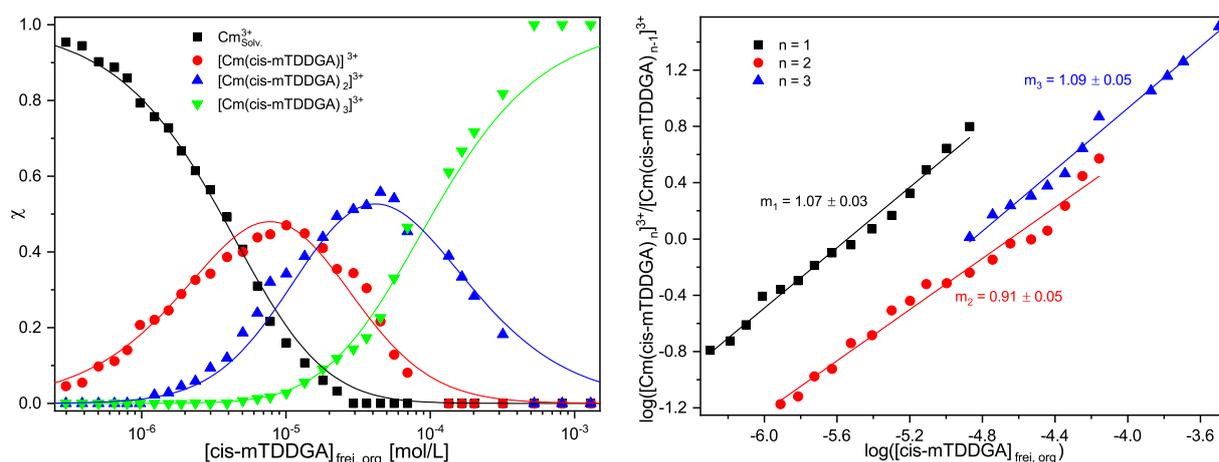


Abbildung 6.18.: Links: Speziesverteilung von $\text{Cm}_{\text{Solv}}^{3+}$ und der Cm(III)-cis-mTDDGA-Komplexe in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 als Funktion der freien cis-mTDDGA-Konzentration. Punkte stellen experimentelle Daten dar, Linien wurden mit $\log\beta'_1 = 5.4$, $\log\beta'_2 = 10.2$, $\log\beta'_3 = 14.2$ berechnet. Rechts: Doppeltlogarithmische Auftragung des Verhältnisses $[\text{Cm}(\text{cis-mTDDGA})_n]^{3+}/[\text{Cm}(\text{cis-mTDDGA})_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie cis-mTDDGA Konzentration.

$$[L]_{\text{frei,org}} = [L]_0 - [\text{Cm(III)}] \cdot (\chi_{1:1} + 2 \cdot \chi_{1:2} + 3 \cdot \chi_{1:3}) \quad (6.9)$$

Die Komplexierung von Cm(III) mit cis-mTDDGA beginnt bereits für Konzentrationen kleiner $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Der Anteil des 1:1-Komplexes nimmt dabei mit zunehmender Ligandkonzentration kontinuierlich zu. Ab einer cis-mTDDGA-Konzentration von $1.2 \cdot 10^{-6}$ mol/L bildet sich auch der 1:2-Komplex. Die Bildung des 1:3-Komplexes erfolgt für Ligandkonzentrationen größer $4.7 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Der 1:1-Komplex liegt mit einem maximalen Speziesanteil von 48% bei $9.2 \cdot 10^{-6}$ mol/L vor, während der 1:2-Komplex ein Maximum bei $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L mit 56% aufweist. Für cis-mTDDGA Konzentrationen größer $5.7 \cdot 10^{-4}$ mol/L wird in den Cm(III)-Emissionsspektren aufgrund des hohen FI-Faktors (vgl. Abbildung 6.16) ausschließlich der 1:3-Komplex beobachtet. Für Ligandkonzentrationen größer $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L liegt dann der 1:3-Komplex als alleinige Spezies vor.

Um die Stöchiometrie der einzelnen Spezies zu bestätigen, wurde eine Steigungsanalyse durchgeführt. Dazu wurde das in Gleichung 5.5 (siehe Kapitel 5.1.3) beschriebene Komplexierungsmodell verwendet. Die Steigungsanalyse wird nach Gleichung 5.6 durchgeführt. Stabilitätskonstanten werden anhand von Gleichung 5.7 berechnet.

Die Steigungsanalyse ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Die zugehörigen Stabilitätskonstanten und Steigungen sind in Tabelle 6.4 wiedergegeben.

Tabelle 6.4.: Stabilitätskonstanten und Steigungen der Steigungsanalyse für die Komplexierung von Cm(III) mit cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/l HClO₄.

n	logβ _n '	Steigung
1	5.4 ± 0.2	1.07 ± 0.03
2	10.2 ± 0.3	0.91 ± 0.05
3	14.2 ± 0.4	1.09 ± 0.05

Aufgrund der Steigungen von annähernd 1 wird für alle Spezies deren Stöchiometrie bestätigt und somit ebenfalls das angenommene Komplexierungsmodell.

6.2.2. Komplexierung von Cm(III) mit trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O

Zum Vergleich mit den Ergebnissen für cis-mTDDGA wurde die Komplexierung von Cm(III) mit dem anderen Diastereomer, trans-mTDDGA, in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ untersucht. Analog zu dem cis-Isomer wurde zuerst die Zeit ermittelt, welche benötigt wird, um das chemische Gleichgewicht zu erreichen. Hierbei wurde eine Zeit von mindestens 12 min ermittelt (vgl. Abbildung A.7, Anhang).

Cm(III)-Fluoreszenzspektren

Zur Bestimmung der Speziation von Cm(III) in Lösung in Anwesenheit von trans-mTDDGA wurden Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der Ligandkonzentration in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ aufgenommen. Diese sind in Abbildung 6.19 dargestellt.

In Abwesenheit von trans-mTDDGA wird wiederum das Cm(III)-Solvensspektrum beobachtet. Eine Erhöhung der Ligandkonzentration führt zu einer bathochromen Verschiebung und weitere Emissionsbanden bei 597.5 nm, 602.2 nm und 608.4 nm treten auf. In Analogie zu den Speziationsuntersuchungen von Cm(III) mit cis-mTDDGA verschiebt sich die Bande bei 608.4 nm mit zunehmender trans-mTDDGA-Konzentration 0.5 nm hypsochrom, was ebenfalls auf Änderungen in der zweiten Koordinationssphäre von Cm(III) zurückgeführt werden kann. Das Spektrum bei der höchsten Ligandkonzentration weist eine schmale Bande bei 607.9 nm mit einer heißen

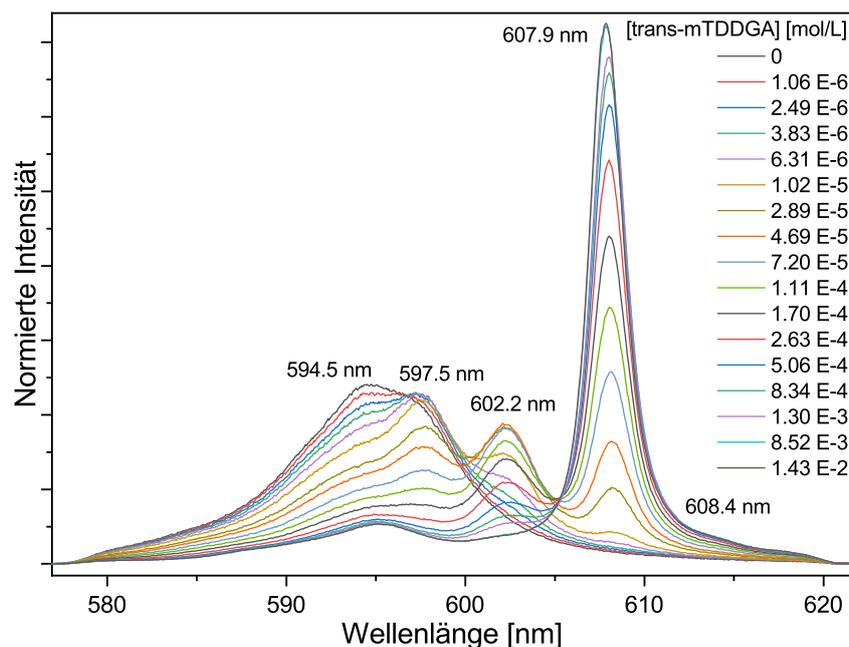


Abbildung 6.19.: Normierte Cm(III)-Emissionsspektren in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ als Funktion der trans-mTDDGA-Konzentration. [Cm(III)]_{ini} = 10⁻⁷ mol/L.

Bande bei 595.2 nm auf. Aufgrund der Ähnlichkeit zu den Emissionsspektren von Cm(III) mit cis-mTDDGA werden die beobachteten Emissionsbanden den [Cm(trans-mTDDGA)_n]³⁺-Komplexen zugeordnet (n = 1 - 3).

Die relativen Flächenanteile x_i wurden mittels Peakentfaltung bestimmt. Die Entwicklung der relativen Fluoreszenzintensität ist in Abbildung A.9 dargestellt. Zur Anpassung der FI-Faktoren sowie zur Berechnung der Molenbrüche χ_i aus den relativen Flächenanteile x_i wurden die Gleichungen 6.5 - 6.8 verwendet. Die FI-Faktoren sind: FI₁ = 1.5, FI₂ = 1.0 und FI₃ = 5.2.

Speziation und Steigungsanalyse

Die Speziation in Abhängigkeit der freien Ligandkonzentration ist in Abbildung 6.20 gezeigt. Die freie Ligandkonzentration in der organischen Phase wurde anhand von Gleichung 6.9 berechnet.

Die Komplexierung von Cm(III) mit trans-mTDDGA beginnt bei Ligandkonzentrationen größer 1.0·10⁻⁷ mol/L. Die Bildung des 1:1-Komplexes erreicht bei einer Ligandkonzentration von 2.2·10⁻⁵ mol/L ein Maximum (34%) und nimmt danach kontinuierlich ab. Die Bildung des 1:2-Komplex erfolgt bei trans-mTDDGA Konzentrationen größer 3.7·10⁻⁶ mol/L, wohingegen der 1:3-Komplex erst ab Konzentrationen größer 1.1·10⁻⁵ mol/L beobachtet wird. Der

1:2-Komplex liegt bei einer Ligandkonzentration von $7.1 \cdot 10^{-5}$ mol/L mit maximal 66% im System vor. Für Ligandkonzentrationen größer $4.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L ist der 1:3-Komplex die dominierende Spezies.

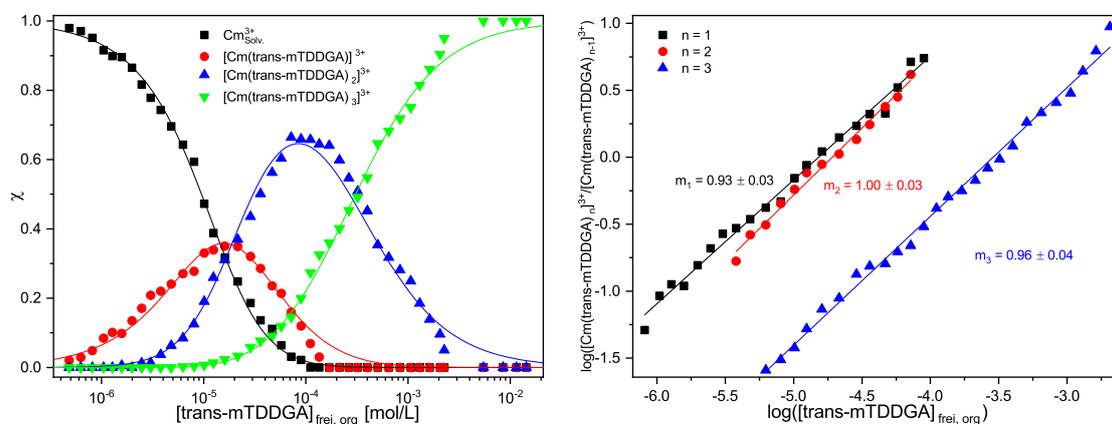


Abbildung 6.20.: Links: Speziesverteilung von $\text{Cm}^{3+}_{\text{Solv.}}$ und der Cm(III)-trans-mTDDGA-Komplexe in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10^{-2} mol/L HClO₄ als Funktion der freien trans-mTDDGA-Konzentration. Punkte stellen experimentelle Daten dar, Linien wurden mit $\log\beta'_1 = 4.8$, $\log\beta'_2 = 9.5$, $\log\beta'_3 = 13.1$ berechnet. Rechts: Doppeltlogarithmische Auftragung des Verhältnisses $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_n]^{3+}/[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie trans-mTDDGA Konzentration.

Um die Stöchiometrien der Komplexe zu bestätigen, wurde erneut ein stufenweises Komplexierungsmodell (vgl. Gleichung 5.5) zugrunde gelegt und eine Steigungsanalyse durchgeführt. Diese ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Sowohl die Steigungen als auch die Stabilitätskonstanten (Gleichung 5.8) für die Komplexierung von Cm(III) mit trans-mTDDGA sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Für alle Komplexierungsschritte werden Steigungen von 1 beobachtet. Dies bestätigt die Stöchiometrie der Komplexspezies und das angenommene Komplexierungsmodell.

Tabelle 6.5.: Stabilitätskonstanten und Steigungen der Steigungsanalyse für die Komplexierung von Cm(III) mit trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10^{-2} mol/l HClO₄.

n	$\log\beta'_n$	Steigung
1	4.8 ± 0.2	0.93 ± 0.03
2	9.5 ± 0.3	1.00 ± 0.03
3	13.1 ± 0.3	0.96 ± 0.04

6.2.3. Komplexierung von Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O

Weiterhin wurde die Komplexierung von Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA mittels TRLFS untersucht. Für beide Ligandsysteme wurde zunächst die benötigte Zeit für die Gleichgewichtseinstellung ermittelt (vgl. Abbildung A.7, Anhang). Diese betrug 16 min für cis-mTDDGA und 18 min für trans-mTDDGA.

Eu(III)-Fluoreszenzspektren

Die Eu(III)-Fluoreszenzspektren der Übergänge $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$ ($n = 1,2$) für die Komplexierung von Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10^{-2} mol/L HClO₄ sind in Abbildung 6.21 als Funktion der jeweiligen Ligandkonzentration dargestellt.

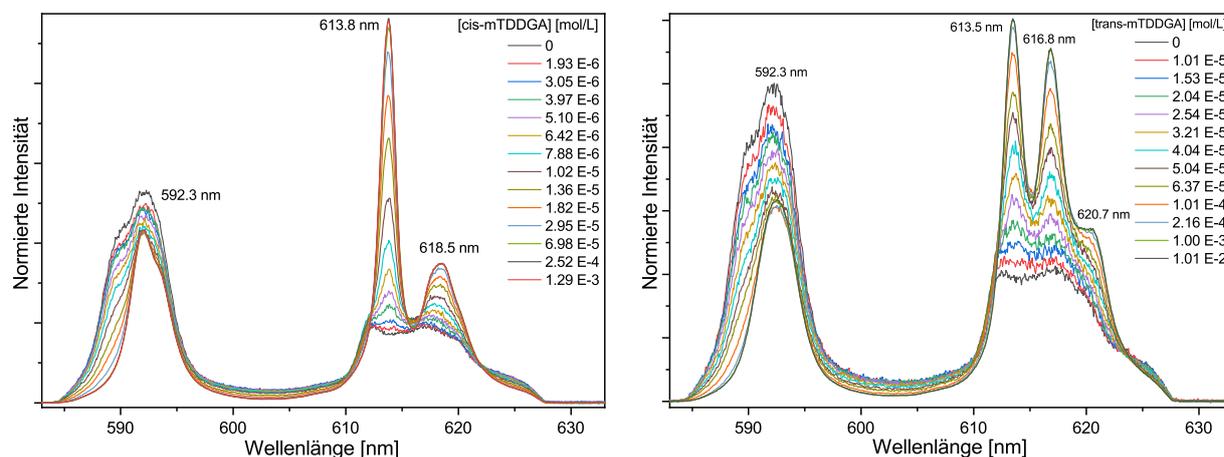


Abbildung 6.21.: Normierte Eu(III)-Emissionsspektren in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10^{-2} mol/L HClO₄ als Funktion der cis-mTDDGA- (links) und trans-mTDDGA-Konzentration (rechts). $[\text{Eu(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-5}$ mol/L.

In Abwesenheit von cis-mTDDGA bzw. trans-mTDDGA wird das Eu(III)-Solvensspektrum erhalten. Dieses ist durch eine starke 7F_1 -Bande bei 592.3 nm mit einer Schulter bei 590.0 nm charakterisiert, während die 7F_2 -Bande schwach an Intensität im Vergleich zur 7F_1 -Bande ist und zwei Maxima bei 612.4 nm und 617.4 nm aufweist. Die Eu(III)-Lebensdauer beträgt $\tau = 102 \pm 9 \mu\text{s}$.

Eine zunehmende Erhöhung der Ligandkonzentration führt in beiden Systemen zu einer Verkleinerung der Halbwertsbreite der 7F_1 -Bande (FWHM: 6.4 nm (Solvens), 4.1 nm (Spektrum bei $1.29 \cdot 10^{-3}$ mol/L cis-mTDDGA), 3.9 nm (Spektrum bei $1.01 \cdot 10^{-2}$ mol/L trans-mTDDGA)). Das Emissionsmaximum der Bande verschiebt sich für beide Liganden nicht, jedoch wird im Fall von cis-mTDDGA eine Schulter bei 593.5 nm beobachtet. Im Vergleich zur 7F_1 -Bande

nimmt die 7F_2 -Bande mit zunehmender Ligandkonzentration an Intensität zu und eine starke Aufspaltung wird beobachtet. Dies bestätigt die Komplexierung von Eu(III) durch cis- und trans-mTDDGA. Für Ligandkonzentrationen größer $7.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L cis-mTDDGA bzw. $2.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L trans-mTDDGA werden keine Änderung der Eu(III)-Fluoreszenzemission mehr beobachtet. Bei der höchsten Ligandkonzentration weist die 7F_2 -Bande im Falle von cis-mTDDGA zwei Maxima bei 613.8 nm und 618.5 nm auf. Für trans-mTDDGA werden drei Maxima bei 613.5 nm, 616.8 nm und 620.7 nm erhalten.

In Analogie zur Komplexierung von Cm(III) mit cis- und trans-mTDDGA werden die Spektren bei höchster Ligandkonzentration den 1:3-Komplexen zugeordnet. Im Rahmen einer Peakentfaltung wurde für beide Liganden eine weitere Spezies nachgewiesen, welche jedoch in geringen Anteilen auftritt. Diese Spezies wurde als 1:1-Komplex identifiziert.

Zusätzlich wurden die FI-Faktoren aus der Entwicklung der relativen Fluoreszenzintensität (vgl. Abbildung A.9, Anhang) bestimmt. Für die Komplexierung von Eu(III) mit cis-mTDDGA wurden die FI-Faktoren $FI_1 = 3$ und $FI_3 = 33$ sowie mit trans-mTDDGA die FI-Faktoren $FI_1 = 2$ und $FI_3 = 30$ bestimmt. Anschließend wurden die Gleichungen 6.5 - 6.8 verwendet, um die relativen Flächenanteile x_i in Molenbrüche χ_i umzurechnen.

Speziation und Steigungsanalyse

Die Speziation in Abhängigkeit der freien Ligandkonzentration für die Komplexierung von Eu(III) mit cis-mTDDGA und trans-mTDDGA ist in Abbildung 6.22 dargestellt. Die freie Ligandkonzentration wurde anhand von Gleichung 6.9 berechnet.

Im Gegensatz zur Komplexierung von Cm(III) mit cis- und trans-mTDDGA werden für die Komplexierung von Eu(III) nur der 1:1- und 1:3-Komplex gefunden. Die Komplexierung von Eu(III) mit cis-mTDDGA beginnt für Ligandkonzentrationen größer $1.4 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Ab einer cis-mTDDGA-Konzentration von $5.9 \cdot 10^{-6}$ mol/L wird der 1:3-Komplex beobachtet. Dieser ist bereits für Konzentrationen größer $3.1 \cdot 10^{-5}$ mol/L die dominierende Spezies im System. Im Falle von trans-mTDDGA wird jeweils circa eine Größenordnung mehr Ligand zur Bildung der entsprechenden Eu(III)-Spezies benötigt.

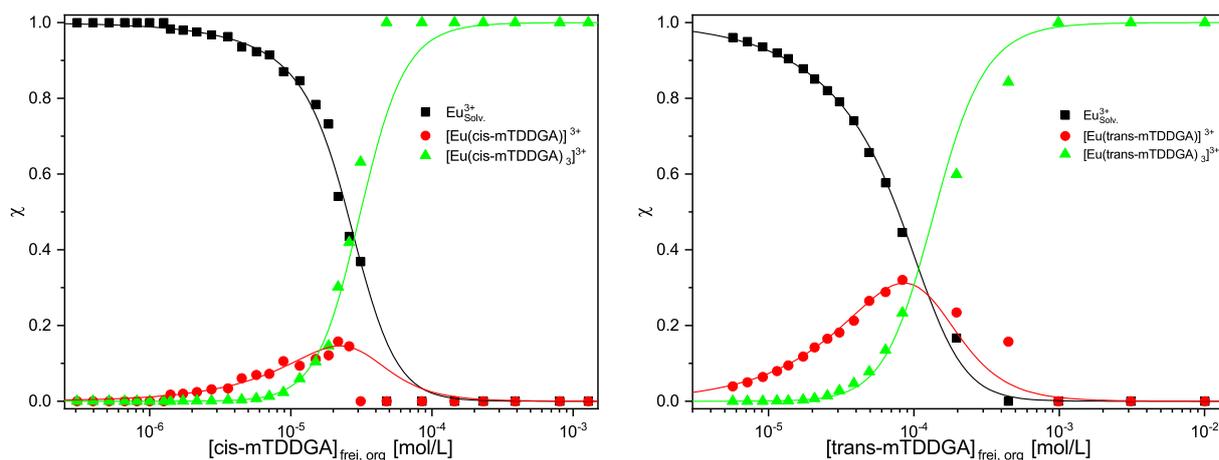


Abbildung 6.22.: Speziesverteilung von $\text{Eu}_{\text{Solv.}}^{3+}$ und der Eu(III)-L-mTDDGA -Komplexe ($L = \text{cis, trans}$) in $i\text{PrOH} + 5 \text{ Vol.}\% \text{ H}_2\text{O}$ und $10^{-2} \text{ mol/L HClO}_4$ als Funktion der freien cis-mTDDGA - (links) und trans-mTDDGA -Konzentration (rechts). Punkte stellen experimentelle Daten dar. Linien wurden für cis-mTDDGA mit $\log\beta'_1 = 4.1$, $\log\beta'_3 = 13.7$ und für trans-mTDDGA mit $\log\beta'_1 = 3.9$, $\log\beta'_3 = 11.9$ berechnet.

Durch Auftragung von $\log\left(\frac{[\text{EuL}_n]^{3+}}{[\text{Eu}_{\text{Solv.}}]^{3+}}\right)$ gegen $\log L$ wurde für die Bildung der einzelnen $\text{Eu(III)-cis-mTDDGA}$ - bzw. $\text{Eu(III)-trans-mTDDGA}$ -Spezies die Steigung bestimmt (vgl. Gleichung 6.10), um die Stöchiometrie der postulierten Eu(III)-Spezies zu bestätigen (siehe Abbildung 6.23).

$$\log\left(\frac{[\text{EuL}_n]^{3+}}{[\text{Eu}_{\text{Solv.}}]^{3+}}\right) = n \cdot \log([L]) + \log\beta'_n \quad (6.10)$$

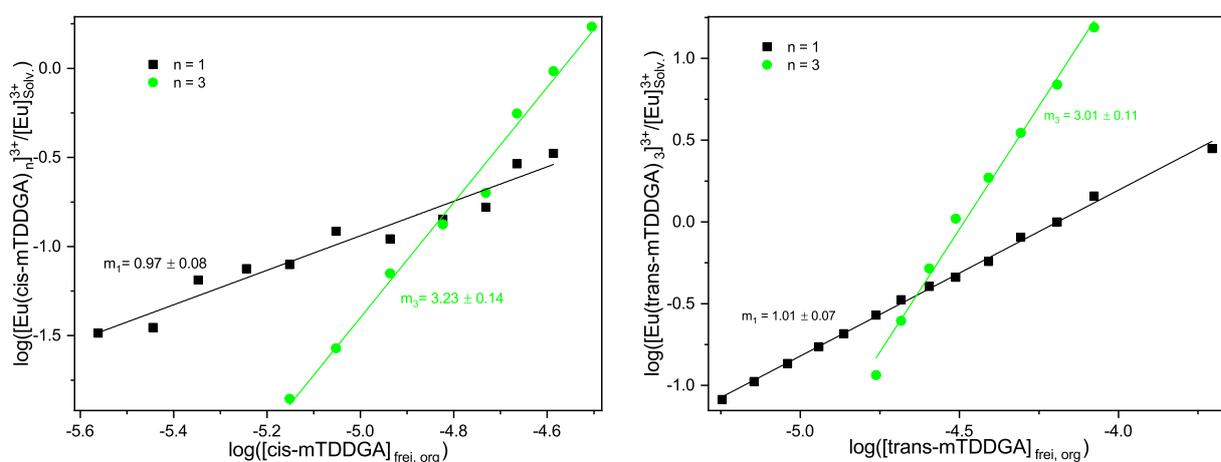


Abbildung 6.23.: Doppellogarithmische Auftragung der Verhältnisse $[\text{Eu(L-mTDDGA)}_n]^{3+} / [\text{Eu}_{\text{Solv.}}]^{3+}$ ($L = \text{cis, trans}$) gegen die freie cis-mTDDGA - (links) und trans-mTDDGA -Konzentration (rechts).

Die Stabilitätskonstanten wurden anhand von Gleichung 5.8 berechnet. Sie sind zusammen mit den Steigungen der Steigungsanalyse in Tabelle 6.6 dargestellt. Die ermittelten Steigungen von annähernd 1 und 3 bestätigen die postulierten Spezies: $[\text{Eu}(\text{cis-mTDDGA})]^{3+}$ und $[\text{Eu}(\text{cis-mTDDGA})_3]^{3+}$ sowie $[\text{Eu}(\text{trans-mTDDGA})]^{3+}$ und $[\text{Eu}(\text{trans-mTDDGA})_3]^{3+}$.

Tabelle 6.6.: Stabilitätskonstanten und Steigungen der Steigungsanalyse für die Komplexbildung von Eu(III) mit cis-mTDDGA (rechts) und trans-mTDDGA (links) in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/l HClO₄.

cis-mTDDGA			trans-mTDDGA		
n	$\log\beta'_n$	Steigung	n	$\log\beta'_n$	Steigung
1	4.1 ± 0.2	0.97 ± 0.08	1	3.9 ± 0.2	1.01 ± 0.07
3	13.7 ± 0.4	3.23 ± 0.14	3	11.9 ± 0.3	3.01 ± 0.11

6.2.4. Vergleich und Diskussion der Stabilitätskonstanten

Die Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst.

Sowohl für die Komplexbildung von Cm(III) als auch von Eu(III) werden mit cis-mTDDGA die höheren Stabilitätskonstanten erhalten. Die Stabilitätskonstante von $[\text{Cm}(\text{cis-mTDDGA})_3]^{3+}$ ist 1.1 Größenordnung höher als die von $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_3]^{3+}$. Im Falle von Eu(III) liegt der Unterschied bei 1.8 Größenordnungen. Auch die Stabilitätskonstanten des 1:1- und des 1:2-cis-Komplexes sind 0.2 - 0.7 Größenordnungen höher als die der trans-Komplexe. Die Stabilitätskonstanten bestätigen somit, dass cis-mTDDGA der stärkere Ligand sowohl für Eu(III) als auch für Cm(III) ist.

Vergleicht man die Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-cis-mTDDGA-Komplexe sowie die der Cm(III)- und Eu(III)-trans-mTDDGA-Komplexe, werden die höheren Stabilitätskonstanten für beide Liganden mit Cm(III) erhalten.

Wilden *et. al* untersuchten den Ligand Me₂-TODGA mittels Extraktion^[155,161] und TRLFS^[155]. Me₂-TODGA ist wie cis- oder trans-mTDDGA an den Methyleinheiten zwischen Ethersauerstoff und Amidfunktion methyliert.

Die mittels TRLFS bestimmten Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit Me₂-TODGA sind ebenfalls in Tabelle 6.7 gegeben. Die genaue cis-/trans-Zusammensetzung des Ligandens, welcher für die Untersuchungen verwendet wurde, ist nicht bekannt. Aufgrund der Syntheseroute von Me₂-TODGA ist ein racemisches Isomerenverhältnis zu erwarten.^[162]

Tabelle 6.7.: Vergleich der Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O mit 10⁻² mol/L HClO₄ sowie Me₂-TODGA in Ethanol.

	n	Cm(III)		Eu(III)	
		logβ' _n	FI _n	logβ' _n	FI _n
cis- mTDDGA	1	5.4 ± 0.2	1.5	4.1 ± 0.2	3
	2	10.2 ± 0.3	1	-	-
	3	14.2 ± 0.4	7.2	13.7 ± 0.4	33
trans- mTDDGA	1	4.8 ± 0.2	1.5	3.9 ± 0.2	2
	2	9.5 ± 0.3	1	-	-
	3	13.1 ± 0.3	5.2	11.9 ± 0.3	30
Me ₂ -TODGA Lösungsmittel: Ethanol ^[155]	1	4.15 ± 0.15	-	5.84 ± 0.14	-
	2	-	-	-	-
	3	12.72 ± 0.25	5.4	15.47 ± 0.24	5.1

Die TRLFS-Untersuchungen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten wurden jedoch in Ethanol durchgeführt. Ein direkter Vergleich mit den Stabilitätskonstanten in iPrOH + 5 Vol.% H₂O ist deshalb nicht möglich. Es sei dennoch angemerkt, dass für die Komplexierung von Cm(III) mit Me₂-TODGA, im Gegensatz zur Komplexierung mit cis- oder trans-mTDDGA, kein 1:2-Komplex beobachtet wurde.^[155]

In den Extraktionsuntersuchungen von Wilden *et. al* wurden sowohl das Racemat als auch die einzelnen Diastereomere verwendet.^[155,161] Für die einzelnen Isomere konnte dabei gezeigt werden, dass das cis-Isomer Lanthanide um einen Faktor 4 (La) - 94 (Ho) besser extrahiert als das trans-Isomer. Vergleicht man die Extraktion von Cm(III) bzw. Eu(III) mit cis-Me₂-TODGA und trans-Me₂-TODGA, sind die Verteilungsverhältnisse für Cm(III) mit cis-Me₂-TODGA 1.5 Größenordnungen und für Eu(III) 1.8 Größenordnungen höher als mit trans-Me₂-TODGA. Diese Befunde stehen im Einklang mit den oben beschriebenen Unterschieden der Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA.

DFT-Rechnungen bringen die verbesserten Extraktionseigenschaften der cis-Isomere mit der Anordnung der koextrahierten Nitrato und deren Abstand zum Metallzentrum in Verbindung. Diese sind abhängig von der Ausrichtungen der Methylgruppen in den Diastereomeren.^[161,190,191] Laut den DFT-Rechnungen^[161,190,191] von Wilden *et al.* ist der Komplex [La(cis-Me₂-TODGA)₃](NO₃)₃ im Vergleich zu [La(trans-Me₂-TODGA)₃](NO₃)₃ die energetisch günstigere Spezies, was mit den besseren Extraktionseigenschaften von cis-Me₂-TODGA übereinstimmt.

In der Literatur findet man nur wenige Quellen, die das Komplexierungsverhalten von Metallionen mit Diastereomeren beschreiben. Guerra Gomez *et al.* (Komplexierung von Gd(III) mit 1,4,7-triazacyclononan-1,4,7-tris-(glutarsäure))^[192], Singh *et al.* (Komplexierung von Cu(II) mit bifunktionalen Radiopharmazeutika)^[193] und Yamada *et al.* (Komplexierung von Tb(III) und Eu(III) mit tripodalen Pyridinliganden)^[194] finden nur einen geringen einen oder keinen Unterschied für die untersuchten Diastereomeren und kommen zu dem Schluss, dass die Stereoisomerie des Liganden keinen Einfluss auf das Komplexierungsverhalten der Metallionen hat.

Im Gegensatz dazu beobachten Ishimori *et al.* (Komplexierung von Eu(III) und Am(III) mit Tris-(2-pyridylmethyl)amin)^[195], McAlister *et al.* und Leamire *et al.* (Komplexierung von zweiwertigen Erdalkalimetallen^[196] oder Pu(IV)^[197] mit Dicyclohexano-18-Krone-6) Unterschiede bei der Komplexierung der Metallionen mit den unterschiedlichen Diastereomeren. In allen diesen Fällen zeigte jeweils ein Diastereomer um einen Faktor 2 - 3 bessere Komplexierungseigenschaften.

Die Unterschiede zwischen den Stabilitätskonstanten der Cm(III)- bzw. Eu(III)-Komplexe mit cis-bzw. trans-mTDDGA und auch die Ergebnisse der Extraktionsuntersuchungen mit cis-Me₂-TODGA und trans-Me₂-TODGA von Wilden *et. al* sind ein eindeutiger Beweis dafür, dass die Stereoisomerie des Ligandens einen Einfluss auf die Komplexierung von Metallionen hat.

6.2.5. Speziationsuntersuchungen in der organischen Phase nach Extraktion aus HNO₃

Das cis-Isomer von mTDDGA extrahiert dreiwertige Actiniden und Lanthaniden wesentlich besser aus Salpetersäure als sein trans-Isomer. Die Stabilitätskonstanten der Cm(III)-Komplexe sind für das trans-Isomer eine Größenordnung kleiner als für das cis-Isomer. Um die Unterschiede in dem Extraktionsverhalten von cis- und trans-mTDDGA besser zu verstehen, wurden Speziationsuntersuchungen in der organische Phase nach Extraktion von Cm(III) und Eu(III) mittels TRLFS durchgeführt.

Die Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren der organischen Phasen mit 0.5 mol/L cis- bzw. trans-mTDDGA in Exxsol D80 extrahiert aus 5 mol/L HNO₃ sind in Abbildung 6.24 dargestellt.

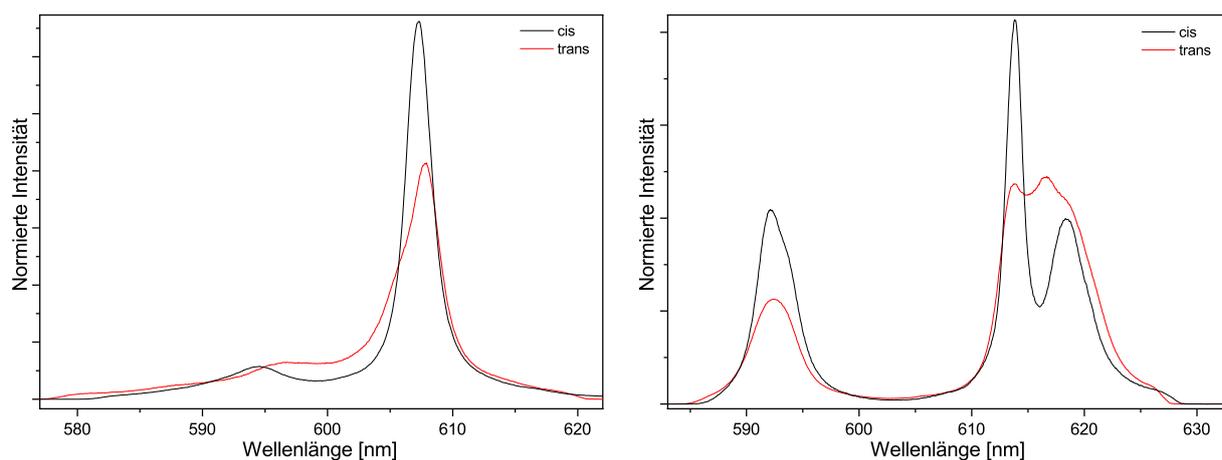


Abbildung 6.24.: Vergleich der normierten Cm(III)- (links) und Eu(III)-Emissionsspektren (rechts) der organischen Phasen nach der Extraktion. Organische Phase: 0.5 mol/L cis-/trans-mTDDGA in Exxsol D80. Wässrige Phase: 10^{-7} mol/L Cm(III) oder 10^{-5} mol/L Eu(III) in 5 mol/L HNO_3 . A/O = 1; t = 1 h; T = 20°C.

Sowohl für Cm(III) als auch für Eu(III) werden deutliche Unterschiede für cis- und trans-mTDDGA beobachtet. Im Falle von Cm(III) und cis-mTDDGA wird eine Emissionsbande bei 607.3 nm mit einer heißen Bande bei 594.5 nm beobachtet, welche dem $[\text{Cm}(\text{cis-mTDDGA})_3]^{3+}$ -Komplex zugeordnet werden können. Das Cm(III)-Emissionsspektrum mit trans-mTDDGA weist dagegen eine breitere Emissionsbande mit einem Maximum bei 607.9 nm auf. Weiterhin werden eine Schulter bei 606.0 nm und eine heiße Bande bei 598.1 nm beobachtet.

Im Falle von Eu(III) wird für cis-mTDDGA eine starke Aufspaltung der ${}^7\text{F}_2$ -Bande mit Maxima bei 613.9 nm und 618.4 nm beobachtet. Im Falle von trans-mTDDGA ist die Aufspaltung weniger stark ausgeprägt und durch Überlagerung mehrerer Spezies verdeckt. Es werden Maxima bei 613.8 nm und 616.4 nm bestimmt. Die ${}^7\text{F}_1$ -Bande weist für beide Liganden ein Maximum bei 592.2 nm auf, jedoch besitzt die ${}^7\text{F}_1$ -Bande im Falle von cis-mTDDGA eine Schulter bei 593.5 nm.

Sowohl das Cm(III)- als auch das Eu(III)-Emissionsspektrum mit trans-mTDDGA deuten auf eine Mischung aus verschiedenen Spezies unter Extraktionsbedingungen hin.

Um die Speziation in der organischen Phase von Extraktionsproben (zweiphasig) detaillierter zu bestimmen, werden die Emissionsspektren mit denen der Speziationsuntersuchungen in iPrOH + 5 Vol.% H_2O (einphasig) verglichen (Abbildung 6.25).

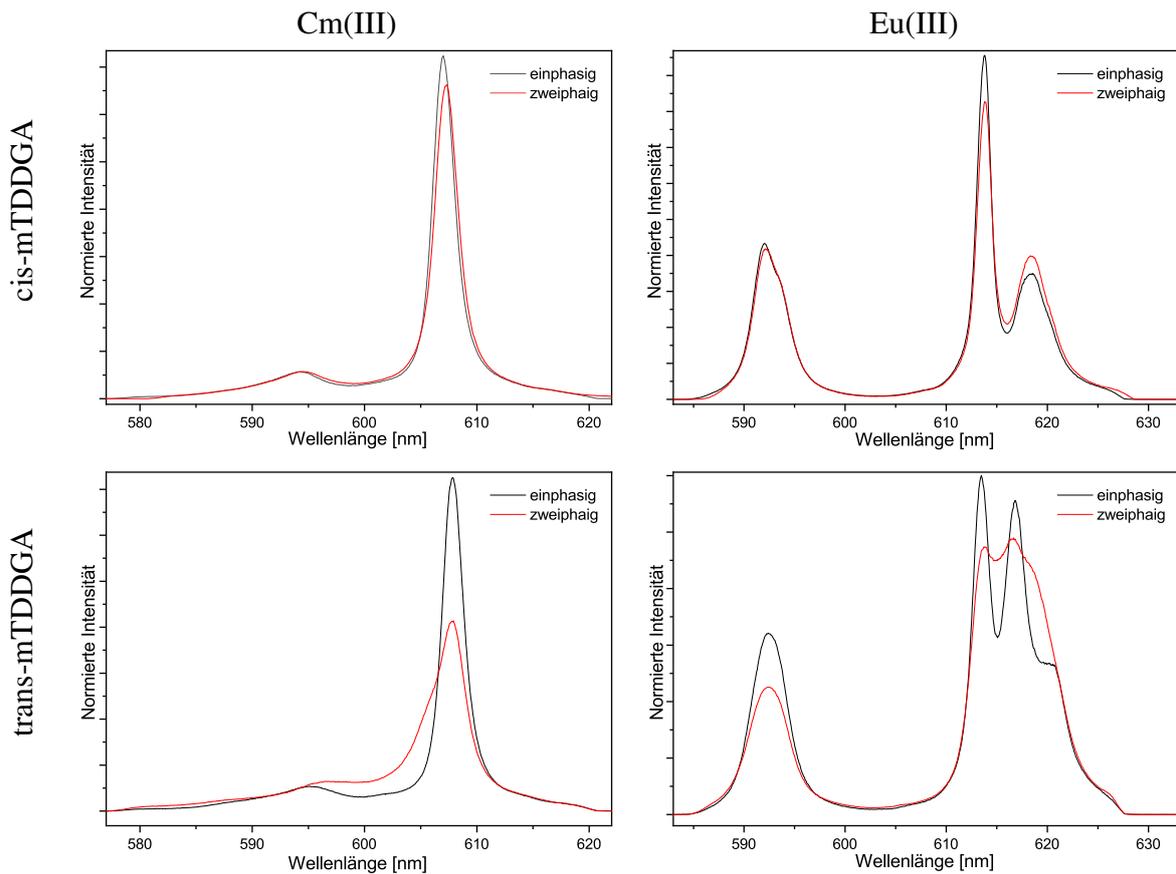


Abbildung 6.25.: Vergleich der normierten Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren der organischen Phasen nach der Extraktion (zweiphasig) mit den 1:3-Komplexen der Cm(III)- und Eu(III)-Speziationsuntersuchungen in $i\text{PrOH} + 5 \text{ Vol.}\% \text{ H}_2\text{O}$ und $10^{-2} \text{ mol/L HClO}_4$ (einphasig). Links: Cm(III)-Emissionsspektren. Rechts: Eu(III)-Emissionsspektren. Oben: Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren mit cis-mTDDGA. Unten: Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren mit trans-mTDDGA. Extraktion: Organische Phase: $0.5 \text{ mol/L cis-/trans-mTDDGA}$ in Exxsol D80. Wässrige Phase: $10^{-7} \text{ mol/L Cm(III)}$ oder $10^{-5} \text{ mol/L Eu(III)}$ in 5 mol/L HNO_3 . Speziationsuntersuchung: $[\text{Cm(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$; $[\text{Eu(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{cis-mTDDGA}] = 1.29 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[\text{trans-mTDDGA}] = 1.42 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ (Cm(III)) oder $2.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ (Eu(III)). $A/O = 1$; $t = 1 \text{ h}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Im Falle von cis-mTDDGA sind die Spektren der ein- und zweiphasigen Untersuchungen nahe zu deckungsgleich. Dies bestätigt, dass unter Extraktionsbedingungen ausschließlich der 1:3-Komplex gebildet wird. Geringfügige Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Lösungsmittel zurückzuführen.

Vergleicht man die Cm(III)- bzw. Eu(III)-Emissionsspektren mit trans-mTDDGA, finden sich ausgeprägte Unterschiede zwischen den ein- und zweiphasigen Speziationsuntersuchungen wieder. Dies ist ein deutliches Anzeichen dafür, dass unter Extraktionsbedingungen nicht ausschließlich der 1:3-Komplex gebildet wird, auch wenn der 1:3-Komplex die dominierende Spezies ist.

Die Schulter auf der hypsochromen Seite des Cm(III)-trans-mTDDGA-Emissionsspektrums bei 606.0 nm deutet darauf hin, dass unter Extraktionsbedingungen auch Spezies mit einer geringeren Anzahl an Ligandmolekülen wie zum Beispiel ein 1:2-Komplex gebildet werden.

Der $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2]^{3+}$ -Komplex aus den einphasigen Untersuchungen zeichnet sich jedoch durch eine Emissionsbande bei 602.2 nm aus (vgl. Kapitel 6.2.2). Der Unterschied in der Lage der Emissionsbande in den ein- zu zweiphasigen Experimenten könnte durch die zusätzliche Koordination weiterer Liganden in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) erklärt werden. Im Falle der Extraktion aus Salpetersäure kommen als zusätzliche Liganden Nitrat und Wasser in Frage, so dass unter Extraktionsbedingungen neben $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_3]^{3+}$ auch ein ternärer 1:2-Komplex der Form $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$ gebildet werden könnte.

Da Cm(III) und Eu(III) in gleicherweise von cis-/trans-mTDDGA extrahiert werden, kann davon ausgegangen werden, dass auch im Falle von Eu(III) ternäre 1:2-Komplexe an der Extraktion beteiligt sind.

6.2.6. Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauern der cis-/trans-mTDDGA-Komplexe

Um die gebildeten Spezies weiter zu charakterisieren und die Anzahl der Wassermoleküle in den postulierten ternären 1:2-Komplexen der zweiphasigen Untersuchungen zu bestimmen, wurden die Cm(III)- bzw. Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauer bestimmt. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Verzögerungszeit (Delay) ist in Abbildung 6.26 dargestellt. Die ermittelten Lebensdauern und die Anzahl der koordinierten Wassermoleküle, die nach Gleichung 2.6 und 2.7 berechnet wurden^[85,129], sind in Tabelle 6.8 wiedergegeben.

Die Cm(III)- und Eu(III)-Lebensdauern der einphasigen Untersuchungen korrelieren mit $-0.1 - 0.1$ Molekülen Wasser, wodurch sowohl für Cm(III) als auch für Eu(III) eine neunfache Koordination durch drei Moleküle cis- oder trans-mTDDGA bestätigt wird.

Die Lebensdauern der zweiphasigen Untersuchungen zeigen $-0.1 - 0.4$ Wassermoleküle, was ebenfalls die Abwesenheit von Wasser bestätigt. Die Emissionsspektren mit trans-mTDDGA (vgl. Kapitel 6.2.5) bestätigen jedoch die Anwesenheit von mindestens zwei Spezies, weshalb in diesen Fällen eine bi- oder höher-exponentielle Abnahme der Fluoreszenzintensität zu erwarten wäre.

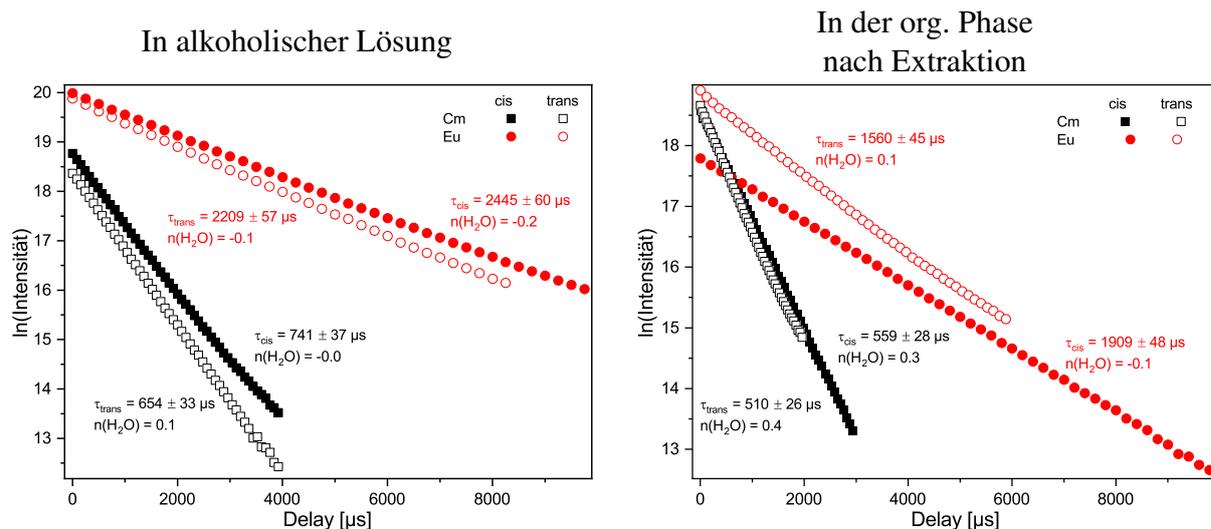


Abbildung 6.26.: Abnahme der Fluoreszenzintensität der $[\text{M}(\text{L-mTDDGA})_3]^{3+}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cm}, \text{Eu}$; $\text{L} = \text{cis}, \text{trans}$) in $i\text{PrOH} + 5 \text{ Vol.}\% \text{ H}_2\text{O}$ und $10^{-2} \text{ mol/L HClO}_4$ (links) und in der organischen Phase nach Extraktion von Cm(III) und Eu(III) mit cis- oder trans-mTDDGA (rechts). Einphasige Untersuchungen: $[\text{cis-mTDDGA}] = 1.29 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[\text{trans-mTDDGA}] = 1.01 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ (Eu) oder $1.43 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ (Cm). Zweiphasige Untersuchungen: $[\text{cis-mTDDGA}] = [\text{trans-mTDDGA}] = 0.5 \text{ mol/L}$.

Tabelle 6.8.: Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauern der $[\text{M}(\text{L-mTDDGA})_3]^{3+}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cm}, \text{Eu}$; $\text{L} = \text{cis}, \text{trans}$) in $i\text{PrOH} + 5 \text{ Vol.}\% \text{ H}_2\text{O}$ und nach Extraktion aus 5 mol/L HNO_3 mit 0.5 mol/L cis- oder trans-mTDDGA in Exxsol D80.

		In alkoholischer Lösung		In der org. Phase nach Extraktion	
		τ [μs]	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (± 0.5)	τ [μs]	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (± 0.5)
cis-mTDDGA	Cm(III)	741 ± 37	0.0	559 ± 28	0.3
	Eu(III)	2445 ± 60	-0.2	1909 ± 48	-0.1
trans-mTDDGA	Cm(III)	654 ± 33	0.1	510 ± 26	0.4
	Eu(III)	2209 ± 57	-0.1	1560 ± 45	0.1

Wie aus Abbildung 6.26 jedoch zu erkennen ist, wird ausschließlich ein monoexponentielles Verhalten beobachtet. Eine genauere Charakterisierung der ternären Komplexe anhand der Lebensdauer ist nicht möglich. Hierfür sind weitere Untersuchungen notwendig.

6.2.7. Einfluss der TBAN-Konzentration auf die Cm(III)- und Eu(III)-Speziation mit cis- und trans-mTDDGA

Die Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren der organischen Phasen der zweiphasigen Untersuchungen deuten neben der Bildung von $[M(\text{trans-mTDDGA})_3]^{3+}$ auch auf die Bildung eines ternären 1:2-Komplexes der Form $[M(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$ ($M = \text{Cm, Eu}$) hin. In diesen ternären Komplex ist das Nitrat in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) und Eu(III) gebunden. Es ist bekannt, dass Nitrat, welches in wässriger Lösung ein schwacher Ligand ist^[156], in organischen Lösungsmitteln stark komplexierende Eigenschaften aufweist.^[185,198]

Um in der ersten Koordinationssphäre koordinierte Nitratmoleküle in diesem ternären 1:2-Komplex zu bestätigen (vgl. Kapitel 6.2.5), wurde der Einfluss der Nitratkonzentration auf die Cm(III)- und Eu(III)-Speziation in einphasigen Systemen untersucht. Dazu wurde zu einer Lösung von $[M(\text{L-mTDDGA})_3]^{3+}$ ($M = \text{Cm, Eu}$; $L = \text{cis, trans}$) bei konstanter Ligandkonzentration Nitrat in Form von Tetrabutylammoniumnitrat (TBAN) gegeben.

Die Entwicklung der Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzspektren mit trans-mTDDGA ist in Abbildung 6.27 als Funktion der TBAN-Konzentration dargestellt.

Im Falle von Cm(III) (Abbildung 6.27 oben) wird in Abwesenheit von Nitrat die charakteristische Fluoreszenzemission des $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_3]^{3+}$ -Komplexes beobachtet ($\lambda_{\text{max}} = 607.9 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{Hotband}} = 594.9 \text{ nm}$). Eine Erhöhung der TBAN-Konzentration führt zu einer hypsochromen Verschiebung sowie einer Verbreiterung der Emissionsbande. Bei einer TBAN-Konzentration von 0.1 mol/L liegt das Emissionsmaximum der Fluoreszenzbande bei 606.8 nm. Zusätzlich wird eine Schulter bei 602.2 nm und eine heiße Bande bei 596.8 nm beobachtet.

Die kontinuierliche Verschiebung der Emissionsbande in Abhängigkeit der Nitratkonzentration ist ein eindeutiges Anzeichen für einen direkten Einfluss von Nitrat auf die innere Koordinationssphäre von Cm(III). Es ist anzunehmen, dass Nitrat ein trans-mTDDGA-Molekül aus dem 1:3-Komplex verdrängt und ein 1:2-Komplex in Lösung gebildet wird.

Im Falle von Eu(III) wird in Abwesenheit von Nitrat ebenfalls das Emissionsspektrum des $[\text{Eu}(\text{trans-mTDDGA})_3]^{3+}$ -Komplexes für die Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_n$ beobachtet (Abbildung 6.27 unten links: $n = 1, 2$; rechts: $n = 0$). Eine Erhöhung der TBAN-Konzentration führt zu einer geringeren Aufspaltung der ${}^7\text{F}_2$ -Bande. Diese Bande ist bei einer TBAN-Konzentration von 0.1 mol/L nur noch zweifach aufgespalten. Emissionsmaxima werden bei 614.4 nm und 618.0 nm beobachtet. Zudem nimmt die Intensität der ${}^7\text{F}_1$ -Bande relativ zu der der ${}^7\text{F}_2$ -Bande ab.

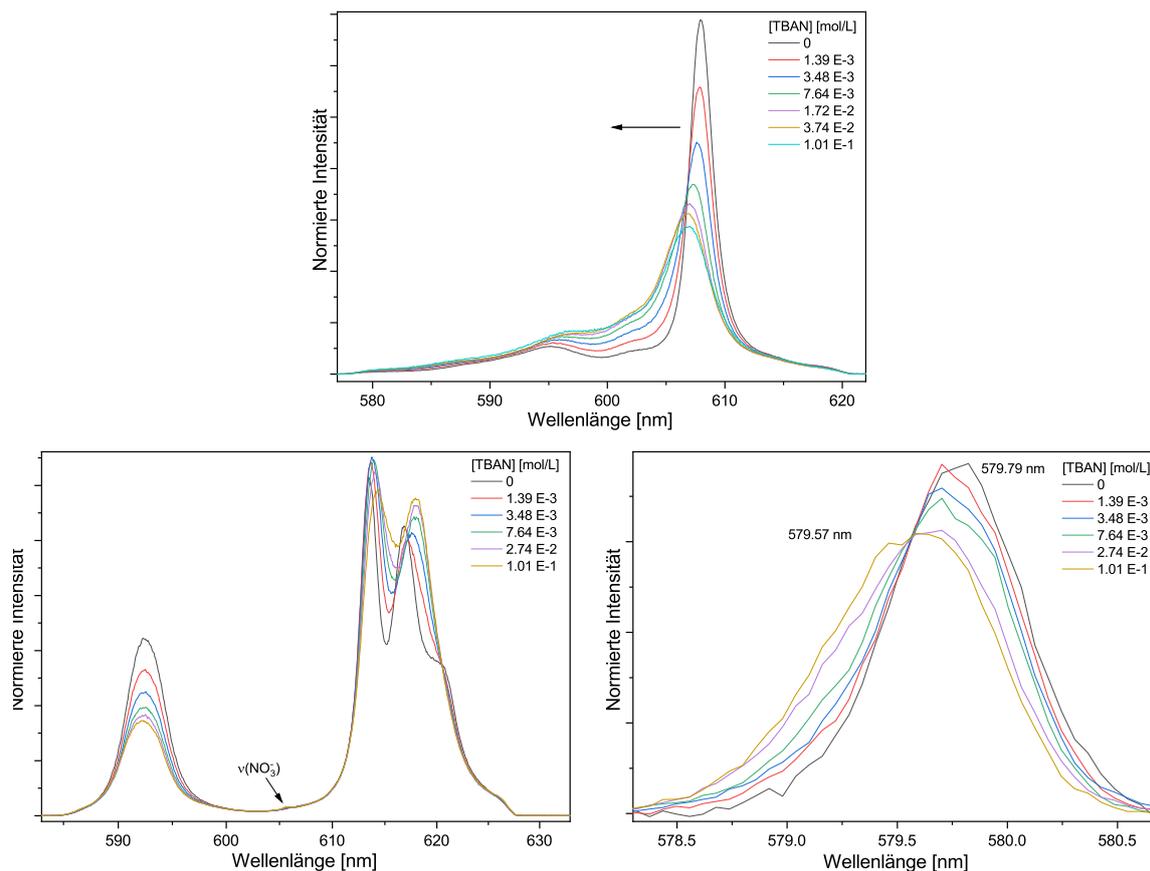


Abbildung 6.27.: Normierte Cm(III)-Emissionsspektren des ${}^6D'_{7/2} \rightarrow {}^8S'_{7/2}$ -Übergangs (oben) und normierte Eu(III)-Emissionsspektren der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$ Übergänge (unten links: $n = 1, 2$; unten rechts: $n = 0$) mit $5.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 als Funktion der TBAN-Konzentration.

Zusätzlich ist eine vibronische Seitenbande bei 605.67 nm zu erkennen (Vergrößerung im Anhang in Abbildung A.10). Bezogen auf die Zero Phonon Line (ZPL) des Spektrums $\lambda_{\text{max}} = 579.57$ nm entspricht diese nach Gleichung 4.1 einer Schwingungsenergie von 742 cm^{-1} . Entsprechend der Literatur resultiert diese vibronische Seitenbande von einem Nitrat in der ersten Koordinationssphäre von Eu(III).^[199–201]

Die 7F_0 -Bande besitzt in Abwesenheit von TBAN ein Emissionsmaximum bei 579.79 nm. Eine Erhöhung der TBAN-Konzentration führt zu einer hypsochromen Verschiebung auf 579.57 nm bei 0.1 mol/L TBAN. Die hypsochrome Verschiebung ist auf die Abnahme an koordinierten O-Donoren der Ligandmoleküle zurückzuführen und unterstützt ebenfalls die Bildung eines ternären 1:2-Komplexes mit trans-mTDDGA und Nitrat.

In Abbildung 6.28 sind die Cm(III)-Fluoreszenzspektren der einphasigen Speziationsuntersuchungen in Abhängigkeit der Nitratkonzentration mit denen der organischen Phasen nach Extraktion verglichen. Hierbei ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem Fluoreszenzspektrum der organischen Phasen nach Extraktion und dem der Speziationsuntersuchung bei einer TBAN-Konzentration von $3.48 \cdot 10^{-3}$ mol/L erkennbar.

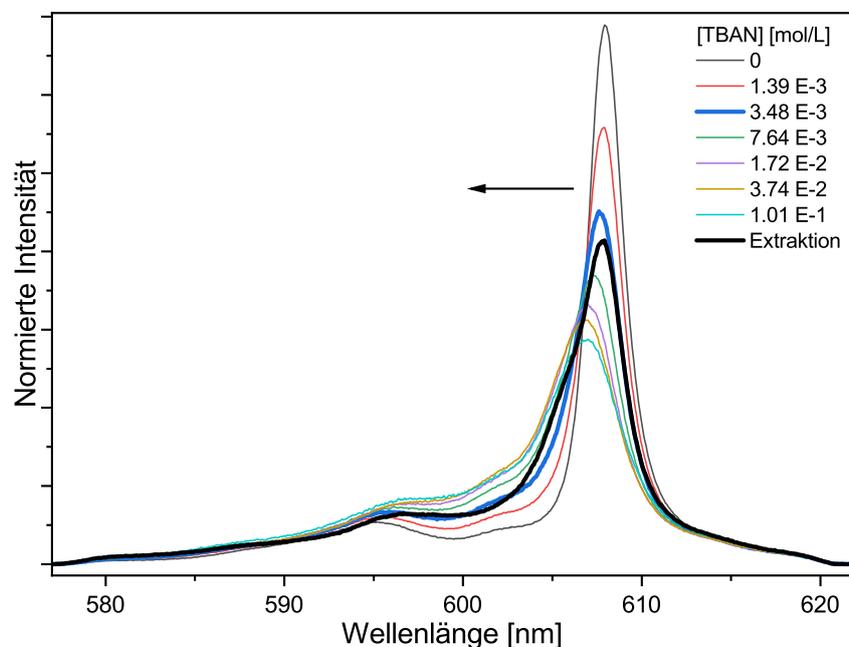


Abbildung 6.28.: Vergleich der normierten Cm(III)-Emissionsspektren mit $5.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10^{-2} mol/L HClO₄ als Funktion der TBAN-Konzentration mit den Spektren der organischen Phasen nach Extraktion aus 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L trans-mTDDGA in Exxsol D80. [Cm(III)]_{ini} = 10^{-7} mol/L.

Die Entwicklung der Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren sowie die vibronische Seitenbande in den Eu(III)-Komplexen bestätigen die Koordination von Nitrat in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) und Eu(III) in den einphasigen Untersuchungen. In Anwesenheit von Nitrat und trans-mTDDGA wird somit ein ternärer Komplex $[M(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$ (M = Cm, Eu) gebildet. Durch Vergleich der Emissionsspektren der ein- und zweiphasigen Untersuchungen konnte außerdem gezeigt werden, dass dieser auch unter Extraktionsbedingungen gebildet wird und neben dem 1:3-Komplex in der organischen Phase vorliegt.

Analoge Untersuchungen wurden auch mit cis-mTDDGA und TBAN durchgeführt. Die Emissionsspektren sind in Abbildung A.11 im Anhang gegeben.

Hierbei zeigen sich vergleichbare Ergebnisse wie für trans-mTDDGA. Die Zugabe von Nitrat zu einer Lösung des $[M(\text{cis-mTDDGA})_3]^{3+}$ -Komplexes führt unter Erhalt der Ligandkonzentra-

tion im Fall von Cm(III) und der 7F_0 -Bande von Eu(III) zu einer hypsochromen Verschiebung. Ebenfalls wird eine vibronische Seitenbande für Eu(III) beobachtet, welche einer Nitratschwingung zugeordnet werden kann. Somit wird auch mit cis-mTDDGA und Nitrat im einphasigen System ein ternären Komplex der Form $[M(\text{cis-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$ ($M = \text{Cm, Eu}$) gebildet. Zur Bildung dieser Spezies wird im Vergleich zu trans-mTDDGA jedoch eine höhere Nitratkonzentration benötigt. Dies kann auf die höheren Stabilitätskonstanten von cis-mTDDGA im Vergleich zu trans-mTDDGA zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 6.2.4, Tabelle 6.7).

Aufgrund der höheren Stabilitätskonstanten von cis-mTDDGA ist Nitrat ein schwächerer Konkurrenzligand für cis-mTDDGA als für trans-mTDDGA, weshalb auch bei Extraktion mit cis-mTDDGA ausschließlich der 1:3-Komplex beobachtet wird.

In Kapitel 6.2.6 konnte die Anzahl der Wassermoleküle in den ternären 1:2-Komplexen nicht eindeutig bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden die Cm(III)- und Eu(III)- Fluoreszenzlebensdauern in den einphasigen Systemen bei der höchsten verwendeten Nitratkonzentration bestimmt, um die Anzahl der Wassermoleküle in den ternären 1:2-Komplexen gemäß Gleichung 2.6 und 2.7 zu berechnen.

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität als Funktion der Verzögerungszeit (Delay) ist in Abbildung 6.29 dargestellt.

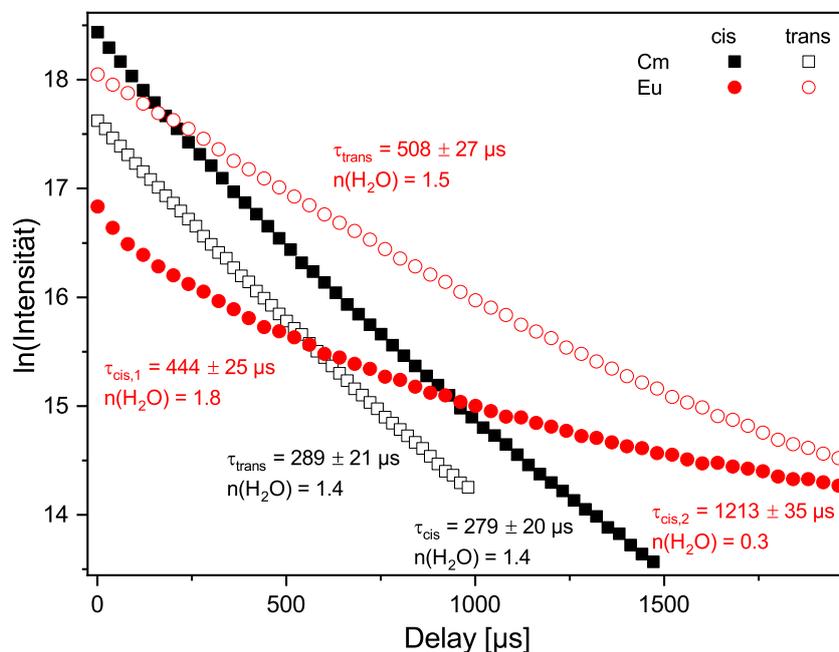


Abbildung 6.29.: Abnahme der Fluoreszenzintensität von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA bei 0.1 mol/L TBAN als Funktion der Verzögerungszeit (Delay). $5.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L trans-mTDDGA oder $1.13 \cdot 10^{-3}$ mol/L cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 ; $[\text{Cm(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L; $[\text{Eu(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-5}$ mol/L.

Die Fluoreszenzlebensdauern sind in Tabelle 6.9 gegeben. In allen Fällen liegt die Anzahl der Wassermoleküle in den ternären Komplexen zwischen 1.4 und 1.8, was die Anwesenheit von 1 bis 2 Wassermolekülen belegt.

Tabelle 6.9.: Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauern τ mit cis- und trans-mTDDGA bei 0.1 mol/L TBAN in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄. [cis-mTDDGA] = 1.13 · 10⁻³ mol/L; [trans-mTDDGA] = 5.73 · 10⁻³ mol/L.

		τ [μ s]	n _{H₂O} (\pm 0.5)
cis-mTDDGA	Cm(III)	279 \pm 20	1.4
	Eu(III)	444 \pm 25	1.8
trans-mTDDGA	Cm(III)	1213 \pm 35	0.3
	Eu(III)	289 \pm 21	1.4
	Eu(III)	508 \pm 27	1.4

Da cis- und trans-mTDDGA dreizählige Liganden sind, werden in einem 1:2-Komplex sechs Koordinationsstellen durch die Diglycolamide besetzt. An die verbleibenden drei freien Koordinationsstellen können Wasser und Nitrat koordinieren. Auf Basis der Lebensdauermessungen und unter Berücksichtigung verschiedener Koordinationsmodi κ des Nitrats ergeben sich drei mögliche Stöchiometrien für den ternären 1:2-Komplex (M = Cm, Eu; L = cis, trans):

1. $[M(L\text{-mTDDGA})_2(\kappa^2\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (bidentates Nitrat)
2. $[M(L\text{-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ (monodentates Nitrat)
3. $[M(L\text{-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (monodentates Nitrat)

Um festzustellen, welche dieser drei Stöchiometrien die energetisch günstigste Spezies in Lösung ist, wurden die entsprechenden Cm(III)-trans-mTDDGA-Komplexe mittels DFT optimiert.

6.2.8. Quantenchemische Berechnungen

Die Strukturen der 1:2-Komplexe mit den im vorherigen Kapitel beschriebenen Stöchiometrien wurden mittels DFT-Rechnungen optimiert. Die Energien der verschiedenen Strukturen sind in Tabelle 6.10 in Relation zur energetisch günstigsten Struktur wiedergegeben.

Laut den DFT-Rechnungen ist die Struktur des $[Cm(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ die energetisch günstigste. Die Bildung eines ternären 1:2-Komplexes mit einem bidentaten Nitrat und einem Wassermolekül ist um 50.1 kJ/mol energetisch ungünstiger, die des Komplexes mit zwei Nitraten und einem Wassermolekül sogar um 108.8 kJ/mol.

Tabelle 6.10.: Energieunterschiede zwischen den verschiedenen optimierten Strukturen der $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$ - Komplexe (mit $n = 1$ und $m = 2$; $n = m = 1$ sowie $n = 2$ und $m = 1$) in Relation zur energetisch günstigsten Struktur. Theoretisches Level: B3-LYP/def2-TZVP.

Stöchiometrie	Seite a	Seite b	ΔE [kJ/mol]
	2 H ₂ O	NO ₃ ⁻	0
$[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	2 H ₂ O, NO ₃ ⁻	-	0.7
	H ₂ O, NO ₃ ⁻	H ₂ O	6.4
$[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^2\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	NO ₃ ⁻	H ₂ O	50.1
$[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$	H ₂ O, NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	108.8

Für den $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Komplex wurden außerdem drei verschiedene Anordnungen der Nitrat- und Wassermoleküle betrachtet. Die Energien sind ebenfalls in Tabelle 6.10 gegeben. Diese drei optimierten Strukturen von $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ sind in Abbildung 6.30 dargestellt. Die Strukturen der 1:2-Komplexe mit den beiden anderen Stöchiometrien sind in Abbildung A.12 im Anhang dargestellt.

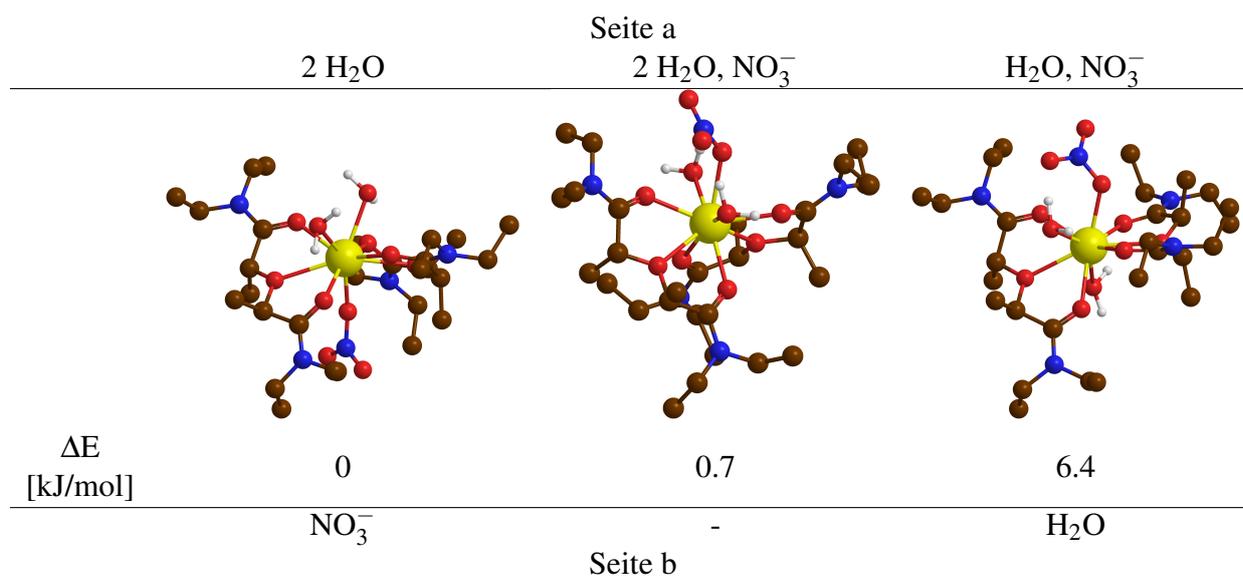


Abbildung 6.30.: Optimierte Strukturen der $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ - Komplexe mit unterschiedlichen Anordnungen der Wasser- und Nitratmoleküle. Protonen des Ligandgerüsts sind nicht dargestellt. Kohlenstoff (braun), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (weiß), Curium (gelb). Theoretisches Level: B3-LYP/def2-TZVP.

Die energetisch günstigste Struktur von $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ist diejenige, in welcher sich die beiden Wassermoleküle auf einer Seite (Seite a) und das Nitrat auf der gegenüberliegenden Seite (Seite b) im Komplex befinden. Werden alle Wasser- und Nitratmoleküle auf derselben Seite positioniert, ist diese Struktur jedoch nur um 0.7 kJ/mol benachteiligt.

Die Anordnung von je einem Nitrat- und Wassermolekül auf der einen Seite und dem anderen Wassermolekül auf der gegenüberliegenden Seite zeigt eine um 6.4 kJ/mol höhere Energie. Die Anordnung der Wasser- und Nitratmoleküle hat somit keinen signifikanten Einfluss auf die relative Energie der Komplexe, weshalb anhand der DFT-Rechnungen keine eindeutige Aussage über die Anordnung der Nitrat- und Wassermoleküle im $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Komplexe getroffen werden kann.

6.2.9. VSBS Untersuchungen von Cm(III) mit trans-mTDDGA

Eine weitere Methode, um die Anwesenheit von Nitrat in der ersten Koordinationssphäre der ternären 1:2-Komplexe von Cm(III) mit trans-mTDDGA und Nitrat nachzuweisen, ist die vibronische Seitenbandenspektroskopie.^[149–152] Hierzu wurden vibronische Seitenbanden von folgenden Cm(III)-Lösungen gemessen:

1. Abwesenheit von Nitrat (vgl. Kapitel 6.2.2): Cm(III) mit $1.43 \cdot 10^{-2}$ mol/L trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10^{-2} mol/L HClO₄.
2. Anwesenheit von Nitrat (vgl. Kapitel 6.2.7): Cm(III) mit $5.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L trans-mTDDGA und 0.1 mol/L TBAN in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10^{-2} mol/L HClO₄.
3. Extraktionsprobe (vgl. Kapitel 6.2.5): Cm(III) in der organischen Phase nach Extraktion aus 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L trans-mTDDGA in Exxsol D80.

In Abwesenheit von Nitrat (Lösung 1) liegt nur der 1:3-Komplex vor, während in Anwesenheit von Nitrat (Lösung 2 und 3) eine Mischung aus 1:3-Komplex und dem ternären 1:2-Komplex vorliegt. Dementsprechend sollten sich die Seitenbandenspektren von Lösungen 2 und 3, welche den 1:2-Komplex enthalten, signifikant von dem Seitenbandenspektrum von Lösung 1 unterscheiden. Die gemessenen vibronischen Seitenbanden sind in Abbildung 6.31 dargestellt.

Die Energien der vibronischen Seitenbanden wurden anhand von Gleichung 4.1 und den entsprechenden ZPLs berechnet. Diese sind: $\text{ZPL}_{\text{Lösung1}} = \text{ZPL}_{\text{Lösung3}} = 607.9$ nm und $\text{ZPL}_{\text{Lösung2}} = 606.8$ nm.

Die vibronischen Seitenbandenspektren der drei Proben weisen viele Gemeinsamkeiten auf. In allen Spektren werden Seitenbanden bei 648 cm^{-1} , 837 cm^{-1} , 1058 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} und 1579 cm^{-1} beobachtet. Ein wesentlicher Unterschied tritt bei 1263 cm^{-1} auf. Diese vibronische Seitenbande wird nur in den Anwesenheit von Nitrat (Lösung 2) sowie in der organischen Phase nach Extraktion (Lösung 3) beobachtet. Da unter diesen experimentellen Bedingungen auch der ternäre 1:2-Komplex vorliegt, liegt die Vermutung nahe, dass diese Seitenbande von einer Nitratschwingung verursacht wird.

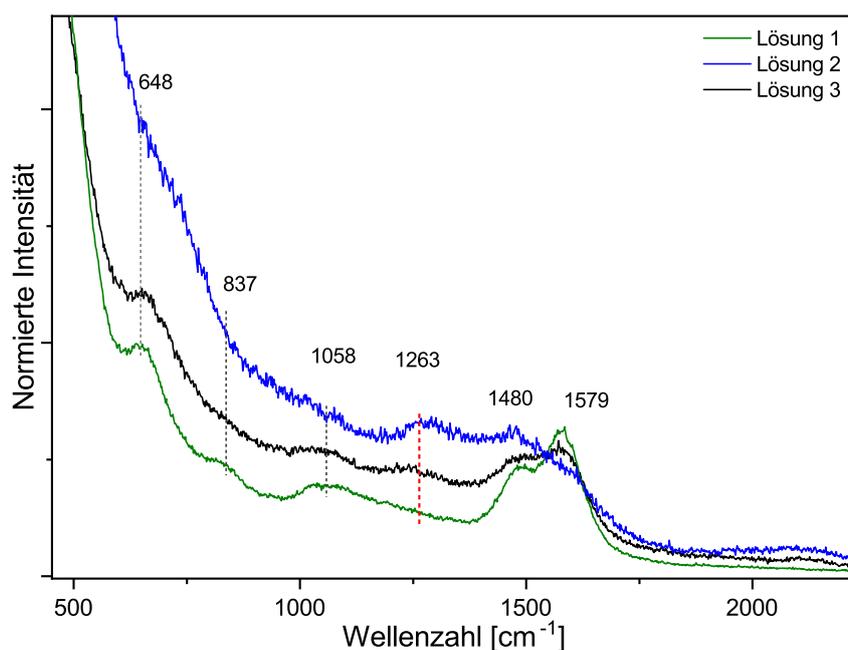


Abbildung 6.31.: Vergleich der experimentellen vibronischen Seitenbanden von Lösung 1–3. $5.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L trans-mTDDGA (Lösung 1) oder $5.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L trans-mTDDGA und 0.1 mol/L TBAN (Lösung 2) in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10^{-2} mol/L HClO₄. Lösung 3: Cm(III) in der organischen Phase nach Extraktion aus 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L trans-mTDDGA in Exxsol D80 aus 5 mol/L HNO₃. $[\text{Cm(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L.

Um eine Zuordnung der beobachteten vibronischen Seitenbanden treffen zu können, wurden mittels DFT für die drei Strukturen von $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ die vibronischen Seitenbanden berechnet und mit dem experimentellen Seitenbandenspektrum von Lösung 2 verglichen, da in diesem die Schwingung bei 1263 cm^{-1} am intensivsten ist. Der Vergleich ist in Abbildung 6.32 dargestellt.

Die quantenchemischen Rechnungen beschreiben die experimentellen Seitenbanden sehr gut. Es sei angemerkt, dass anhand der verwendeten Methode zwar exakte Schwingungsenergien, aber keine Intensitäten berechnet werden können. Anhand der Schwingungsenergie können jedoch die beobachteten Seitenbanden zugeordnet werden. Die experimentellen Seitenbanden bei 1480 cm^{-1} und 1579 cm^{-1} entsprechen den Streckschwingungen der Carbonylgruppen. Die Seitenbanden bei 648 cm^{-1} , 837 cm^{-1} und 1058 cm^{-1} stammen hingegen nicht von Schwingungen einzelner funktioneller Gruppen sondern von Schwingungen des Ligandgerüsts.

Die experimentelle Seitenbande bei 1263 cm^{-1} , welche nur in Anwesenheit von TBAN oder nach Extraktion aus HNO₃ beobachtet wird, entspricht der asymmetrischen Streckschwingung des koordinierten Nitrats. Somit wird auch mittels VSBS der ternäre 1:2-Komplex mit trans-mTDDGA und Nitrat bestätigt.

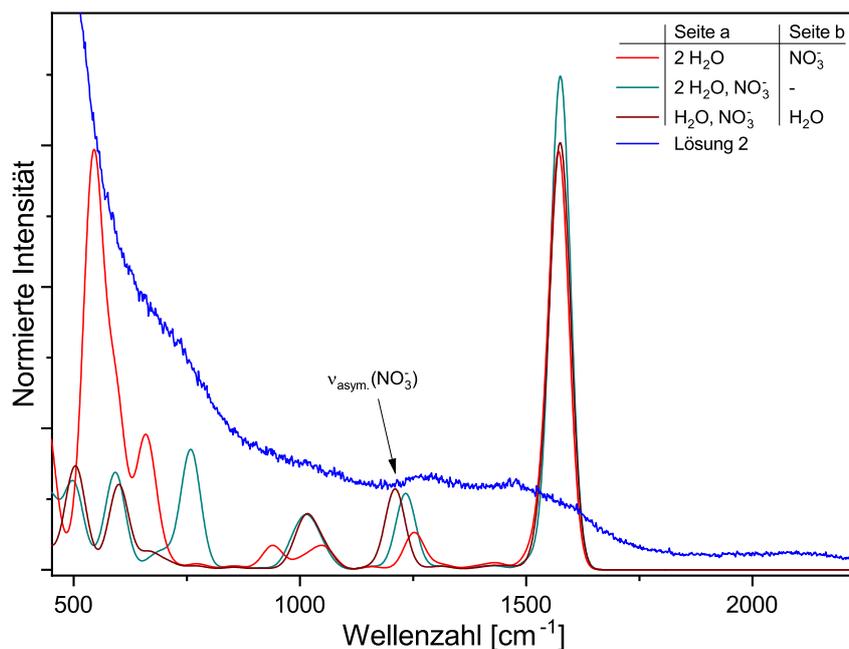


Abbildung 6.32.: Vergleich der berechneten vibronischen Seitenbanden der drei Strukturen von $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ mit dem experimentellen Seitenbandenspektrum von Cm(III) mit $5.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L trans-mTDDGA und 0.1 mol/L TBAN in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 (Lösung 2). $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L.

6.2.10. Speziationsuntersuchungen in der organischen Phase nach Extraktion aus HCl

Wilden *et al.* führten die besseren Extraktionseigenschaften von cis-mTDDGA aus HNO_3 im Vergleich zu trans-mTDDGA auf die Anordnung der koextrahierten Nitrationen in den extrahierten Komplexen zurück. In Abwesenheit von Nitrat sollte laut DFT-Rechnung jedoch trans-mTDDGA die besseren Extraktionseigenschaften aufweisen.^[161] Um dies zu überprüfen, wurde eine Extraktion aus HCl durchgeführt. Dazu wurden Cm(III) und Eu(III) aus 5 mol/L HCl mit 0.5 mol/L cis- oder trans-mTDDGA in Exxsol D80 extrahiert. Die normierten Fluoreszenzspektren der organischen Phase nach der Extraktion sind in Abbildung 6.33 dargestellt. Die Fluoreszenzspektren von Cm(III) und Eu(III) mit trans-mTDDGA zeigen ein geringeres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, was auf kleine Verteilungsverhältnisse der Metallionen hindeutet. Es konnte bereits für andere Systeme gezeigt werden, dass für die Extraktion von dreiwertigen Actiniden aus HCl niedrigere Verteilungsverhältnisse erhalten werden als für die Extraktion aus HNO_3 .^[202] Im Falle der Extraktion von Cm(III) mit trans-mTDDGA aus HCl wird ein Emissionsspektrum erhalten, welches zwei Emissionsbanden aufweist: Eine bei 607.4 nm, welche dem $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_3]^{3+}$ -Komplex entspricht, und eine bei 602.2 nm, welche dem $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2]^{3+}$ -Komplex in alkoholischer Lösung (ohne Nitrat) (vgl. Kapitel 6.2.2) zugeordnet werden kann.

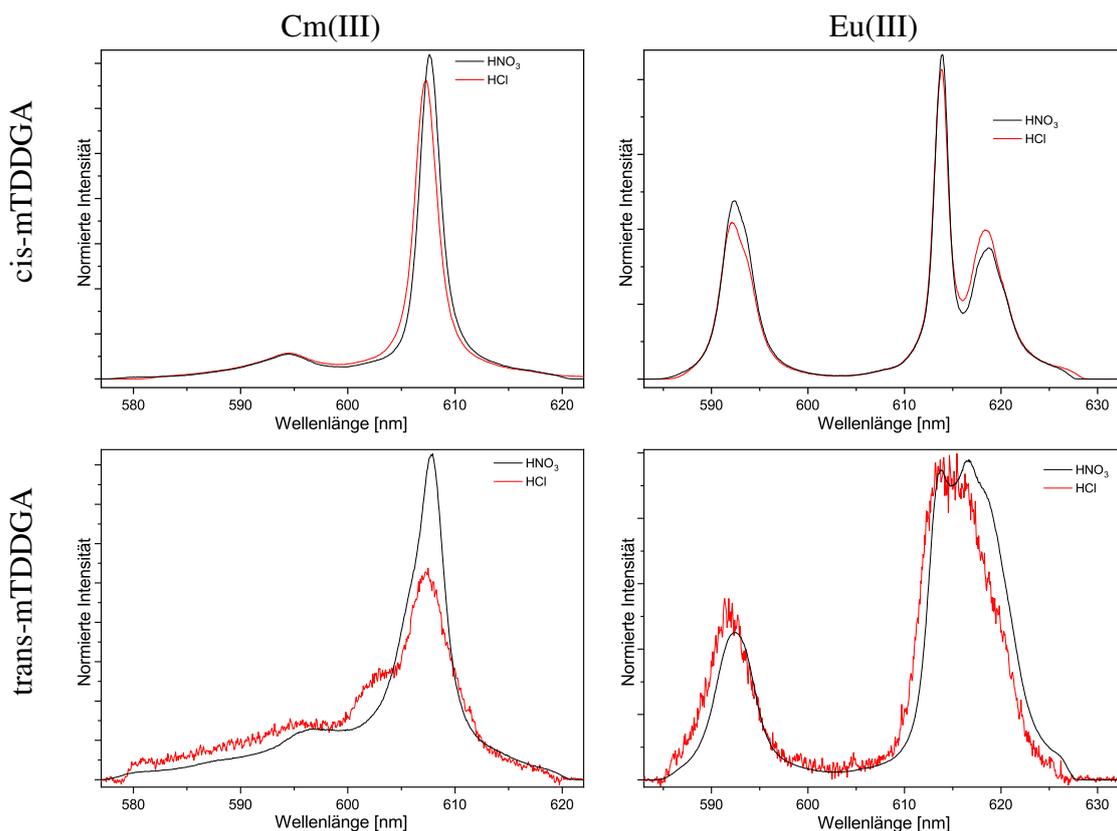


Abbildung 6.33.: Vergleich der normierten Cm(III)- (links) und Eu(III)-Emissionsspektren (rechts) der organischen Phasen nach Extraktion aus HCl und HNO₃ mit cis- (oben) oder trans-mTDDGA (unten) in Exxsol D80. Organische Phase: 0.5 mol/L cis/trans-mTDDGA in Exxsol D80. Wässrige Phase: 10⁻⁷ mol/L Cm(III) oder 10⁻⁵ mol/L Eu(III) in 5 mol/L HNO₃ oder 5 mol/L HCl.

Das Verhältnis entspricht ca. 60% des 1:3-Komplexes und 40% des 1:2-Komplexes. Im Fall von Eu(III) sind die Unterschiede zwischen der Extraktion aus HCl und HNO₃ nicht so stark ausgeprägt, weshalb eine Quantifizierung nicht möglich ist.

Im Falle von cis-mTDDGA wird ein deutlich besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis beobachtet. Die Spektren stimmen sehr gut mit denen der Extraktion aus HNO₃ überein und können den [M(cis-mTDDGA)₃]³⁺-Komplexen zugeordnet werden (M = Cm, Eu).^[155] Geringfügige Abweichungen lassen sich auf die Anwesenheit der unterschiedlichen Anionen zurückführen.

Auch für die organischen Phasen nach der Extraktion aus HCl wurden die Cm(III)- und Eu(III)-Lebensdauern bestimmt. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität als Funktion der Verzögerungszeit (Delay) ist in Abbildung 6.34 dargestellt. Die einzelnen Lebensdauern sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst.

Tabelle 6.11.: Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauern nach Extraktion aus HCl oder HNO₃ mit cis-/trans-mTDDGA. Organische Phase: 0.5 mol/L cis/trans-mTDDGA in Exxsol D80. Wässrige Phase: 10⁻⁷ mol/L Cm(III) oder 10⁻⁵ mol/L Eu(III) in 5 mol/L HNO₃ oder 5 mol/L HCl.

		HCl		HNO ₃	
		τ [μ s]	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (± 0.5)	τ [μ s]	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (± 0.5)
cis-mTDDGA	Cm(III)	629 \pm 35	0.2	559 \pm 28	0.3
	Eu(III)	2419 \pm 52	-0.2	1909 \pm 48	-0.1
trans-mTDDGA	Cm(III)	383 \pm 20	0.8	510 \pm 26	0.4
	Eu(III)	833 \pm 42	-0.1	1560 \pm 45	0.1

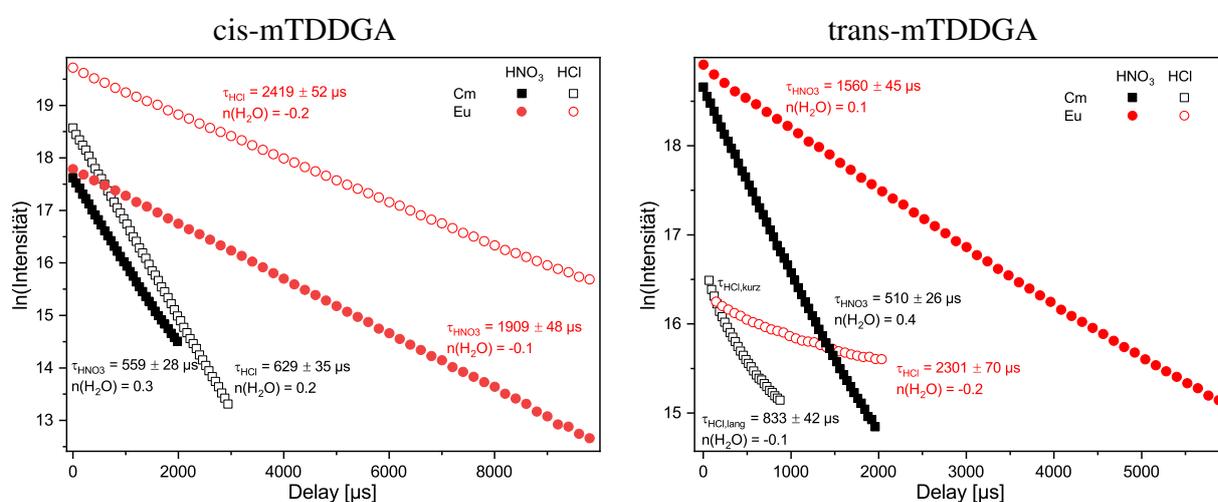


Abbildung 6.34.: Abnahme der Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzintensität der organischen Phase nach Extraktion aus HCl und HNO₃ mit cis- (links) und trans-mTDDGA (rechts) in Exxsol D80. Organische Phase: 0.5 mol/L cis/trans-mTDDGA in Exxsol D80. Wässrige Phase: 10⁻⁷ mol/L Cm(III) oder 10⁻⁵ mol/L Eu(III) in 5 mol/L HNO₃ oder 5 mol/L HCl.

Die Cm(III)- und Eu(III)-Lebensdauern nach Extraktion aus HCl mit cis-mTDDGA entsprechen 0.2 und -0.2 Molekülen Wasser in der ersten Koordinationssphäre der Metallionen, was die neunfache Koordination von Cm(III) und Eu(III) mit drei cis-mTDDGA-Molekülen bestätigt.

Im Falle von Cm(III) und trans-mTDDGA wird eine biexponentielle Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenzintensität beobachtet, da sowohl der 1:3- als auch der 1:2-Komplex unter Extraktionsbedingungen in der organischen Phase vorliegen. Dabei entspricht die Lebensdauer des 1:2-Komplex 0.8 Wassermolekülen, was auf die Anwesenheit von einem Molekül Wasser in der ersten Koordinationssphäre des Komplexes hindeutet.

Die Qualität der Spektren und die Speziation unter Extraktionsbedingungen belegen somit, dass cis-mTDDGA auch bei der Extraktion aus HCl der stärkere Ligand ist. Die Ergebnisse stimmen jedoch nicht mit den DFT-Rechnungen von Wilden *et al.* überein, laut denen dies in Abwesenheit von Nitrat für trans-mTDDGA der Fall sein sollte.^[161] Dies könnte daran liegen, dass die Rechnungen in der Gasphase durchgeführt wurden und Modelle zur Beschreibung von Lösungsmittelwechselwirkungen nur bedingt funktionieren.

6.2.11. Fazit

In diesem Teil der Arbeit wurde die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit den Liganden cis- und trans-mTDDGA mittels TRLFS, VSBS und DFT-Rechnungen charakterisiert und quantifiziert.

Zuerst wurden Speziationsuntersuchungen von Cm(III) und Eu(III) in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass das cis-Isomer der stärkere Ligand ist. Die Stabilitätskonstanten der 1:3-Komplexe sind um mehr als eine Größenordnung höher als die des trans-Isomers.

Aus Extraktionsuntersuchungen geht hervor, dass cis-mTDDGA dreiwertige Actiniden und Lanthaniden besser extrahiert als trans-mTDDGA^[203]. Um hierfür eine Erklärung zu liefern, wurden TRLFS-Untersuchungen von Cm(III) und Eu(III) in den organischen Phasen, welche durch Extraktion aus HCl oder HNO₃ gewonnen wurden, durchgeführt. Dabei konnten keine signifikanten Unterschiede für die Extraktion aus HCl oder HNO₃ festgestellt werden. Jedoch zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Emissionsspektren der organischen Phasen mit cis- und trans-mTDDGA. Die Spektren zeigen, dass unter Extraktionsbedingungen mit cis-mTDDGA unabhängig von der verwendeten Säure ausschließlich die $[M(\text{cis-mTDDGA})_3]^{3+}$ -Komplexe gebildet werden (M = Cm, Eu).

Im Falle von trans-mTDDGA deuten die Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren auf eine Mischung aus 1:3- und 1:2-Komplexen hin. Im Falle der Extraktion aus HNO₃ ist die Emissionsbande des 1:2-Komplexes im Vergleich zu der in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ um 3.8 nm bathochrom verschoben. Die zusätzliche Verschiebung wird durch die zusätzliche Koordination von Nitrat in der ersten Koordinationssphäre der Metallionen verursacht, wodurch ein ternärer Komplex der Form $[M(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$ (M = Cm, Eu) gebildet wird.

Die Koordination von Nitrat in der ersten Koordinationssphäre wurde zudem durch einphasige Untersuchungen in Abhängigkeit der Nitratkonzentration bestätigt. Dabei erfolgt mit zunehmender Nitratkonzentration die Bildung des ternären 1:2-Komplexes $[M(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$ (M = Cm, Eu).

Mittels Fluoreszenzlebensdaueremessungen von Cm(III) und Eu(III) mit cis-/trans-mTDDGA bei 0.1 mol/L TBAN konnte die die Anzahl der Wassermoleküle in diesen ternären 1:2-Komplex auf 1 oder 2 festgelegt werden. Somit ergeben sich unter Berücksichtigung verschiedener Koordinationsmodi κ des Nitrats drei mögliche Stöchiometrien, welche mittels DFT-Rechnungen optimiert wurden:

1. $[\text{M}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^2\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (bidentates Nitrat)
2. $[\text{M}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^{+}$ (monodentates Nitrat)
3. $[\text{M}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (monodentates Nitrat)

Dabei stellte sich der Komplex $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ als der energetisch günstigste heraus.

Einen weiteren Beweis für Nitrat in der ersten Koordinationssphäre lieferte die vibronische Seitenbandenspektroskopie. Vibronische Seitenbanden wurden in An- und Abwesenheit von Nitrat gemessen. Dabei konnte eine Bande identifiziert werden, die anhand von quantenchemischen Rechnungen der asymmetrischen Streckschwingung des koordinierten Nitrats in $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ zugeordnet werden konnte.

Die schlechteren Extraktionseigenschaften von trans-mTDDGA im Vergleich zu cis-mTDDGA können somit auf die unterschiedliche Speziation unter Extraktionsbedingungen zurückgeführt werden. Im Fall von trans-mTDDGA liegt neben dem 1:3-Komplex auch ein 1:2-Komplex vor, welcher im Falle von cis-mTDDGA nicht gebildet wird, da cis-mTDDGA im Vergleich zu trans-mTDDGA der stärkere Ligand ist.

7. Untersuchungen in Abhängigkeit der Pu(IV)-Konzentration sowie Alpharadiolyse

Die Feedlösung des EURO-GANEX-Prozesses enthält hohe Konzentrationen an Pu(IV). Potentielle Extraktionssysteme müssen deshalb mit relevanten Plutoniumkonzentrationen getestet werden. Dabei werden Maximalkonzentrationen oder Maximalkonzentrationsbereiche bestimmt, welche auch als Beladungskapazität bezeichnet werden. Diese sind essentiell für die Sicherheitsabschätzung eines Extraktionsprozesses.

Brown *et al.* untersuchten die Plutoniumbeladung des EURO-GANEX-Systems. Es konnten 35 g/L Pu(IV) aus 3 mol/L HNO₃ oder 30 g/L aus 4.5 mol/L HNO₃ mit 0.2 mol/L TODGA und 0.5 mol/L DMDOHEMA in Exxsol D80 extrahiert werden.^[11] Die Verwendung von DMDOHEMA als Modifier ist hierbei essentiell, um eine ausreichende Plutoniumbeladung zu gewährleisten.

Die Systeme, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit untersucht werden, sollen ohne Modifier vergleichbar große Konzentrationen an Plutonium extrahieren können. Dies wäre aufgrund der einfacheren Zusammensetzung der organischen Phase ein großer Fortschritt.

Im Rahmen der Arbeit wurden sowohl das TODGA/DIPB- (vgl. Kapitel 6.1) als auch das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System (vgl. Kapitel 6.2) mit Pu(IV) beladen, um die Beladungskapazität zu ermitteln. Vor Beginn der Untersuchungen wurde mittels Absorptionsspektroskopie die Oxidationsstufe der Pu(IV)-Stammlösung überprüft.

7.1. Bestimmung der Beladungskapazität der untersuchten organischen Systeme

7.1.1. TODGA/DIPB

Um die Pu-Beladungseigenschaften des TODGA/DIPB-Systems zu untersuchen, wurde Pu(IV) im Konzentrationsbereich 0.5 - 40 g/L in jeweils 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB extrahiert. Abbildung 7.1 zeigt wässrige und beladene organischen Phase nach der Extraktion. Die gelb, rötliche Farbe der Lösungen ist auf die Lichtquelle des Abzugs zurückzuführen. Unter Blitzlicht oder Tageslicht zeigen alle Lösungen die für Pu(IV) charakteristische grünliche Farbe (vgl. Abbildung 7.5).

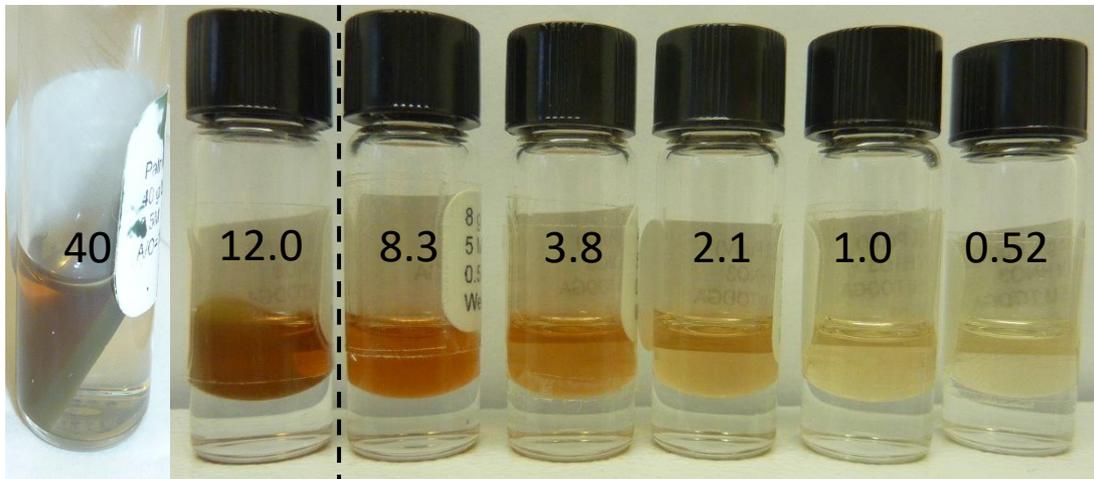


Abbildung 7.1.: Proben der Pu(IV)-Extraktion mit TODGA/DIPB nach Schütteln und Zentrifugieren. Die Zahlen geben die initiale Pu(IV)-Konzentration in der wässrigen Phase in g/L wieder. Die gestrichelte Linie zeigt die Beladungsgrenze an. Wässrige Phase: 0.52 - 40 g/L Pu(IV) in 5 mol/L HNO₃. Organische Phase: 0.5 mol/L TODGA in DIPB. A/O = 1; t = 1 h; T = 22 °C.

Aus Abbildung 7.1 geht hervor, dass die Beladungskapazität für die Extraktion von Pu(IV) aus 5 mol/L HNO₃ mit TODGA/DIPB zwischen 8.3 g/L und 12 g/L Plutonium liegt, da in der Probe mit 12 g/L ein Feststoff an der Phasengrenze beobachtet wird. In der Probe mit 40 g/L ist dieser sehr deutlich ausgeprägt. Aufgrund der Zentrifugation und der hohen Viskosität bildet dieser eine diagonale Schicht durch das Probengefäß.

Zur Bestimmung der Plutoniumkonzentration in der organischen Phase mittels ICP-MS muss das Plutonium in eine wässrige Phase rückextrahiert werden. Dazu wurde eine zweifache Rückextraktion mit 4 mol/L Acetohydroxamsäure (AHA, siehe Abbildung 7.2) in 0.3 mol/L HNO₃ durchgeführt (Phasenverhältnis A/O = 10). AHA wird auch im EURO-GANEX-Prozess zur

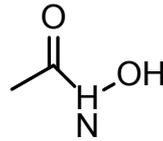


Abbildung 7.2.: Strukturformel von AHA.

Rückextraktion von Plutonium aus der beladenen organischen Phase verwendet.^[9,10] Bei der Rückextraktion mit AHA wird Pu(IV) zu Pu(III) reduziert.^[204,205]

Zur Bestimmung von Verteilungsverhältnissen und der Plutoniumkonzentration in der organischen Phase wurden mittels ICP-MS folgende Plutoniumkonzentrationen bestimmt:

- Wässrige Phase vor der Extraktion: $[\text{Pu(IV)}]_{\text{ini}}$
- Wässrige Phase nach der Extraktion: $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq,eq}}$
- Wässrige Phase nach der ersten AHA-Rückextraktion: $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq,1.AHA}}$
- Wässrige Phase nach der zweiten AHA-Rückextraktion: $[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq,2.AHA}}$

Abbildung 7.3 gibt die Pu(IV)-Verteilungsverhältnisse für die erste Rückextraktion mit AHA wieder.

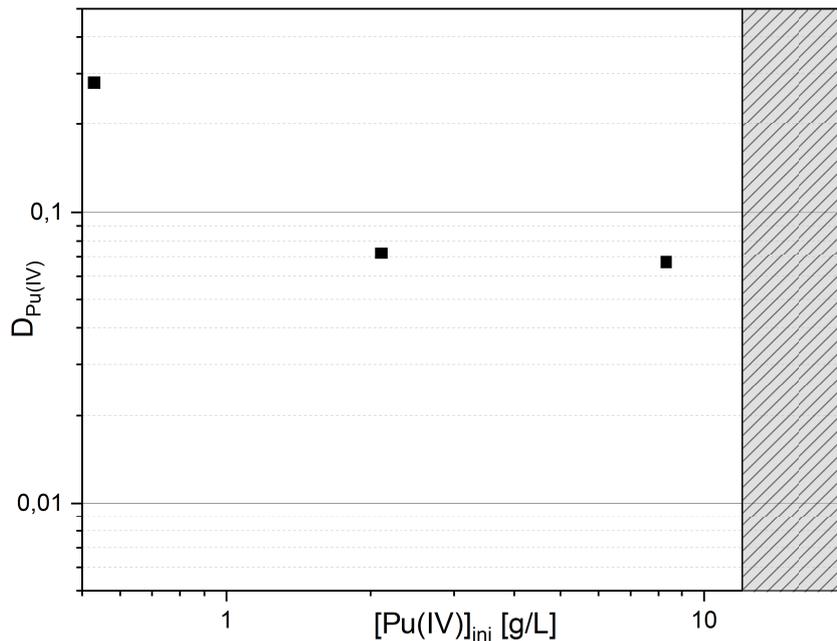


Abbildung 7.3.: Pu(IV)-Verteilungsverhältnisse für die erste Rückextraktion mit AHA. Wässrige Phase: 4 mol/L AHA in 0.3 mol/L HNO₃. Organische Phase: 0.5 mol/L TODGA in DIPB beladen mit 0.52 - 8.3 g/L Pu(IV). A/O = 10; t = 1 h; T = 22 °C.

Die Verteilungsverhältnisse der Rückextraktion liegen zwischen 0.067 - 0.28. Plutonium wird somit bei einem Phasenverhältnis von $A/O = 10$ zu 99.3% - 97.3% in einem Schritt rückextrahiert. Bei einer zweimaligen Rückextraktion kann somit von einer annähernd quantitativen Rückextraktion von Plutonium ausgegangen werden.

Die Plutoniumgleichgewichtskonzentration $[\text{Pu(IV)}]_{\text{org,eq}}$ in der organischen Phase wurde sowohl mittels Gleichung 7.1 als auch Gleichung 7.2 berechnet:

$$[\text{Pu(IV)}]_{\text{org,eq}} = [\text{Pu(IV)}]_{\text{ini}} - [\text{Pu(IV)}]_{\text{aq,eq}} \quad (7.1)$$

$$[\text{Pu(IV)}]_{\text{org,eq}} = [\text{Pu(IV)}]_{\text{aq,1.AHA}} + [\text{Pu(IV)}]_{\text{aq,2.AHA}} \quad (7.2)$$

Abbildung 7.4 zeigt die Pu(IV)-Konzentration in der organischen Phase sowie die Pu(IV)-Verteilungsverhältnisse als Funktion der initialen Pu(IV)-Konzentration.

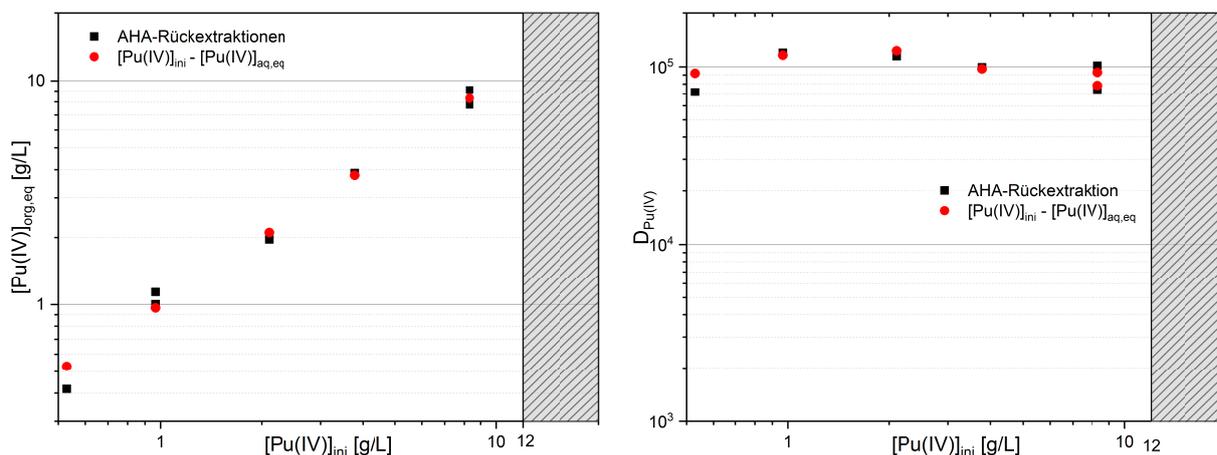


Abbildung 7.4.: Pu(IV)-Beladungsisotherme (links) und Pu(IV)-Verteilungsverhältnisse (rechts) als Funktion der initialen Pu(IV)-Konzentration. Der schraffierte Bereich zeigt die Beladungsgrenze. Wässrige Phase: 0.52 - 8.3 g/L Pu(IV) in 5 mol/L HNO_3 . Organische Phase: 0.5 mol/L TODGA in DIPB. $A/O = 1$; $t = 1$ h; $T = 22$ °C.

Die Beladungsisotherme für TODGA/DIPB zeigt, dass die Plutoniumkonzentrationen in der organischen Phase annähernd der initialen Plutoniumkonzentration entspricht, was auf sehr hohe Verteilungsverhältnisse hindeutet und durch die bestimmten Verteilungsverhältnisse ($D_{\text{Pu(IV)}} \approx 10^5$) bestätigt wird. Die Werte der nach Gleichungen 7.1 und 7.2 berechneten Plutoniumkonzentration sind dabei in guter Übereinstimmung. Dies spricht für eine gute Phasentrennung und eine vollständige Rückextraktion.

Mit zunehmender Beladung nehmen die Verteilungsverhältnisse leicht ab. Dies sollte jedoch nicht überbewertet werden, da bereits kleinste Konzentrationen an organischen Verunreinigungen

gen in der wässrigen Phase zu einer starken Verringerung der Verteilungsverhältnisse führen können. Der Fehler für Verteilungsverhältnisse im Bereich von 10^{-3} - 10^3 liegt zwischen 10% und 20%. Für Verteilungsverhältnisse in der Größenordnung von 10^5 ist der Fehler deutlich größer. Damit sind die bestimmten Verteilungsverhältnisse als konstant anzusehen.

Mit einer Beladungskapazität zwischen 8.3 g/L und 12.1 g/L weist das TODGA/DIPB-System eine deutlich geringere Beladungskapazität als das EURO-GANEX-System auf, welches unter Verwendung des Modifiers DMDOHEMA aus 3 mol/L HNO_3 maximal mit 35 g/L Pu(IV) beladen werden kann.^[11]

7.1.2. cis-mTDDGA/Exxsol D80

Um die Beladungseigenschaften des cis-mTDDGA/Exxsol-D80-Systems zu untersuchen, wurde Pu(IV) im Konzentrationsbereich 2.1 - 48 g/L in jeweils 5 mol/L HNO_3 mit 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 extrahiert. Abbildung 7.1 zeigt die Extraktionsproben nach der Extraktion.

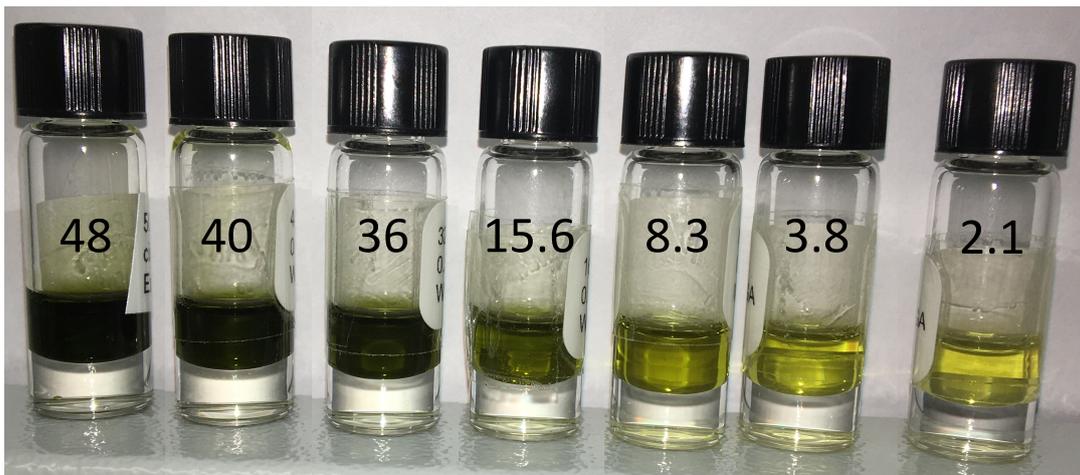


Abbildung 7.5.: Proben der Pu(IV)-Extraktion mit cis-mTDDGA/Exxsol D80 nach Schütteln und Zentrifugieren. Die Zahlen geben die initiale Pu(IV)-Konzentration in der wässrigen Phase in g/L wieder. Wässrige Phase: 2.1 - 48 g/L Pu(IV) in 5 mol/L HNO_3 . Organische Phase: 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80. A/O = 1; t = 1 h; T = 22 °C.

Die in Abbildung 7.1 dargestellten Proben weisen alle eine scharfe Phasengrenze auf, auch wenn dies nur schwer erkennbar ist. Außerdem wurde in keiner Probe ein Feststoff oder eine dritte Phase beobachtet. Die Beladungskapazität für die Extraktion von Pu(IV) aus 5 mol/L HNO_3 mit cis-mTDDGA/Exxsol D80 liegt somit oberhalb von 48 g/L.

Die Bestimmung der Plutoniumkonzentration in der organischen Phase erfolgt analog der des TODGA/DIPB-Systems. Die Verteilungsverhältnisse für die erste Rückextraktion von Plutonium mit AHA sind in Abbildung 7.6 dargestellt.

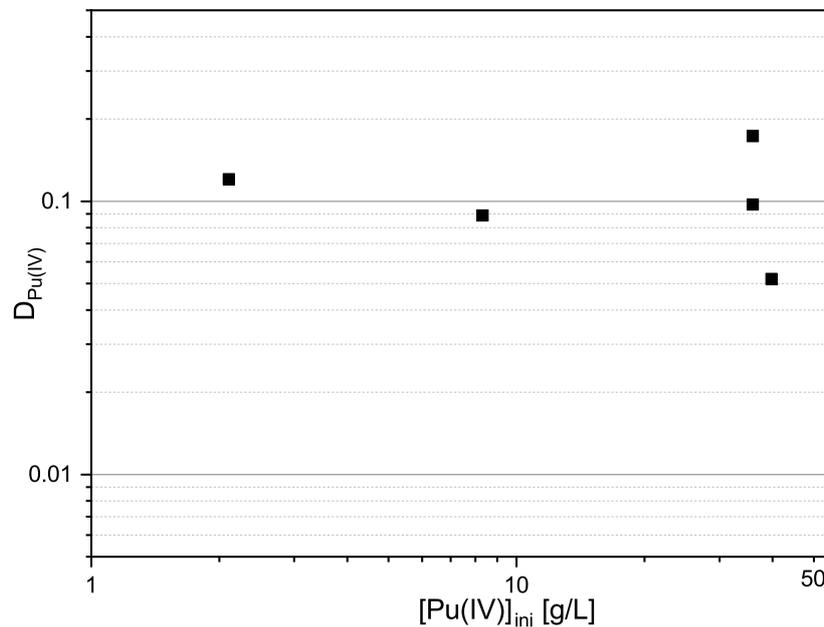


Abbildung 7.6.: Pu(IV)-Verteilungsverhältnisse für die erste Rückextraktion mit AHA. Wässrige Phase: 4 mol/L AHA in 0.3 mol/L HNO₃. Organische Phase: 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 beladen mit 2.1 - 48 g/L Pu(IV). A/O = 10; t = 1 h; T = 22°C.

Die Verteilungsverhältnisse der Rückextraktion mit AHA liegen zwischen 0.052 - 0.17. Dies entspricht bei einem Phasenverhältnis von A/O = 10 einer Rückextraktion von 99.5% - 98.3%. Mit einer zweifachen Rückextraktion wird somit eine annähernd quantitative Rückextraktion von Plutonium aus der beladenen organischen Phase erreicht.

Die Plutoniumkonzentrationen in der organischen Phase wurden anhand von Gleichung 7.1 und 7.2 berechnet. Sie sind in Abbildung 7.7 zusammen mit den Pu(IV)-Verteilungsverhältnissen in Abhängigkeit der initialen Plutoniumkonzentration dargestellt.

Die Plutoniumkonzentrationen in der organischen Phase entsprechen annähernd den initialen Plutoniumkonzentrationen, was hohe Verteilungsverhältnisse andeutet. Die bestimmten Verteilungsverhältnisse bestätigen dies. Die Werte der Plutoniumkonzentrationen, welche anhand von Gleichung 7.1 und 7.2 bestimmt wurden, sind dabei ebenfalls in guter Übereinstimmung.

Für initiale Plutoniumkonzentrationen größer 40 g/L werden in der organischen Phase außerdem Plutoniumkonzentrationen nachgewiesen, welche durch die Extraktion von ausschließlich 1:3-Komplexen nicht erklärt werden können. Zum Beispiel können mit 0.5 mol/L cis-mTDDGA, unter der Annahme, dass nur 1:3-Komplexe an der Extraktion beteiligt sind, maximal 0.17 mol/L bzw. 40 g/L Pu(IV) extrahiert werden.

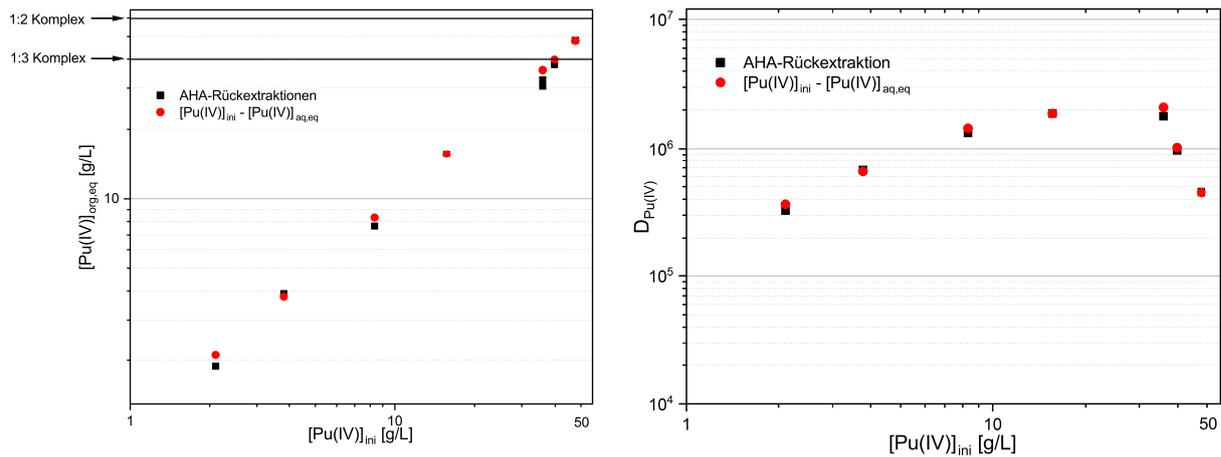


Abbildung 7.7.: Pu(IV)-Beladungsisotherme (links) und Pu(IV)-Verteilungsverhältnisse als Funktion der initialen Pu(IV)-Konzentration (rechts). Wässrige Phase: 2.1 - 48 g/L Pu(IV) in 5 mol/L HNO₃. Organische Phase: 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80. A/O = 1; t = 1 h; T = 22 °C.

Höhere Pu(IV)-Konzentrationen in der organischen Phase resultieren aus der Bildung von niedrigeren Komplexen, wie zum Beispiel dem 1:2-Komplex. Die Bildung von 1:2-Komplexen unter Extraktionsbedingungen wurde schon in Ln(III)-Beladungsversuchen mit TODGA beobachtet (siehe Kapitel 6.1.4 und 6.1.5).

Die Plutoniumverteilungsverhältnisse steigen mit zunehmender initialer Plutoniumkonzentration von $3 \cdot 10^5$ auf $2 \cdot 10^6$ an. Dies könnte auf die höhere Nitratkonzentration durch die hohe Plutoniumbeladung zurückzuführen sein. Für initiale Plutoniumkonzentrationen größer 36 g/L nehmen die Verteilungsverhältnisse wieder ab, was aus der zunehmenden Beladung der organischen Phase resultiert. Jedoch sollte auch hier dieser Trend aufgrund der Fehler bei Verteilungsverhältnissen von 10^6 nicht überinterpretiert werden.

Das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System zeichnet sich durch eine hohe Pu(IV)-Beladungskapazität für die Extraktion von Pu(IV) aus 5 mol/L HNO₃ aus. Die Beladungskapazität liegt oberhalb von 48 g/L Pu(IV). Dieser Wert unterscheidet sich von der von Malmbeck *et al.* bestimmten Beladungskapazität von 32 g/L in n-Dodekan.^[21] Die Verwendung von Exxsol D80, einem verzweigten Alkan, führt somit zu einer verbesserten Plutoniumbeladung, was auch schon für andere Systeme gezeigt werden konnte.^[132]

Das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System weist außerdem eine höhere Beladungskapazität als das EURO-GANEX-System auf, mit dem 35 g/L Pu(IV) aus 3 mol/L HNO₃ oder 30 g/L aus 4.5 mol/L HNO₃ extrahiert werden. Dazu wird jedoch der Modifier DMDOHEMA benötigt, was im Falle des cis-mTDDGA/Exxsol D80-System nicht der Fall ist.^[11] Die Verwendung von cis-mTDDGA in Exxsol D80 stellt somit eine hervorragende Option zur Optimierung des EURO-GANEX-Prozesses dar.

7.2. Bestimmung der Oxidationsstufe von Plutonium in der organischen Phase der untersuchten Systeme

Plutonium kann verschiedene stabile Oxidationsstufen in Lösung aufweisen. Diese können zudem nebeneinander vorliegen. Da sich die grundlegenden chemischen Eigenschaften der einzelnen Oxidationsstufen stark unterscheiden, ist deren Bestimmung essentiell.

Zur Bestimmung der Oxidationsstufe des extrahierten Plutoniums wurden 8.3 g/L Pu(IV) aus 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB und 40 g/L Pu(IV) in 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 extrahiert und Absorptionsspektren der organischen Phasen aufgenommen. Die im Folgenden gezeigten Absorptionsspektren wurden basislinienkorrigiert, weshalb keine Extinktionskoeffizienten bestimmt werden konnten. Die Absorptionsspektren dienen jedoch zur qualitativen Bestimmung der Pu-Oxidationsstufe in Lösung.

Die Absorptionsspektren der organischen Phasen nach Extraktion von 8.3 g/L Pu mit TODGA/DIPB und 40 g/L Pu mit cis-mTDDGA/Exxsol D80 sind in Abbildung 7.8 dargestellt.

Die Absorptionsspektren von Plutonium in TODGA/DIPB und cis-mTDDGA/Exxsol D80 weisen wesentliche Gemeinsamkeiten auf. In beiden Spektren ist die charakteristische Pu(IV)-Absorptionsbande bei $\lambda = 489.8$ nm (TODGA/DIPB) bzw. $\lambda = 493.6$ nm (cis-mTDDGA/Exxsol D80) zu beobachten. Es ist außerdem direkt zu erkennen, dass in keiner der beiden Proben Pu(VI) vorliegt. Dieses würde sich durch eine extrem schmale und sehr intensive Absorptionsbande bei $\lambda = 831$ nm ($\epsilon_{831\text{nm}} \approx 270 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) auszeichnen.

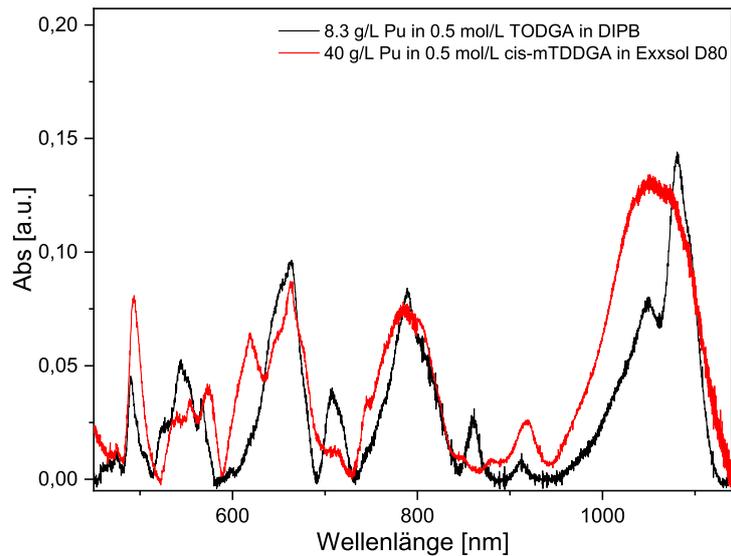


Abbildung 7.8.: Vis/NIR-Spektren der organischen Phasen nach der Extraktion von Plutonium mit TODGA/DIPB und cis-mTDDGA/Exxsol D80. $[\text{Pu}] = 0.083 \text{ g/L}$ ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{ini}} = 8.3 \text{ g/L}$) in 0.5 mol/L TODGA in DIPB. $[\text{Pu}] = 0.2 \text{ g/L}$ ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{ini}} = 40 \text{ g/L}$) in 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80.

Es lassen sich jedoch auch Unterschiede erkennen, insbesondere im Bereich zwischen 569 und 630 nm, bei 700 nm und 855 nm. Diese könnten durch das eventuelle Vorliegen von Pu(III) in Lösung verursacht werden. In Abbildung 7.9 werden die Spektren der organischen Phasen mit dem Absorptionsspektrum der Pu(IV)-Stammlösung einzeln verglichen.

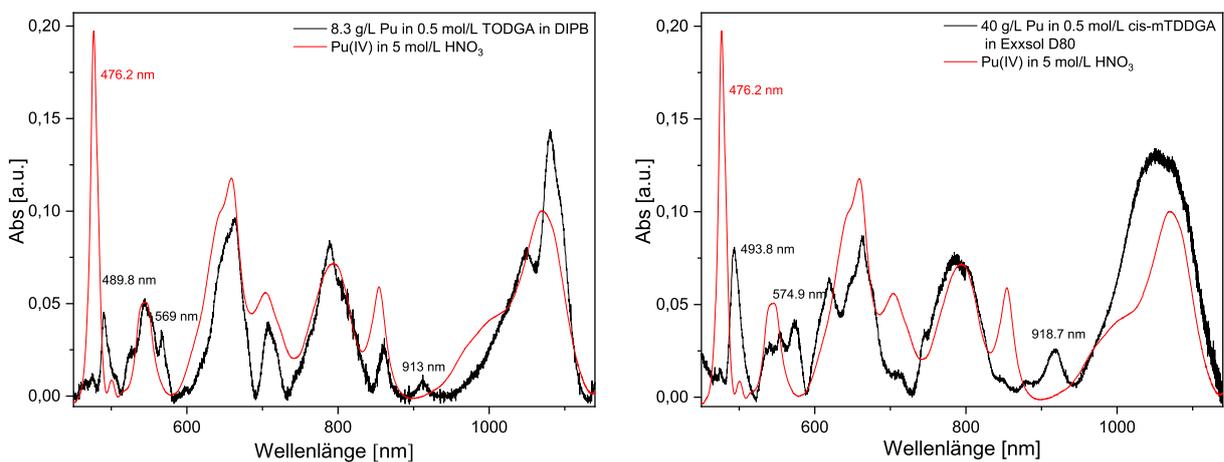


Abbildung 7.9.: Vergleich der Absorptionsspektren der organischen Phasen nach Extraktion von Plutonium mit TODGA/DIPB und cis-mTDDGA/Exxsol D80 mit dem Absorptionsspektrum der Pu(IV)-Stammlösung. Links: $[\text{Pu}] = 0.083 \text{ g/L}$ ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{ini}} = 8.3 \text{ g/L}$) in 0.5 mol/L TODGA in DIPB. Rechts: $[\text{Pu}] = 0.2 \text{ g/L}$ ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{ini}} = 40 \text{ g/L}$) in 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80. Pu(IV)-Stammlösung: $[\text{Pu}] = 0.68 \text{ g/L}$ ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{ini}} = 68 \text{ g/L}$) in 5 mol/L HNO_3 .

Vergleicht man das Absorptionsspektrum von Plutonium in TODGA/DIPB mit dem Pu(IV)-Referenzspektrum, lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung feststellen. Die charakteristische Pu(IV)-Absorptionsbande, welche in 5 mol/L HNO₃ bei 476.2 nm auftritt, ist in TODGA/DIPB um 13.6 nm rotverschoben. Ebenso sind die Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 664.2$ nm und $\lambda_{\text{max}} = 860.0$ nm um 6.6 nm rotverschoben. Die bathochromen Verschiebungen werden durch die größere Ligandenfeldaufspaltung am Pu(IV) durch TODGA verursacht. Die Ergebnisse zeigen, dass Plutonium in TODGA/DIPB ausschließlich in der Oxidationsstufe IV vorliegt.

Vergleicht man das Absorptionsspektrum von Plutonium in cis-mTDDGA/Exxsol D80 mit dem Pu(IV)-Referenzspektrum, werden größere Unterschiede beobachtet. Die Banden bei 704.8 nm und 855.4 nm fehlen fast vollständig und neue Banden bei 574.9 nm und 618.5 nm treten auf. Die charakteristische Pu(IV)-Absorptionsbande bei 493.8 nm ist dennoch zu beobachten. Sie ist 17.6 nm bathochrom zum Referenzspektrum verschoben, was ebenfalls auf die Komplexbildung von Pu(IV) durch cis-mTDDGA zurückzuführen ist.

Um eine Aussage treffen zu können, ob Pu(III) in der organischen Phase von cis-mTDDGA/Exxsol D80 vorliegt, wird ein Pu(III)-Referenzspektrum aufgenommen. Die Pu(III)-Lösung wurde in situ durch Reduktion der Pu(IV)-Stammlösung mit Hydroxylamin in einer Schraubdeckelküvette hergestellt.^[206] Das Pu(III)-Spektrum im Vergleich zu dem Pu(IV)-Spektrum in 5 mol/L HNO₃ ist in Abbildung A.13 im Anhang dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die charakteristische Pu(IV)-Absorptionsbande bei 476.2 nm fehlt. Stattdessen zeigt das Spektrum die charakteristische Pu(III)-Doppelbande bei 568.8 nm und 602.4 nm.

Anschließend wurde Pu(III) mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB extrahiert, welches vergleichbare Komplexbildungseigenschaften wie cis-mTDDGA besitzt. Die Pu(III)-Absorptionsspektren der wässrigen und organischen Phase sind in Abbildung 7.10 dargestellt.

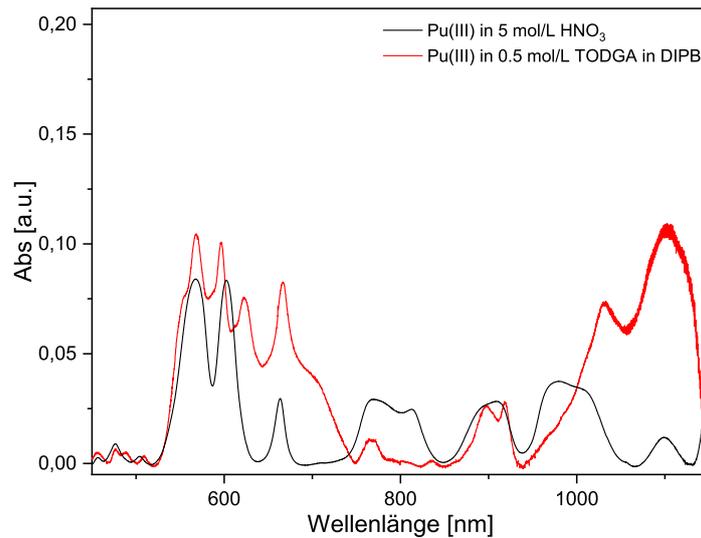


Abbildung 7.10.: Vergleich der Pu(III)-Absorptionsspektren in 5 mol/L HNO_3 und in 0.5 mol/L TODGA in DIPB. $[\text{Pu(III)}] = 0.68 \text{ g/L}$.

Beide Spektren zeigen die charakteristischen Pu(III)-Absorptionsbanden. Die Pu(III)-Doppelbande bei 568.8 nm und 602.4 nm ist in der organischen Phase stärker aufgespalten, und es treten drei Absorptionsmaxima bei 568.8 nm, 596.6 nm und 622.4 nm auf. Die breite Bande im Bereich von 750 bis 820 nm fehlt in der organischen Phase fast vollständig.

Das Pu(III)-Absorptionsspektrum in 0.5 mol/L TODGA in DIPB wird als Pu(III)-Referenz verwendet und zusammen mit dem Absorptionsspektrum der Pu(IV)-Stammlösung mit dem experimentellen Spektrum von Plutonium in cis-mTDDGA/Exxsol D80 verglichen (Abbildung 7.11).

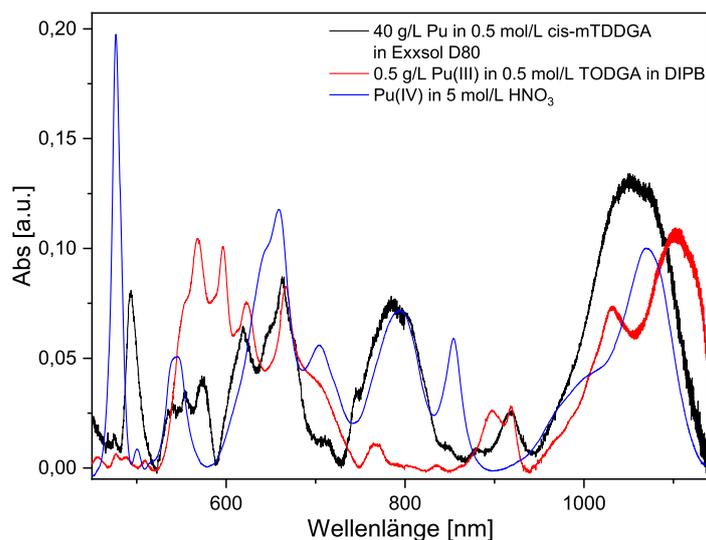


Abbildung 7.11.: Absorptionsspektren von 40 g/L Plutonium in cis-mTDDGA/Exxsol D80 sowie der Pu(III)- und Pu(IV)-Referenz. cis-mTDDGA/Exxsol D80: $[\text{Pu}] = 0.2 \text{ g/L}$ in 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80; Pu(III)-Referenz: $[\text{Pu(III)}] = 0.68 \text{ g/L}$ in 0.5 mol/L TODGA/DIPB; Pu(IV)-Referenz: $[\text{Pu(IV)}] = 0.68 \text{ g/L}$ in 5 mol/L HNO_3 .

Die zuvor festgestellten Abweichungen zwischen dem Absorptionsspektrum von Plutonium in cis-mTDDGA/Exxsol D80 und dem Pu(IV)-Referenzspektrum lassen sich mit Hilfe des Pu(III)-Referenzspektrums nun sehr gut beschreiben. Die Absorptionsbanden bei 574.9 nm und 618.5 nm werden durch die Anwesenheit von Pu(III) in Lösung erklärt.

Bei der Extraktion von Pu(IV) aus 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 findet somit eine partielle Reduktion statt, weshalb in der organischen Phase eine Mischung aus Pu(III) und Pu(IV) vorliegt.

Wie die Untersuchungen zur Beladung mit Plutonium jedoch gezeigt haben, bedeutet dies keine Nachteile für die Beladungskapazität der organischen Phase. Pu(III) wird auch sehr gut mit Diglycolamiden komplexiert bzw. extrahiert.

7.3. Stabilität des TODGA/DIPB- und cis-mTDDGA/Exxsol D80-Systems gegenüber Alpharadiolyse

Neben der Beladungskapazität für Pu(IV) wurde auch die Stabilität der organischen Phasen gegen Alpharadiolyse untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass sowohl hydrophile als auch lipophile Diglycolamide durch Alpha- und Gammastrahlung in kleinere Bruchstücke gespalten werden. Dieser Vorgang wird als Radiolyse bezeichnet. Die Radiolyse findet dabei auf mehrere Arten statt. Mittels verschiedener Analysemethoden (Massenspektrometrie, Chromatografie, etc.) konnte dabei die Dealkylierung und die Deaminierung der Diglycolamide sowie deren Spaltung an der Etherbrücke bestätigt werden.^[207–210]

8.3 g/L Pu(IV) wurden aus 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB bzw. 36 g/L Pu(IV) in 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 extrahiert und über einen Zeitraum von 5 Monaten wurden Probenahmen durchgeführt. Die Plutoniumkonzentration in der organischen Phase wurde als Funktion der akkumulierten Dosis bestimmt.

Für beide Systeme wurden jeweils drei Proben angesetzt:

1. inaktive Referenz: 5 mol/L HNO₃ in ständigem Kontakt mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB bzw. 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80.
2. Pu(IV)-Probe mit Kontakt: Pu(IV) in 5 mol/L HNO₃ wurde mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB oder 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 extrahiert. Zur Probenahme wurden gleiche Volumina der wässrigen und organischen Phase abgetrennt.

3. Pu(IV)-Probe ohne Kontakt: Pu(IV) in 5 mol/L HNO₃ wurde mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB oder 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und ohne Kontakt zur wässrigen Phase aufbewahrt.

Die inaktive Referenz dient dazu, die Auswirkungen der Hydrolyse auf die organische Phase zu untersuchen. Im Falle der Pu(IV)-Probe ohne Kontakt zur wässrigen Phase sollte der Einfluss der Hydrolyse ausgeschlossen werden. Darüber hinaus sollen dadurch jene Stationen eines Extraktionsprozesses simuliert werden, in welchen kein Kontakt zur wässrigen Phase besteht – beispielsweise wenn die Lösung durch Leitungen gepumpt, gesammelt oder aufkonzentriert wird. Es sei angemerkt, dass die Proben zwischen den einzelnen Probenahmen nicht geschüttelt oder zentrifugiert wurden.

7.3.1. TODGA/DIPB

Um die Stabilität des TODGA/DIPB-Systems gegenüber Alpharadiolyse zu untersuchen, wurden 8.3 g/L Pu(IV) mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB extrahiert. Die α -Dosisleistung betrug dabei 1.6 kGy/d; die Dichte der organischen Phase war $\rho_{\text{org.Phase}} = 918 \text{ g/L}$ und die mittlere Zerfallsenergie betrug 5.138 MeV.

Abbildung 7.12 zeigt Bilder der Pu(IV)-Proben und der inaktiven Referenz als Funktion der akkumulierten Dosis.

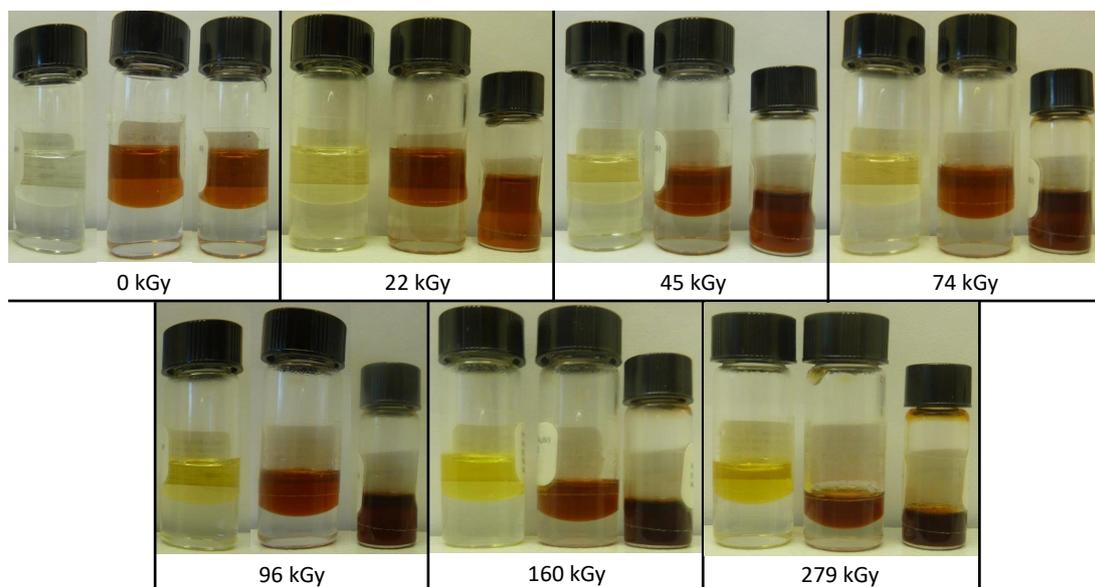


Abbildung 7.12.: Pu(IV)-Proben nach Extraktion mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB als Funktion der akkumulierten Dosis. Von links nach rechts: inaktive Referenz, aktive Proben im Kontakt und ohne Kontakt mit HNO₃. 8.3 g/L Pu; Dosisleistung: 1.6 kGy/d; 5 mol/L HNO₃.

Innerhalb der fünf Monate, in welchen 279 kGy akkumuliert wurden, konnte optisch keine dritte Phase und kein Feststoff in einer der Beladungsproben oder der inaktiven Referenz beobachtet werden. Jedoch trat nach einer akkumulierten Dosis von 22 kGy in der inaktiven Referenz eine Gelbfärbung der organischen Phase auf. Dies deutet auf die Nitrierung des aromatischen Lösungsmittels hin.

Die Plutoniumkonzentration in den organischen Phasen als Funktion der akkumulierten Dosis ist in Abbildung 7.13 dargestellt.

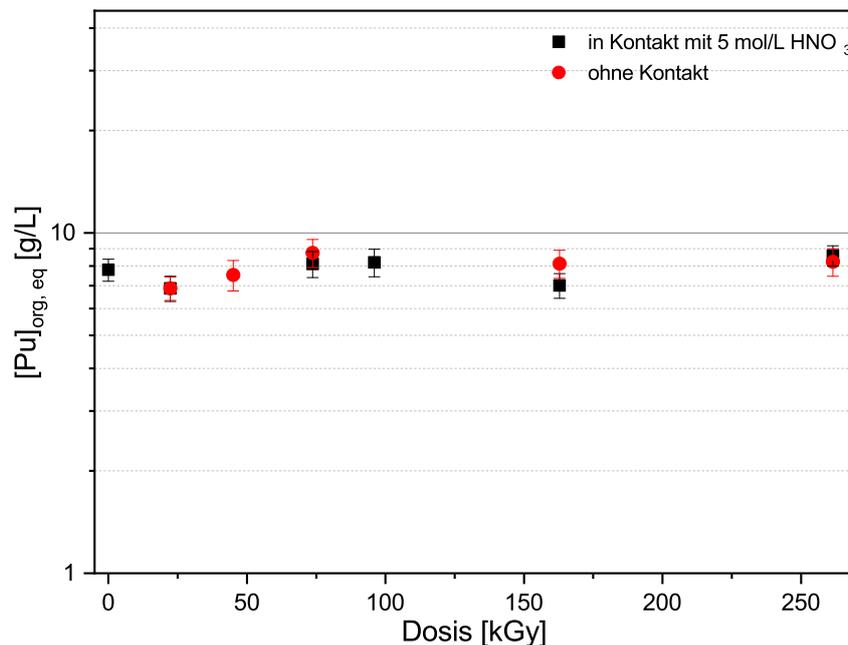


Abbildung 7.13.: Pu-Konzentration in den organischen Phasen als Funktion der akkumulierten Dosis nach Extraktion von 8.3 g/L Pu mit 0.5 mol/L TODGA in DIPB (mit und ohne Kontakt mit 5 mol/L HNO₃). α -Dosisleistung: 1.6 kGy/d.

Für beide aktiven Proben, sowohl in Kontakt als auch ohne Kontakt mit 5 mol/L HNO₃, lag die Plutoniumkonzentration in den organischen Phasen zwischen 6.8 g/L und 8.7 g/L.

Die Ergebnisse zeigen, dass für das TODGA/DIPB-System die Plutoniumkonzentration in der organischen Phase bis zu einer akkumulierten Dosis von 279 kGy konstant ist und eine mögliche Alpharadiolyse des Extraktionsligandens die Beladung der organischen Phase nicht beeinflusst. Dies kann unter anderem auf das aromatische Lösungsmittel zurückgeführt werden. Aromatische Lösungsmittel können Radikale, welche durch Radiolyse entstehen, abfangen und so die Extraktionsmittel schützen.^[211,212]

7.3.2. cis-mTDDGA/Exxsol D80

Um die Stabilität des cis-mTDDGA/Exxsol D80-Systems gegen Alphanradiolyse zu untersuchen, wurden 36 g/L Pu(IV) aus 5 mol/L HNO₃ mit 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 extrahiert und die Plutoniumkonzentration in der organischen Phase als Funktion der akkumulierten Dosis bestimmt. Die α -Dosisleistung in den organischen Phasen betrug 6.7 kGy/d; die Dichte der organischen Phase war $\rho_{\text{org.Phase}} = 910 \text{ g/L}$ und die mittlere Zerfallsenergie betrug 5.138 MeV.

Abbildung 7.14 zeigt Bilder der Pu(IV)-Proben und der inaktiven Referenz als Funktion der akkumulierten Dosis.

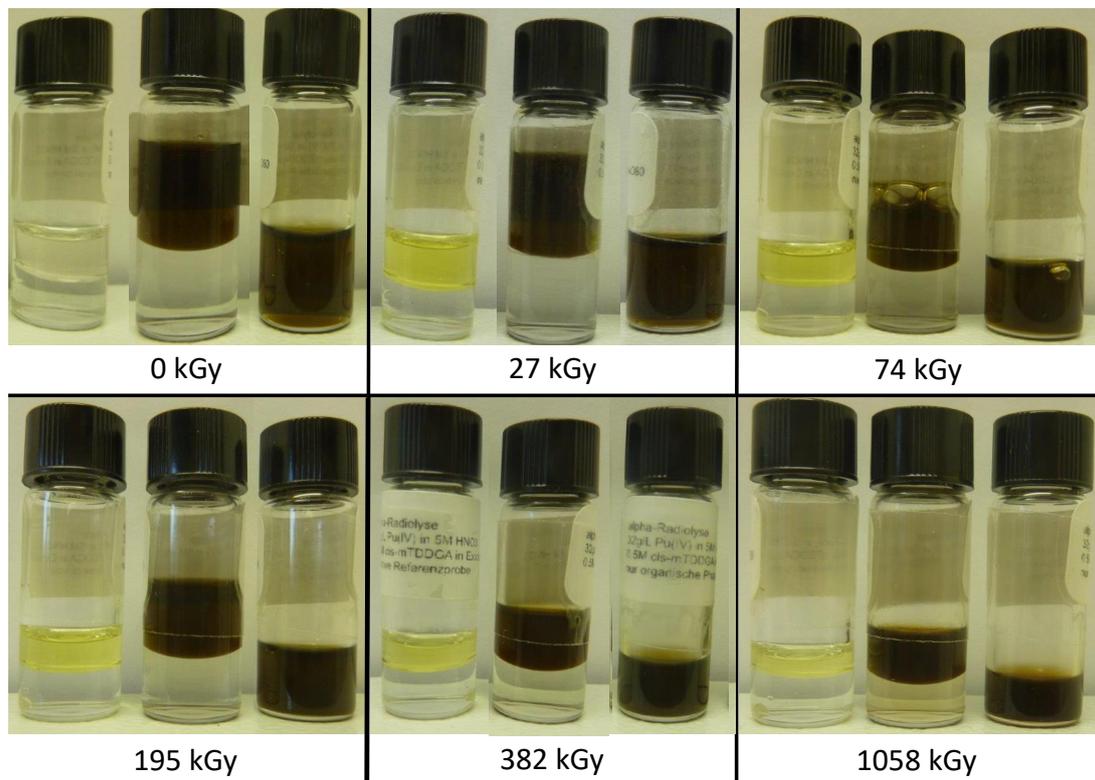


Abbildung 7.14.: Pu(IV)-Proben nach Extraktion mit 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 als Funktion der akkumulierten Dosis. Von links nach rechts: inaktive Referenz, aktive Proben mit und ohne Kontakt mit HNO₃. 36 g/L Pu; α -Dosisleistung: 6.7 kGy/d; 5 mol/L HNO₃.

Innerhalb der fünf Monate, in welchen die Probenahmen durchgeführt wurden, wurde eine Dosis von 1058 kGy akkumuliert. In dieser Zeit bzw. bis zu dieser Dosis konnte in keiner der drei Proben ein Feststoff oder eine dritte Phase festgestellt werden. Jedoch färbte sich im Laufe der Zeit die organische Phase in der inaktiven Referenz gelb. Dies deutet wie für das TODGA/DIPB-System auf eine Nitrierung hin.

Abbildung 7.15 zeigt die Plutoniumkonzentration in den organischen Phasen als Funktion der akkumulierten Dosis.

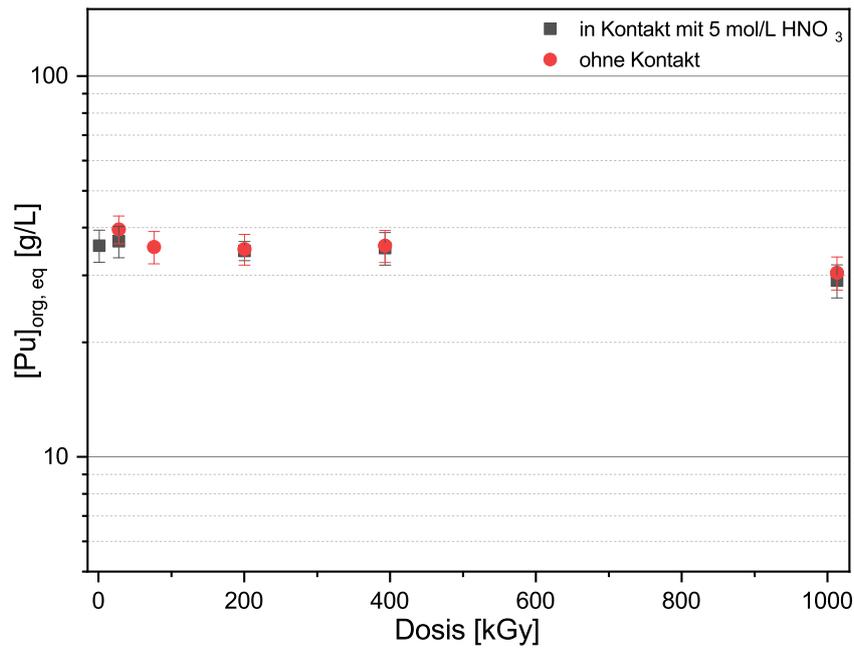


Abbildung 7.15.: Pu-Konzentration in den organischen Phasen als Funktion der akkumulierten Dosis nach Extraktion von 36 g/L Pu mit 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80 (mit und ohne Kontakt mit 5 mol/L HNO₃). α -Dosisleistung: 6.7 kGy/d.

Die Plutoniumkonzentration in den organischen Phasen ist konstant über die gesamte akkumulierte Dosis. Die Werte der Proben mit und ohne Kontakt zu HNO₃ sind in hervorragender Übereinstimmung. Sie liegen zwischen 34.7 und 39.8 g/L.

Damit hat die im cis-mTDDGA/Exxsol D80-System akkumulierte Dosis keinen Einfluss auf die Plutoniumkonzentration in der organischen Phase. Das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System zeichnet sich somit durch eine hohe Pu(IV)-Beladung aus, welche über eine akkumulierte Dosis von mehr als 1 MGy konstant ist.

7.4. Fazit

In diesem Teil der Arbeit wurden Untersuchungen zur Beladung der organischen Phase der untersuchten Systeme mit Plutonium durchgeführt.

Für das TODGA/DIPB-System konnte im Zuge der Untersuchungen in Abhängigkeit der Pu(IV)-Konzentration die Beladungskapazität für Pu(IV) in der organischen Phase bestimmt werden. Diese liegt zwischen 8.3 g/L und 12.1 g/L. Mittels Absorptionsspektroskopie konnte gezeigt werden, dass das Plutonium in der organischen Phase ausschließlich in der Oxidationsstufe +IV vorliegt.

Zusätzlich wurde die Stabilität des Systems gegenüber Alpharadiolyse untersucht. Dazu wurden 8.3 g/L Pu(IV) mit TODGA/DIPB extrahiert und Probenahmen über einen Zeitraum von fünf Monaten durchgeführt. In dieser Zeit wurden 279 kGy in der organischen Phase akkumuliert. Die Plutoniumkonzentration in der organischen Phase blieb dennoch über die akkumulierte Dosis konstant.

Das TODGA/DIPB-System zeichnet sich somit durch eine stabile Pu(IV)-Beladung gegenüber Alpharadiolyse aus. Allerdings ist dessen Pu(IV)-Beladungskapazität zu gering für eine Anwendung im EURO-GANEX-Prozess und stellt deshalb keine Alternative für den Prozess dar.

Das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System konnte mit 48 g/L Pu(IV) beladen werden, ohne dass sich eine dritte Phase oder ein Feststoff bildet. Die Beladungskapazität des cis-mTDDGA/Exxsol D80-Systems liegt somit deutlich über der des EURO-GANEX-Systems.^[11] Auch im Vergleich zu dem cis-mTDDGA/n-Dodekan-System, mit welchem maximal 32 g/L Pu(IV) extrahiert werden können^[21], wird mit dem cis-mTDDGA/Exxsol D80-System eine größere Beladungskapazität erzielt, welche auf die Verwendung des verzweigten Alkans Exxsol D80 zurückgeführt werden kann. Das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System benötigt zur Extraktion hoher Plutoniumkonzentrationen keinen Modifier. Dies ist im Vergleich zum EURO-GANEX-System ein großer Vorteil.

Auch das cis-mTDDGA/Exxsol-D80-System wurde auf seine Stabilität gegenüber Alpharadiolyse untersucht. Die organische Phase wurde mit 36 g/L Pu(IV) beladen und eine Dosis von 1058 kGy wurde akkumuliert. Es wurde keine dritte Phase oder ein Feststoff optisch beobachtet und die Plutoniumkonzentration in der organischen Phase blieb ebenfalls konstant.

Das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System zeichnet sich deshalb durch eine hohe Beladungskapazität und Stabilität gegenüber Alpharadiolyse aus, wodurch das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System eine sehr gute Option zur Optimierung des EURO-GANEX-Prozesses darstellt.

8. Zusammenfassung

In europäischen Forschungsprojekten werden so genannte GANEX-Prozesse zur gemeinsamen Abtrennung der Actiniden aus bestrahlten Kernbrennstoffen entwickelt. Nachdem in der ersten Stufe Uran von in Salpetersäure aufgelösten Kernbrennstoffen abgetrennt wurde, werden in der zweiten Stufe die Transuranelemente Np, Pu, Am und Cm von den Lanthaniden und Spaltprodukten abgetrennt. Hierzu werden zuerst die Actiniden und die Lanthaniden gemeinsam in die organische Phase extrahiert. Im Falle des EURO-GANEX-Prozesses besteht diese aus einem Extraktionsmittel (TODGA), einem Modifier (DMDOHEMA) und einem Verdünnungsmittel (Exxsol D80, Kerosin). Anschließend werden die Actiniden selektiv in die wässrige Phase rückextrahiert. Hierfür werden zwei verschiedene Liganden ($\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$, AHA) verwendet, welche in verdünnter Salpetersäure gelöst sind.

Um die Komplexität beider Extraktionsschritte zu verringern und die Anzahl an Zersetzungsprodukten zu reduzieren, welche potentiell durch Radiolyse und Hydrolyse der Liganden im Prozess entstehen können, wird ein System angestrebt, welches nur ein Extraktions- und ein Verdünnungsmittel für den Extraktionsschritt und ein CHON-kompatibles Komplexierungsmittel für die Rückextraktion benötigt.

Vor diesem Hintergrund soll in dieser Doktorarbeit die Formulierung der organischen und wässrigen Phasen des EURO-GANEX-Prozesses optimiert werden. Hierzu wurden systematisch Studien an der organischen Phase des EURO-GANEX-Systems sowie an der organischen und wässrigen Phase veränderter und potentiell optimierter Systeme durchgeführt.

Zuerst wurden Speziationsuntersuchungen in der organischen Phase des EURO-GANEX-Systems durchgeführt. Ziel war es, die Stöchiometrie der Cm(III)-DMDOHEMA-Komplexe in Lösung und unter extraktionsrelevanten Bedingungen mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), vibronischer Seitenbandenspektroskopie (VSBS) und quantenchemischen Rechnungen (DFT) zu bestimmen. In einphasigen Untersuchungen konnte dabei die Bildung der Komplexe $[\text{Cm}(\text{DMDOHEMA})_n]^{3+}$ ($n = 1-3$) nachgewiesen werden.

Unter Extraktionsbedingungen werden in Abhängigkeit der Säurekonzentration zwei Spezies in der organischen Phase nachgewiesen. Da DMDOHEMA große Mengen an Salpetersäure extrahiert, nimmt die freie DMDOHEMA-Konzentration mit zunehmender Salpetersäurekonzentration ab. Dies führt zu der Bildung folgender Komplexe, deren Stöchiometrie im Zuge dieser Arbeit mittels VSBS und DFT-Rechnungen bestätigt werden konnte:

- 1:3-Komplex: $[\text{Cm}(\text{DMDOHEMA})_3(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ hohe $[\text{H}^+]$
- 1:4-Komplex: $[\text{Cm}(\text{DMDOHEMA})_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ niedrige $[\text{H}^+]$

Um die Zusammensetzung der wässrigen Phase des EURO-GANEX-Prozesses zu optimieren, soll das Komplexmierungsmittel $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ durch PTD ersetzt werden, da dieses keine Schwefelatome enthält und somit dem CHON-Prinzip entspricht. In Speziationsuntersuchungen konnte jedoch gezeigt werden, dass die Stabilitätskonstanten der Komplexe von PTD mit Cm(III) im Vergleich zu denen von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ mit Cm(III) um 1.5 Größenordnungen kleiner sind. Im Zuge dieser Doktorarbeit wurde deshalb das Komplexmierungsmittel PTD-OMe untersucht, in welchem das aromatische Grundgerüst durch eine Methoxygruppe in der para-Position des Pyridinrings aktiviert wurde.

Mittels NMR konnte ein pK_s -Wert von 2.54 ± 0.08 für PTD-OMe bestimmt werden, womit es eine höhere Basizität als PTD ($\text{pK}_s = 2.1$) aufweist. Zusätzlich wurde der Ort der Protonierung mittels NMR und quantenchemischer Rechnungen (DFT) bestimmt. PTD-OMe wird dabei analog zu anderen N-Donorliganden (z.B. BTPs) am Stickstoffatom des Pyridinrings protoniert.

Die erhöhte Basizität von PTD-OMe im Vergleich zu PTD spiegelt sich auch in den mittels TRLFS bestimmten Stabilitätskonstanten der Cm(III)-PTD-OMe-Komplexe wieder. Diese sind $\log\beta'_1 = 3.4 \pm 0.3$, $\log\beta'_2 = 7.0 \pm 0.3$ und $\log\beta'_3 = 10.8 \pm 0.4$. Sie sind eine Größenordnung höher als die der entsprechenden Cm(III)-PTD-Komplexe. Die Aktivierung des aromatischen Grundgerüsts war daher erfolgreich und die Komplexmierungseigenschaften wurden verbessert. Jedoch führt die Verwendung von PTD-OMe als Komplexmierungsmittel in Extraktionsversuchen zu geringeren Selektivitäten zwischen Lanthaniden und Actiniden im Vergleich zu PTD. Dies konnte auf die erhöhte Basizität von PTD-OMe zurückgeführt werden, aufgrund derer die freie Ligandkonzentration von PTD-OMe unter Extraktionsbedingungen durch Protonierung geringer ist. Die Verwendung von PTD-OMe für den EURO-GANEX-Prozess ist somit nicht vorteilhaft.

Des Weiteren sollte die organische Phase des EURO-GANEX-Prozesses optimiert werden. Hierbei sollte auf die Verwendung eines Modifiers (DMDOHEMA), welcher benötigt wird, um eine ausreichende Plutoniumbeladung unter Extraktionsbedingungen zu gewährleisten, verzichtet werden. Damit dennoch ausreichend Plutonium extrahiert werden kann, muss die Konzentration des Extraktionsmittels erhöht werden. Dies führt jedoch zu der Koextraktion einiger Spaltprodukte (Zr, Mo, Sr, etc.) und erschwert die Rückextraktion der Actiniden und Lanthaniden aus der beladenen organischen Phase. Die Extraktionssysteme sollten somit bei erhöhter Konzentration des Extraktionsmittels niedrigere Verteilungsverhältnisse aufweisen. Dies kann entweder durch die Wahl eines geeigneten Verdünnungsmittels oder der Modifikation des Extraktionsmittels erreicht werden.

Zur Optimierung der organischen Phase des EURO-GANEX-Prozesses wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit folgende zwei Systeme untersucht:

1. Das bestehende Extraktionsmittel TODGA gelöst in aromatischen Verdünnungsmitteln. Es ist literaturbekannt, dass aromatische Verdünnungsmittel in vielen Fällen zu niedrigeren Verteilungsverhältnissen im Vergleich zu Kerosin führen.
2. Das Extraktionsmittel cis-mTDDGA in dem bestehenden Verdünnungsmittel Exxsol D80. cis-mTDDGA ist ein zweifach methyliertes Diglycolamid. Es ist literaturbekannt, dass die Einführung von Methylgruppen an der Komplexierungseinheit von Diglycolamiden zu niedrigeren Verteilungsverhältnissen führt.

Zuerst wurde TODGA in den aromatischen Verdünnungsmitteln 1,4-Diisopropylbenzol (DIPB) oder tert-Butylbenzol (tBuB) untersucht. Für beide Systeme wurden grundlegende Extraktionsdaten benötigt. Deshalb wurde die Extraktion von dreiwertigen Lanthaniden, Actiniden sowie Strontium und Salpetersäure mit TODGA, gelöst in den aromatischen Verdünnungsmitteln DIPB und tBuB, systematisch untersucht. Hierbei wurden Verteilungsverhältnisse in Abhängigkeit der Kontaktzeit, Salpetersäure-, Ligand- und Metallionenkonzentration sowie der Temperatur ermittelt.

Es konnte gezeigt werden, dass TODGA, gelöst in den aromatischen Verdünnungsmitteln, wesentlich geringere Mengen an Salpetersäure extrahiert als TODGA in Kerosin bzw. Kerosin/Alkohol-Mischungen. Die Verteilungsverhältnisse der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden im TODGA/DIPB- und TODGA/tBuB-System sind 1.5 Größenordnungen und für Strontium um einen Faktor drei kleiner als die Verteilungsverhältnisse im TODGA/Kerosin-System bei gleicher Salpetersäure- und Ligandkonzentration. Aus diesem Grund kann eine höhere TODGA-Konzentration in den aromatischen Lösungsmittelsystemen verwendet werden, ohne dass unerwünschte Spaltprodukte koextrahiert werden und die Rückextraktion der Actiniden und Lanthaniden erschwert wird. Die höhere Konzentration des Extraktionsmittels ist somit von großem Vorteil für die (Plutonium-)Beladungskapazität.

In weiteren Untersuchungen, in welchen die organische Phase mit hohen Konzentrationen verschiedener Ln(III) oder Sr(II) beladen wurde, konnte zudem eine sehr gute Beladungskapazität für das TODGA/DIPB-System aufgezeigt werden. Im Zuge von TRLFS-Messungen an den mit Ln(III) beladenen organischen Phasen konnte außerdem erstmals die Bildung eines 1:2-Eu(III)-TODGA-Komplexes nachgewiesen werden.

Die zweite Variante zur Optimierung der organischen Phase des EURO-GANEX-Prozesses, die in dieser Arbeit untersucht wurde, ist das Extraktionsmittel mTDDGA gelöst in Exxsol D80. Dieses ist zweifach methyliert, wobei die Methylgruppen cis oder trans zueinanderstehen können. Aus Extraktionsuntersuchungen ist bekannt, dass cis-mTDDGA dreiwertige Actiniden und Lanthanide um bis zu zwei Größenordnungen besser extrahiert als trans-mTDDGA. Um das unterschiedliche Komplexierungsverhalten der beiden Isomere zu verstehen, wurde deshalb deren Speziation in Lösung und die Stabilitätskonstanten der entsprechenden Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe mittels TRLFS bestimmt. Die ermittelten Stabilitätskonstanten in iPrOH + 5 Vol.% H₂O sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Tabelle 8.1.: Vergleich der Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O mit 10⁻² mol/L HClO₄.

	n	Cm(III) logβ' _n	Eu(III) logβ' _n
cis- mTDDGA	1	5.4 ± 0.2	4.1 ± 0.2
	2	10.2 ± 0.3	-
	3	14.2 ± 0.4	13.7 ± 0.4
trans- mTDDGA	1	4.8 ± 0.2	3.9 ± 0.2
	2	9.5 ± 0.3	-
	3	13.1 ± 0.3	11.9 ± 0.3

cis-mTDDGA ist sowohl für Cm(III) als auch für Eu(III) der stärkere Ligand. Die logβ'₃-Werte der cis-mTDDGA-Komplexe sind für Cm(III) 1.1 und für Eu(III) 1.8 Größenordnungen höher als die der trans-mTDDGA-Komplexe, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Extraktionsuntersuchungen steht.

Zusätzlich wurde die Speziation von Cm(III) und Eu(III) unter Extraktionsbedingungen mittels TRLFS untersucht. Durch einen Vergleich der Emissionsspektren aus den Speziationsuntersuchungen in alkoholischer Lösung mit denen unter Extraktionsbedingungen konnte festgestellt werden, dass sowohl Cm(III) als auch Eu(III) mit cis-mTDDGA aus Salpeter- und Salzsäure ausschließlich als [M(cis-mTDDGA)₃]³⁺-Komplex (M = Cm, Eu) extrahiert werden. Für

trans-mTDDGA wurden signifikante Unterschiede zwischen den Emissionsspektren unter Extraktionsbedingungen und denen in alkoholischer Lösung beobachtet. Diese deuten auf das Vorliegen weiterer Spezies unter Extraktionsbedingungen hin. Im Falle der Extraktion aus Salzsäure konnte diese Spezies als $[M(\text{trans-mTDDGA})_2]^{3+}$ ($M = \text{Cm, Eu}$) identifiziert werden. Für die Extraktion aus Salpetersäure deuten die Emissionsspektren jedoch auf die Bildung ternärer 1:2-Komplexe mit trans-mTDDGA und Nitrat hin. Zur Identifikation der Stöchiometrie dieser ternären Spezies wurde in einer Lösung mit $[M(\text{trans-mTDDGA})_3]^{3+}$ ($M = \text{Cm, Eu}$) die Nitratkonzentration erhöht. Anhand der Entwicklung der Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren in Abhängigkeit der Nitratkonzentration konnte die Bildung der ternären 1:2-Komplexe nachgewiesen werden. Nitrat verdrängt dabei ein trans-mTDDGA-Molekül aus dem 1:3-Komplex. Diese ternären 1:2-Komplexe werden auch unter Extraktionsbedingungen gebildet. Durch die Kombination von Fluoreszenzlebensdauer-messungen, VSBS-Untersuchungen und quantenchemischen Rechnungen (DFT) konnte die Stöchiometrie der ternären Komplexe bestimmt werden: $[M(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ($M = \text{Cm, Eu}$). Diese Komplexe werden nur bei der Extraktion mit trans-mTDDGA beobachtet, da dieser Ligand im Vergleich zu cis-mTDDGA deutlich schwächer komplexiert. Dies erklärt die schlechteren Extraktionseigenschaften von trans-mTDDGA im Vergleich zu cis-mTDDGA.

Zuletzt wurden die Pu(IV)-Beladungskapazitäten des TODGA/DIPB- und cis-mTDDGA/Exxsol D80-Systems bestimmt und die Stabilität beider organischer Systeme gegenüber Alpharadiolyse untersucht.

Das TODGA/DIPB-System konnte mit 8.3 g/L Pu(IV) beladen werden, während für Pu(IV)-Konzentrationen oberhalb von 12 g/L eine dritte Phase bzw. ein Feststoff beobachtet wurde. Das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System konnte hingegen erfolgreich mit bis zu 48 g/L Pu(IV) beladen werden, wobei die Beladungskapazität des Systems noch nicht erreicht wurde. Das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System übertrifft damit trotz Abwesenheit eines Modifiers die Beladungskapazität des EURO-GANEX-Systems (≈ 35 g/L), was einen sehr großen Erfolg darstellt.

Um den Einfluss der Alpharadiolyse auf die Pu(IV)-Beladung zu untersuchen, wurden das TODGA/DIPB-System mit 8.3 g/L Pu(IV) und das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System mit 36 g/L Pu(IV) beladen und die Plutoniumkonzentration in der organischen Phase über fünf Monate verfolgt. In diesem Zeitraum wurden für das TODGA/DIPB-System ca. 300 kGy und für das cis-mTDDGA/Exxsol D80-System ca. 1 MGy Alphadosis akkumuliert, wobei die Plutoniumkonzentration in der organischen Phase konstant blieb. Beide Systeme zeichnen sich somit durch eine hohe Stabilität gegenüber Alpharadiolyse aus.

In dieser Doktorarbeit konnten erfolgsversprechende Optimierungen der wässrigen und organischen Phase des EURO-GANEX-Prozesses aufgezeigt werden. Das Komplettierungsmittel in der wässrigen Phase wurde optimiert und fundamentale Zusammenhänge zwischen der Basizität und den Extraktionseigenschaften von Komplettierungsmitteln konnten aufgezeigt werden. Zusätzlich konnte anhand der Untersuchungen zur Optimierung der organischen Phase ein System definiert werden, welches nur aus einem Extraktionsmittel (cis-mTDDGA) in einem Verdünnungsmittel (Exxsol D80) besteht. Das System zeichnet sich durch gute Extraktionseigenschaften für dreiwertige Lanthanide und Actinide sowie eine sehr hohe Beladungskapazität für Plutonium aus, wobei auf die Verwendung eines Modifiers verzichtet werden kann. Dies ist ein großer Erfolg, da somit die Zusammensetzung der organischen Phase des EURO-GANEX-Prozesses vereinfacht werden kann. Die in dieser Arbeit akquirierten Daten und Ergebnisse stellen deshalb einen wichtigen Beitrag für die weitere Entwicklung des EURO-GANEX-Prozesses dar, welcher eine zentrale Rolle zur Etablierung eines geschlossenen Brennstoffkreislaufes einnimmt.

Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.iaea.org/pris>, **2020**.
- [2] Röhlig, K.-J.; Geckeis, H.; Mengel, K. Endlagerung radioaktiver Abfälle. *Chem. unserer Zeit* **2012**, *46*, 140–149.
- [3] International Atomic Energy Agency, IAEA Safety Standards Series: Disposal of radioactive waste, Vienna. **2011**.
- [4] OECD-NEA, Potential benefits and impacts of advanced nuclear fuel cycles with actinide partitioning and transmutation; NEA No. 6894, OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), Paris. **2011**.
- [5] Lanham, W. B.; Runion, T. C. PUREX process for plutonium and uranium recovery; USAEC Report ORNL-479, Oak Ridge National Laboratory, USA. **1949**.
- [6] Poinssot, C.; Bourg, S.; Ouvrier, N.; Combernoux, N.; Rostaing, C.; Vargas-Gonzalez, M.; Bruno, J. Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. Comparison between closed and open fuel cycles. *Energy* **2014**, *69*, 199–211.
- [7] OECD-NEA, Homogeneous versus heterogeneous recycling of transuranics in fast nuclear Reactors; NEA No. 7077, OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), Paris. **2012**.
- [8] Miguiritchian, M.; Roussel, H.; Chareyre, L.; Baron, P.; Espinoux, D.; Calor, J.-N.; Viallesoubranne, C.; Lorrain, B.; Masson, M. HA demonstration in the Atalante facility of the GANEX 1st cycle for the selective extraction of uranium from HLW; Proc. Internat. Conf. GLOBAL (The nuclear fuel cycle: Sustainable options and industrial perspectives): Paris, France, 6-11 September. **2009**.
- [9] Carrott, M.; Geist, A.; Heres, X.; Lange, S.; Malmbeck, R.; Miguiritchian, M.; Modolo, G.; Wilden, A.; Taylor, R. Distribution of plutonium, americium and interfering fission product between nitric acid and a mixed organic phase of TODGA and DMDOHEMA in kerosene, and implications for the design of the EURO-GANEX process. *Hydrometallurgy* **2015**, *152*, 139–148.

- [10] Malmbeck, R.; Magnusson, D.; Bourg, S.; Carrott, M.; Geist, A.; Hérès, X.; Miguiridichian, M.; Modolo, G.; Müllich, U.; Sorel, C.; Taylor, R.; Wilden, A. Homogenous recycling of transuranium elements from irradiated fast reactor fuel by the EURO-GANEX solvent extraction process. *Radiochim. Acta* **2019**, *32*, 447–467.
- [11] Brown, J.; McLachlan, F.; Sarsfield, M.; Taylor, R.; Modolo, G.; Wilden, A. Plutonium loading of prospective grouped actinide extraction (GANEX) solvent systems based on diglycolamide extractants. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, *30*, 127–141.
- [12] Serrano-Purroy, D.; Baron, P.; Christiansen, B.; Glatz, J. P.; Madic, C.; Malmbeck, R.; Modolo, G. First demonstration of a centrifugal solvent extraction process for minor actinides from a concentrated spent fuel solution. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *45*, 157–162.
- [13] Modolo, G.; Vijgen, H.; Serrano-Purroy, D.; Christiansen, B.; Malmbeck, R.; Sorel, C.; Baron, P. DIAMEX counter-current extraction process for recovery of trivalent actinides from simulated high active concentrate. *Sep. Sci. Technol.* **2007**, *42*, 439–452.
- [14] Weßling, P. Spektroskopische und thermodynamische Untersuchungen des Komplexbildungs- und Extraktionsverhalten von Cm(III) und Eu(III) mit Malonamiden, M.Sc. thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. **2017**.
- [15] Weßling, P.; Trumm, M.; Geist, A.; Panak, P. J. Stoichiometry of An(III)-DMDOHEMA complexes formed during solvent extraction. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10906–10914.
- [16] Weaver, B.; Kappelmann, F. A. TALSPEAK: a new method of separating americium and curium from the lanthanides by extraction from an aqueous solution of an aminopolyacetic acid complex with a monoacidic organophosphate or phosphonate; USAEC report ORNL-3559, Oak Ridge National Laboratory, USA. **1964**.
- [17] Weaver, B.; Kappelmann, F. A. Preferential extraction of lanthanides over trivalent actinides by monoacidic organophosphates from carboxylic acids and from mixtures of carboxylic and aminopolyacetic acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 263–272.
- [18] Modolo, G.; Seekamp, S. Hydrolysis and radiation stability of the ALINA solvent for actinide(III)/lanthanide(III) separation during the partitioning of minor actinides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20*, 195–210.
- [19] Modolo, G.; Seekamp, S.; Nabet, S. Entwicklung eines Extraktionsprozesses zur Aktinoiden (III)/Lanthaniden (III)-Trennung mit Hilfe von Dithiophosphinsäuren. *Chem. Ing. Tech.* **2002**, *74*, 261–265.

- [20] Modolo, G.; Kluxen, P.; Geist, A. Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate. *Radiochim. Acta* **2010**, *98*, 261–265.
- [21] Malmbeck, R.; Magnusson, D.; Geist, A. Modified diglycolamides for grouped actinide separation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2017**, *314*, 2531–2538.
- [22] Madic, C.; Hudson, M. J. High-level liquid waste Partitioning by means of completely incinerable extractants; EUR 18038, European Commission. **1998**.
- [23] Macerata, E.; Mossini, E.; Scaravaggi, S.; Mariani, M.; Mele, A.; Panzeri, W.; Bou-bals, N.; Berthon, L.; Charbonnel, M. C.; Sansone, F.; Arduini, A.; Casnati, A. Hydrophilic clicked 2,6-Bis-triazolyl-pyridines endowed with high actinide selectivity and radiochemical stability: toward a closed nuclear fuel cycle. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7232–7235.
- [24] Mossini, E.; Macerata, E.; Wilden, A.; Kaufholz, P.; Modolo, G.; Iotti, N.; Casnati, A.; Geist, A.; Mariani, M. Optimization and single-stage centrifugal contactor experiments with the novel hydrophilic complexant PyTri-Diol for the i-SANEX process. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2018**, *36*, 373–386.
- [25] Wagner, C.; Mossini, E.; Macerata, E.; Mariani, M.; Arduini, A.; Casnati, A.; Geist, A.; Panak, P. J. Time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the coordination chemistry of a hydrophilic CHON [1,2,3-Triazol-4-yl]pyridine ligand with Cm(III) and Eu(III). *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2135–2144.
- [26] Trumm, S.; Wipff, G.; Geist, A.; Panak, P. J.; Fanghänel, T. Optimising BTP ligands by tuning their basicity. *Radiochim. Acta* **2011**, *99*, 13–16.
- [27] Afsar, A.; Laventine, D. M.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Geist, A. Utilizing electronic effects in the modulation of BTPPhen ligands with respect to the partitioning of minor actinides from lanthanides. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8534–8536.
- [28] Edwards, A. C.; Wagner, C.; Geist, A.; Burton, N. A.; Sharrad, C. A.; Adams, R. W.; Pritchard, R. G.; Panak, P. J.; Whitehead, R. C.; Harwood, L. M. Exploring electronic effects on the partitioning of actinides(III) from lanthanides(III) using functionalised bis-triazinyl phenanthroline ligands. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18102–18112.
- [29] Nash, K. L.; Nilsson, M. In Reprocessing and recycling of spent nuclear fuels for advanced nuclear fuel cycles: Introduction to the reprocessing and recycling of spent nuclear fuels; Taylor, R. J., Ed.; Woodhead Publishing: Cambridge UK, **2015**.

- [30] Youinou, G.; Vasile, A. Plutonium multirecycling in standard PWRs loaded with evolutionary fuels. *Nucl. Sci. Eng.* **2005**, *151*, 25–45.
- [31] Locatelli, G.; Mancini, M.; Todeschini, N. Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects. *Energy Policy* **2013**, *61*, 1503–1520.
- [32] Salvatores, M.; Palmiotti, G. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges. *Prog. Part. Nucl. Phys.* **2011**, *66*, 144–166.
- [33] Khalil, H.; Bari, R.; Fiorini, G.; Leahy, T.; Peterson, P.; Versluis, R. Integration of safety and reliability with proliferation resistance and physical protection for generation IV nuclear energy systems, Presentation to the GIF symposium, Paris, France, 9-10 September. **2009**.
- [34] Taylor, R. J.; Gregson, C. R.; Carrott, M. J.; Mason, C.; Sarsfield, M. J. Progress toward the full recovery of neptunium in an advanced PUREX process. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2013**, *31*, 442–462.
- [35] Chen, H.; Taylor, R.; Jobson, M.; Woodhead, D. A.; Boxall, C.; Masters, A. J.; Edwards, S. Simulation of neptunium extraction in an advanced PUREX-process - model improvement. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2017**, *35*, 1–18.
- [36] Dinh, B.; Moisy, P.; Baron, P.; Calor, J.-n.; Espinoux, D.; Lorrain, B.; Benchikouhne-Ranchoux, M. Modified PUREX first-cycle extraction for neptunium recovery. Proceedings of the international solvent extraction conference (ISEC 2008), Tucson, Arizona, USA. **2008**.
- [37] Serrano-Purroy, D.; Baron, P.; Christiansen, B.; Malmbeck, R.; Sorel, C.; Glatz, J. P. Recovery of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process. *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 351–355.
- [38] Geist, A.; Gompper, K. Miniature DIAMEX processes in a hollow fibre module micro-plant: process development and optimisation. *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 211–218.
- [39] Panak, P. J.; Geist, A. Complexation and Extraction of Trivalent Actinide and Lanthanide by Triazinylpyridine N-Donor Ligands. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1199–1236.
- [40] Hill, C.; Guillaneux, D.; Berthon, L.; Madic, C. SANEX-BTP process development studies. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, *39*, 309–312.
- [41] Modolo, G.; Wilden, A.; Daniels, H.; Geist, A.; Magnusson, D.; Malmbeck, R. Development and demonstration of a new SANEX partitioning process for selective actinide

- (III)/lanthanide (III) separation using a mixture of CyMe₄BTBP and TODGA. *Radiochim. Acta* **2013**, *101*, 155–162.
- [42] Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Desreux, J. F.; Vidick, G.; Bouslimani, N.; Modolo, G.; A., W.; Sypula, M.; Vu, T. H.; Simonin, J. P. Highly efficient separation of actinides from lanthanides by a phenanthroline-derived bis-triazine ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13093–13102.
- [43] Geist, A.; Müllich, U.; Magnusson, D.; Kaden, P.; Modolo, G.; Wilden, A.; Zevaco, T. Actinide(III)/Lanthanide(III) separation via selective aqueous complexation of actinides(III) using a hydrophilic 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine in nitric acid. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, *30*, 433–444.
- [44] Wilden, A.; Modolo, G.; Kaufholz, P.; Sadowski, F.; Lange, S.; Sypula, M.; Magnusson, D.; Müllich, U.; Geist, A.; Bosbach, D. Laboratory-scale counter-current centrifugal contactor demonstration of an innovative-SANEX process using a water soluble BTP. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2015**, *33*, 91–108.
- [45] Rostaing, C.; Poinssot, C.; Warin, D.; Baron, P.; Lorrain, B. Development and validation of the EXAm separation process for single Am recycling. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 367–373.
- [46] Miguirditchian, M.; Vanel, V.; Marie, C.; Pacary, V.; Charbonnel, M.-C.; Berthon, L.; Hérès, X.; Montuir, M.; Sorel, C.; Bollesteros, M.-J., et al. Americium recovery from highly active PUREX raffinate by solvent extraction: The EXAm process. A review of 10 years of R&D. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2020**, *accepted*.
- [47] Gracia, S.; Arrachart, G.; Marie, C.; Chapron, S.; Miguirditchian, M.; Pellet-Rostaing, S. Separation of Am(III) by solvent extraction using water-soluble H₄tpaen derivatives. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5321–5336.
- [48] Chapron, S.; Marie, C.; Arrachart, G.; Miguirditchian, M.; Pellet-Rostaing, S. New insight into the americium/curium separation by solvent extraction using diglycolamides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2015**, *33*, 236–248.
- [49] Bollesteros, M.-J.; Calor, J.-N.; Costenoble, S.; Montuir, M.; Pacary, V.; Sorel, C.; Burdet, F.; Espinoux, D.; Heres, X.; Heres, X.; Eysseric, C. Implementation of americium separation from a PUREX raffinate. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 178–183.
- [50] Wagner, C.; Müllich, U.; Geist, A.; Panak, P. J. Selective extraction of Am(III) from PUREX raffinate: The AmSel system. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2016**, *34*, 103–113.

- [51] Miguirditchian, M.; Roussel, H.; Chareyre, L.; Baron, P.; Espinoux, D.; Calor, J.-N.; Viallesoubranne, C.; Lorrain, B.; Masson, M. HA demonstration in the Atalante facility of the GANEX 2nd cycle for the grouped TRU extraction; Proc. Internat. Conf. GLOBAL (The nuclear fuel cycle: Sustainable options and industrial perspectives): Paris, France, 6-11 September. **2009**.
- [52] Bourg, S.; Hill, C.; Caravaca, C.; Rhodes, C.; Ekberg, C.; Taylor, R.; Geist, A.; Modolo, G.; Cassayre, L.; Malmbeck, R.; Harrison, M.; de Angelis, G.; Espartero, A.; Bouvet, S.; Ouvrier, N. ACSEPT-partitioning technologies and actinide science: Towards pilot facilities in Europe. *Nucl. Eng. Des.* **2011**, *241*, 3427–3435.
- [53] Pathak, P.; Prabhu, D.; Ruikar, P.; Mancha, V. Evaluation of di (2-ethylhexyl) isobutyramide (D2EHIBA) as a process extractant for the recovery of ²³³U from irradiated Th. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20*, 293–311.
- [54] Suzuki, S.; Sasaki, Y.; Yaita, T.; Kimura, T. Study on selective separation of uranium by N,N-dialkylamide in ARTIST PUREX-process; Internat. Conf. ATALANTE; Nimes, France, 21-25 June. **2004**.
- [55] Berthon, L.; Morel, J. M.; Zorz, N.; Nicol, C.; Virelizier, H.; Madic, C. Diamex process for minor actinide partitioning: Hydrolytic and radiolytic degradations of malonamide extractants. *Sep. Sci. Technol.* **2001**, *36*, 709–728.
- [56] Halleröd, J.; Ekberg, C.; Löström-Engdahl, E.; Aneheim, E. Development of the Chalmers grouped actinide extraction process. *Nukleonika* **2015**, *60*, 829–835.
- [57] Aneheim, E.; Ekberg, C.; Fermvik, A.; Foreman, M. R. S. J.; Retegan, T.; Skarnermark, G. A TBP/BTBP-based GANEX Separation Process. Part 1: Feasibility. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28*, 437–458.
- [58] Aneheim, E.; Ekberg, C.; Foreman, M. R. S. J. A TBP/BTBP-Based GANEX Separation Process – Part 3: Fission Product Handling. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2013**, *31*, 237–252.
- [59] Geist, A.; Hill, C.; Modolo, G.; Foreman, M. R. S. J.; Weigl, M.; Gompfer, K.; Hudson, M. J.; Madic, C. 6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[1,2,4]triazin-3-yl) [2,2']bipyridine, an effective extracting agent for the separation of americium(III) and curium(III) from the lanthanides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 463–483.
- [60] Sypula, M.; Wilden, A.; Schreinemachers, C.; Malmbeck, R.; Geist, A.; Taylor, R.; Modolo, G. Use of polyaminocarboxylic acids as hydrophilic masking agents for fission products in actinide partitioning processes. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, *30*, 748–764.

- [61] Lide, D. R. Section 14: Geophysics, astronomy and acoustics: abundance of elements in the earth's crust and in the sea. In *CRC handbook of chemistry and physics*, 85th ed.; CRC press: Boca Raton, Florida, **2005**.
- [62] Cotton, S. *Lanthanide and actinide chemistry*; John Wiley Sons Ltd.: Chichester, **2006**.
- [63] Katz, J. J.; Seaborg, G. T.; R., M. L.; Edelstein, N. M.; Fuger, J. *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Vol.1-3; Springer: Dordrecht, Netherlands, **2006**.
- [64] Shannon, R. D. Revised effective ionic-radii and system studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- [65] Hollemann, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: Berlin, **1995**.
- [66] Seaborg, G. T. Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements. *Radiochim. Acta* **1993**, *61*, 115–122.
- [67] Edelstein, N. M. Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides. *J. Alloys Compd.* **1995**, *223*, 197–203.
- [68] Kim, J. I. The chemical behavior of transuranium elements and barrier functions in natural aquifer systems. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1992**, *294*.
- [69] Lieser, K. H. *Nuclear and radiochemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, **2001**.
- [70] Bünzli, J.-C.; Choppin, G. R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice*; Elsevier Science Ltd.: Amsterdam, **1989**.
- [71] Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Shuh, D. K.; Edelstein, N. M.; Reich, T. Investigation of aquo and chloro complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^+ , Np^{4+} and Pu^{3+} by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4676–4683.
- [72] Combes, J. M.; Chisholm-Brause, C. J.; Brown, G. E.; Parks, G. A.; Conradson, S. D.; Eller, P. G.; Triay, I. R.; Hobart, D. E.; Miejer, A. EXAFS spectroscopic study of neptunium(V) sorption at the α -iron hydroxide oxide (α -FeOOH)/water interface. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 376–382.
- [73] Wahlgren, U.; Moll, H.; Grenthe, I.; Schimmelpfennig, B.; Maron, L.; Vallet, V.; Groppen, O. Structure of uranium(VI) in strong alkaline solutions. A combined theoretical and experimental investigation. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 8257–8264.

- [74] Cao, Z.; Balasubramanian, K. Theoretical studies of $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$, $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^+$ and $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ complexes ($n=4-6$) in aqueous solution and gas phase. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 114309.
- [75] Conradson, S. D.; Clark, D. L.; Neu, M. P.; Runde, W.; Tait, C. D. Characterizing the Plutonium Aquo Ion by XAFS Spectroscopy. *Los Alamos Science* **2000**, *26*, 418–421.
- [76] Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [77] Pearson, R. G. The HSAB principle - More quantitative aspects. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 93–98.
- [78] Choppin, G. R. Structure and thermodynamics of lanthanide and actinide complexes in solution. *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 23–42.
- [79] Wadt, W. R. Why uranyl ion(2+) is linear and isoelectronic thorium dioxide is bent. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6053–6057.
- [80] Choppin, G. R. Solution chemistry of the actinides. *Radiochim. Acta* **1983**, *32*, 43–54.
- [81] Choppin, G. R. Comparative solution chemistry of the 4f and 5f elements. *J. Alloy Compd.* **1995**, *223*, 174–179.
- [82] Banik, N. L.; Denecke, M. A.; Geist, A.; Modolo, G.; Panak, P. J.; Rothe, J. 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine: Structures of An(III) and Ln(III) 1:3 complexes and selectivity. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *29*, 172–174.
- [83] Adam, C.; Kaden, P.; Beele, B. B.; Müllich, U.; Trumm, S.; Geist, A.; Panak, P. J.; Denecke, M. A. Evidence for covalence in a N-donor complex of americium(III). *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14068–14074.
- [84] Adam, C.; Beele, B. B.; Geist, A.; Müllich, U.; Kaden, P.; Panak, P. J. NMR and TRLFs studies of Ln(III) and An(III) C5-BPP complexes. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1548–1561.
- [85] Horrocks, W. D.; Sudnick, D. R. Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology - Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water-Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334–340.
- [86] Choppin, G. R.; Peterman, D. R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 283–299.
- [87] Kropp, J. L.; Windsor, M. W. Luminescence and energy transfer in solutions of rare-earth complexes. I. Enhancement of fluorescence by deuterium substitution. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1599–1600.

- [88] Planque, G.; Moulin, V.; Toulhoat, P.; Moulin, C. Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *478*, 11–22.
- [89] Carnall, W. T. In Handbook on the physics and chemistry of rare earths: The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution; Gschneider, K. A., Eyring, L., Eds.; North Holland Publishing: Amsterdam, **1979**.
- [90] Pawarm, U. A.; Jadhav, A. P.; Pal, U.; Kim, B. K.; Kang, Y. S. Blue and red dual emission naophosphor $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{n+}$; crystal structure and electronic configuration. *J. Lumin.* **2012**, *132*, 659–664.
- [91] Malta, O. L.; Batista, H. J.; Carlos, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. *Chem. Phys.* **2002**, *282*, 21–30.
- [92] Latva, M.; Kankare, J. The exciation spectra of Eu(III) complexes of aminocarboxylic acids. *J. Coord. Chem.* **1998**, *43*, 121–142.
- [93] Wagner, C.; Ruff, C.; Müllich, U.; Geist, A.; Panak, P. J. The nephelauxetic effect of Eu(III)–N-donor compounds probed using fluorescence spectroscopy—further evidence for covalence? *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9232–9237.
- [94] Moune, O. K.; Caro, P. Computer simulation of the $^5\text{D}_J$ levels of $4f^6$, Eu^{3+} . *J. Less-Common Met.* **1989**, *148*, 181–186.
- [95] Brecher, C.; Riseberg, L. A. Laser-induced line-narrowing of Eu^{3+} fluorescence in fluoroberyllate glass: Site-dependent spectroscopic properties and their structural implications. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* **1980**, *21*, 2607–2618.
- [96] Choppin, G. R.; Wang, Z. M. Correlation between ligand coordination number and the shift of the $^7\text{F}_0$ – $^5\text{D}_0$ transition frequency in Europium(III) complexes. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 249–252.
- [97] Ruff, C. Spektroskopische und thermodynamische Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit hydrophilen Bis-Triazinylpyridinen. Ph.D thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. **2013**.
- [98] Wagner, C. Komplexbildung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden mit hydrophilen N-Donorliganden zur An(III)/Cm(III)- bzw. An(III)/Ln(III)-Trennung. Ph.D thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. **2017**,
- [99] Karraker, D. G. Hypersensitive transition of six-, seven-, and eight- coordinate neodymium, holmium, and erbium chelates. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1863–1868.

- [100] Wang, N.; Jiang, Y.; Xu, X.; Si, Z.; Bai, H.; Tian, C. Visible absorption spectra of the 4f electron transition of neodymium, praseodymium, holmium and erbium complexes with feroxacin and their analytical application. *Anal. Sci.* **2002**, *28*, 591–594.
- [101] Bünzli, J. C. G.; Yersin, J. R. Fluorescence-Spectra and Lifetime Measurements of Aqueous-Solutions of Europium Nitrate and Perchlorate. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 605–607.
- [102] Trumm, S.; Lieser, G.; Foreman, M. R.; Panak, P. J.; Geist, A.; Fanghänel, T. A TRLFS study on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with 4-t-butyl-6,6'-bis-(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine in a water/2-propanol mixture. *Dalton Trans* **2010**, *39*, 923–929.
- [103] Cunha, M. C. F.; Brito, H. F.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; Nascimento, A. B. Europium Complexes with Organic-Ligands Containing Oxygen as Donor Atom - Calculation of Crystal-Field and Scalar Strength Parameters for C_{3v} , D_3 and D_{3d} Symmetries. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 1–28.
- [104] Görller-Walrand, C.; Binnemans, K. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Elsevier. **1996**,
- [105] Edelstein, N. M.; Klenze, R.; Fanghänel, T.; Hubert, S. Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 948–973.
- [106] Lindqvist-Reis, P.; Walther, C.; Klenze, R.; Eichhofer, A.; Fanghänel, T. Large ground-state and excited-state crystal field splitting of 8-fold-coordinate Cm. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5279–5285.
- [107] Carnall, W. T.; Rajnak, K. Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3510–3514.
- [108] Lindqvist-Reis, P.; Walther, C.; Klenze, R.; Edelstein, N. M. Optical Spectra and Crystal-Field Levels of $[Cm(H_2O)_9]^{3+}$ Ions with C_{3h} Symmetry in Isotypic Rare-Earth Triflate and Ethyl Sulfate Salts. *J. Phys. Chem.* **2008**, *113*, 449–458.
- [109] Carnall, W.; Beitz, J.; Crosswhite, H. Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. III. Bk^{3+} . *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2301–2308.
- [110] Kimura, T.; Choppin, G. R.; Kato, Y.; Yoshida, Z. Determination of the hydration number of Cm(III) in various aqueous solutions. *Radiochim. Acta* **1996**, *72*, 61–64.

- [111] Skanthakumar, S.; Antonio, M. R.; Wilson, R. E.; Soderholm, L. The curium aqua ion. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3485–3491.
- [112] Carnall, W. T. A systematic analysis of the spectra of trivalent actinides chlorides in D_{3h} site symmetry. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8713–8726.
- [113] Lindqvist-Reis, P.; Klenze, R.; Schubert, G.; Fanghänel, T. Hydration of Cm^{3+} in aqueous solution from 20 to 200°C. A time-resolved laser fluorescence spectroscopy study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3077–3083.
- [114] Bauer, N.; Smith, V.; MacGillivray, R.; Panak, P. J. Complexation of Cm (III) with the recombinant N-lobe of human serum transferrin studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1850–1857.
- [115] Stumpf, T.; Fernandes, M. M.; Walther, C.; Dardenne, K.; Fanghänel, T. Structural characterization of Am incorporated into calcite: A TRLFS and EXAFS study. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 240–245.
- [116] Stumpf, T.; Fanghänel, T. A time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) study of the interaction of trivalent actinides (Cm (III)) with calcite. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *249*, 119–122.
- [117] Rabung, T.; Pierret, M.; Bauer, A.; Geckeis, H.; Bradbury, M.; Baeyens, B. Sorption of Eu (III)/Cm (III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 1: Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69*, 5393–5402.
- [118] Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy; Springer; Springer: Boston, MA, **2006**.
- [119] Clark, D. L.; Hecker, S. S.; Jarvinen, G. D.; Neu, M. P. In The chemistry of the actinide and transactinide elements, Vol.2: Plutonium; Katz, J., Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds.; Springer: Dordrecht, Netherlands, **2006**.
- [120] Silver, G. L. Plutonium predominance-region diagram. *J. Solution Chem.* **2003**, *32*, 637–643.
- [121] Rabideau, S. W. The kinetics of the disproportionation of plutonium (V). *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6350–6353.
- [122] Newton, T.; Hobart, D.; Palmer, P. The formation of Pu (IV)-colloid by the alpha-reduction of Pu (V) or Pu (VI) in aqueous solutions. *Radiochim. Acta* **1986**, *39*, 139–148.

- [123] Tananaev, I.; Rozov, S.; Mironov, V. On the existence forms of heptavalent plutonium in aqueous alkaline solutions. *Radiokhimiya* **1992**, *34*, 88–92.
- [124] Krot, N. New data in chemistry of neptunium (7) and plutonium (7). *Radiokhimiya* **1975**, *17*, 677–683.
- [125] Ochsenfeld, W.; Schmieder, H. Spektralphotometrische Bestimmung der Wertigkeit des Plutoniums in salpetersaurer Lösung. *Kernforschungszentrum Karlsruhe* **1967**, 610.
- [126] Moulin, C.; Decambox, P.; Mauchien, P. State of the art in time-resolved laser-induced fluorescence for actinides analysis: Applications and trends. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, *226*, 135–138.
- [127] Bremer, A.; Müllich, U.; Geist, A.; Panak, P. J. Influence of the solvent on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with nPr-BTP studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1330–1338.
- [128] Bremer, A. Spektroskopische Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit partitioning-relevanten N-Donor-Liganden, Ph.D thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. **2014**.
- [129] Kimura, T.; Choppin, G. R. Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III). *J. Alloy Compd.* **1994**, *213*, 313–317.
- [130] Weßling, P.; Trumm, M.; Macerata, E.; Ossola, A.; Mossini, E.; Gullo, M. C.; Arduini, A.; Casnati, A.; Mariani, M.; Adam, C., et al. Activation of the aromatic core of 3,3'-(pyridine-2,6-diylbis(1H-1,2,3-triazole-4,1-diyl))bis(propan-1-ol)—effects on extraction performance, stability constants and basicity. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 14642–14651.
- [131] Sasaki, Y.; Choppin, R. Solvent extraction of Eu, Th, U, Np and Am with N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide and its analogous compounds. *Anal. Sci.* **1996**, *12*, 225–230.
- [132] Modolo, G.; Asp, H.; Schreinemachers, C.; Vijgen, H. Development of a TODGA based process for partitioning of actinides from a PUREX raffinate part I: Batch extraction optimization studies and stability tests. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 703–721.
- [133] Piotta, M.; Saudek, V.; Sklenar, V. Gradient-tailored excitation for single-quantum NMR spectroscopy of aqueous solutions. *J. Biomol. NMR* **1992**, *2*, 661–665.
- [134] Sklenar, V.; Piotta, M.; Leppik, R.; Saudek, V. Gradient-tailored water suppression for ¹H-¹⁵N HSQC experiments optimized to retain full sensitivity. *J. Magn. Reson.* **1993**, *102*, 241–245.

- [135] TURBOMOLE V7.0, TURBOMOLE GmbH, www.turbomole.com. **1989-2007**.
- [136] Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [137] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [138] Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [139] Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535–7542.
- [140] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [141] Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–305.
- [142] Hättig, C. Optimization of auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations: Core-valence and quintuple- ζ basis sets for H to Ar and QZVPP basis sets for Li to Kr. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 59–66.
- [143] Weigend, F.; Häser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [144] Klamt, A.; Schüürmann, G. Cosmo - a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *5*, 799–805.
- [145] Klamt, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235.
- [146] Klamt, A.; Jonas, V.; Bürger, T.; Lohrenz, J. C. W. Refinement and parametrization of COSMO-RS. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 5074–5085.
- [147] Kollwitz, M.; Gauss, J. A direct implementation of the GIAO-MBPT(2) method for calculating NMR chemical shifts. Application to the naphthalenium and anthracenium ions. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 639–646.

- [148] Geist, A.; Berthon, A.; Charbonnel, M.-C.; Müllich, U. Extraction of nitric acid, americium(III), curium(III) and lanthanides(III) into DMDOHEMA dissolved in kerosene. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2020**, *accepted*.
- [149] Freed, S. Spectra of ions in fields of various symmetry in crystals and solutions. *Rev. Mod. Phys.* **1942**, *14*, 105–111.
- [150] Iben, I. E.; Stavola, M.; Macgregor, R. B.; Zhang, X. Y.; Friedman, J. M. Gd³⁺ vibronic side band spectroscopy. New optical probe of Ca²⁺ binding sites applied to biological macromolecules. *Biophys. J.* **1991**, *59*, 1040–1049.
- [151] Chodos, S. L.; Satten, R. A. Model calculation of vibronic sidebands in Cs₂UBr₆. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2411–2417.
- [152] Ewald, H. Die Analyse und Deutung der Neodymsalzspektren. *Ann. Phys.* **1939**, *426*, 209–236.
- [153] Höfener, S.; Trumm, M.; Koke, C.; Heuser, J.; Ekström, U.; Skerencak-Frech, A.; Schimelpfennig, B.; Panak, P. J. Computing UV/vis spectra using a combined molecular dynamics and quantum chemistry approach: bis-triazin-pyridine (BTP) ligands studied in solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 7728–7736.
- [154] Benay, G.; Schurhammer, R.; Desaphy, J.; Wipff, G. Substituent effects on BTP's basicity and complexation properties with Ln(III) ions. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 184–189.
- [155] Wilden, A.; Modolo, G.; Lange, S.; Sadowski, F.; Beele, B. B.; Skerencak-Frech, A.; Panak, P. J.; Iqbal, M.; Verboom, W.; Geist, A.; Bosbach, D. Modified diglycolamides for the An(III)+Ln(III) co-separation: Evaluation by solvent extraction and time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2014**, *32*, 119–137.
- [156] Skerencak, A.; Panak, P. J.; Hauser, W.; Neck, V.; Klenze, R.; Lindqvist-Reis, P.; Fanghänel, T. TRLFS study on the complexation of Cm(III) with nitrate in the temperature range from 5 to 200°C. *Radiochim. Acta* **2009**, *97*, 385–393.
- [157] Ensor, D. D.; Choppin, G. R. The thermodynamics of complexing of Ln(III) and Am(III) by chloroacetates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1477–1480.
- [158] Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F. Selective Extraction of Am(III) and Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 23–32.
- [159] Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Tachimori, S. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃-n-dodecane system. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*, 91–103.

- [160] Blake, C. A.; Baes, C. F.; Brown, K. B. Solvent extraction with alkyl phosphoric compounds. *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50*, 1763–1767.
- [161] Wilden, A.; Kowalski, P. M.; Klass, L.; Kraus, B.; Kreft, F.; Modolo, G.; Li, Y.; Rothe, J.; Dardenne, K.; Geist, A.; Leoncini, A.; Huskens, J.; Verboom, W. Unprecedented inversion of selectivity and extraordinary difference in the complexation of trivalent f elements by diastereomers of a methylated diglycolamide. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5507–5513.
- [162] Iqbal, M.; Huskens, J.; Verboom, W.; Sypula, M.; Synthesis, M. G. Synthesis and Am/Eu extraction of novel TODGA derivatives. *Supramol. Chem* **2010**, *22*, 827–837.
- [163] Geist, A. Extraction of Nitric Acid into Alcohol: Kerosene Mixtures. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28*, 596–607.
- [164] Weßling, P.; Müllich, U.; Guerinoni, E.; Geist, A.; Panak, P. J. Solvent extraction of An(III) and Ln(III) using TODGA in aromatic diluents to suppress third phase formation. *Hydrometallurgy* **2020**, *192*, 105248.
- [165] Woodhead, D.; McLachlan, F.; Taylor, R.; Müllich, U.; Geist, A.; Wilden, A.; Modolo, G. Nitric acid extraction into a TODGA solvent modified with 1-octanol. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2019**, *37*, 173–190.
- [166] Campbell, E. L.; Holfeltz, V. E.; Hall, G. B.; Nash, K. L.; Lumetta, G. J.; Levitskaia, T. G. Nitric acid and water extraction by T2EHDGA in n-dodecane. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2017**, *35*, 586–603.
- [167] Ciavatta, L. The specific interaction theory in the evaluating ionic equilibria. *Ann. Chim. (Rome)* **1980**, *70*, 551–562.
- [168] Sasaki, Y.; Rapold, P.; Arisaka, M.; Hirata, M.; Kimura, T.; Hill, C.; Cote, G. An additional insight into the correlation between the distribution ratios and the aqueous acidity of the TODGA system. *Solv. Extr. Ion Exch* **2007**, *25*, 187 – 204.
- [169] Ansari, S. A.; Pathak, P. N.; Manchanda, V. K.; Husain, M.; Prasad, A. K.; Parmar, V. S. N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA): a promising extractant for actinide partitioning from high-level waste (HLW). *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23*, 463–479.
- [170] Shimojo, K.; Kurahashi, K.; Naganawa, H. Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids. *Dalton Trans.* **2008**, *37*, 5083 – 5088.
- [171] Whittaker, D.; Geist, A.; Modolo, G.; Taylor, R.; Sarsfield, M.; Wilden, A. Applications of diglycolamide based solvent extraction processes in spent nuclear fuel reprocessing, part 1: TODGA. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2018**, *36*, 223–256.

- [172] Ansari, S. A.; Pathak, P.; Mohapatra, P. K.; Manchanda, V. K. Chemistry of diglycolamides: promising extractants for actinide partitioning. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1751–1772.
- [173] Ansari, S. A.; Pathak, P. N.; Husain, M.; Prasad, A. K.; Parmar, V. S.; Manchanda, V. K. Extraction of actinides using N, N, N', N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA): a thermodynamic study. *Radiochim. Acta* **2006**, *94*, 307–312.
- [174] Arisaka, M.; Kimura, T. Thermodynamic and spectroscopic studies on Am (III) and Eu (III) in the extraction system of N, N, N', N'-tetraoctyl-3-oxapentane-1, 5-diamide in n-dodecane/nitric acid. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 72–85.
- [175] Mathur, J. N.; Nash, K. L. Thermodynamics of extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate and thiocyanate media with octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *16*, 1341–1356.
- [176] Herdzik-Koniecko, I.; Wagner, C.; Trumm, M.; Müllich, U.; Schimmelpfennig, B.; Narbutt, J.; Geist, A.; Panak, P. J. Do An(III) and Ln(III) ions form heteroleptic complexes with diglycolamide and hydrophilic BT(B)P ligands in solvent extraction systems? A spectroscopic and DFT study. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 6314–6322.
- [177] Nakazawa, E.; Shionoya, S. Energy transfer between trivalent rare-earth ions in inorganic solids. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 3211–3219.
- [178] Horrocks, W. D.; Rhee, M. J.; Snyder, A. P.; Sudnick, D. R. Laser-induced metal-ion luminescence - interlanthanide ion energy-transfer distance measurements in the calcium-binding proteins, parvalbumin and thermolysin - metalloprotein models address a photo-physical problem. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3650–3652.
- [179] Tanaka, F.; Ishibashi, T. Energy transfer between lanthanide ions in dinuclear complexes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1105–1110.
- [180] Annapurna, K.; Dwivedi, R. N.; Buddhudu, S. Energy transfer luminescence in (Eu³⁺,Nd³⁺): tellurite glass. *Opt. Mater.* **2000**, *13*, 381–388.
- [181] Lis, S.; Elbanowski, M.; Makowska, B.; Hnatejko, Z. Energy transfer in solution of lanthanide complexes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, *150*, 233–247.
- [182] Min, X.; Huang, Z.; Fang, M.; Liu, Y. G.; Tang, C.; Wu, X. Energy transfer from Sm³⁺ to Eu³⁺ in red-emitting phosphor LaMgAl₁₁O₁₉:Sm³⁺, Eu³⁺ for solar cells and near-ultraviolet white light-emitting diodes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6060–6065.

- [183] Abad Galan, L.; Sobolev, A. N.; Skelton, B. W.; Zysman-Colman, E.; Ogden, M. I.; Massi, M. Energy transfer between Eu^{3+} and Nd^{3+} in near-infrared emitting β -triketonate coordination polymers. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12345–12352.
- [184] Kimura, T.; Nagaishi, R.; Kato, Y.; Yoshida, Z. Luminescence study on solvation of americium(III), curium(III) and several lanthanide(III) ions in nonaqueous and binary mixed solvents. *Radiochim. Acta* **2001**, 89, 125–130.
- [185] Bünzli, J.-C. G.; Vuckovic, M. M. Solvation of neodymium(III) perchlorate and nitrate in organic solvents as determined by spectroscopic measurements. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 95, 105–112.
- [186] Geist, A.; Weßling, P.; Müllich, U.; Panak, P. J. Interner Halbjahresbericht des Eu-Projekts GENIORS, nicht publiziert. **2017**.
- [187] Bell, L.; Carpentier, C.; Carrott, M.; Geist, A.; Gregson, C.; Heres, X.; Magnusson, D.; Malmbeck, R.; McLachlan, F.; Modolo, G.; Müllich, U.; Sypula, M.; Taylor, R.; Wilden, A. Progress toward the development of a new GANEX process. *Procedia Chem.* **2012**, 7, 392–397.
- [188] Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Kimura, T. A method for the determination of extraction capacity and its application to N, N, N', N'-tetraalkylderivatives of diglycolamide-monoamide/n-dodecane media. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 543, 31–37.
- [189] Klaß, L.; Wilden, A.; Kreft, F.; Wagner, C.; Geist, A.; Panak, P. J.; Herdzik-Koniecko, I.; Narbutt, J.; Modolo, G. Evaluation of the hydrophilic complexant N,N,N',N'-tetraethyldiglycolamide (TEDGA) and its methyl-substituted analogues in the selective Am(III) separation. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2019**, 37, 297–312.
- [190] Baldwin, A. G.; Ivanov, A. S.; Williams, N. J.; Ellis, R. J.; Moyer, B. A.; Bryantsev, V. S.; Shafer, J. C. Outer-sphere water clusters tune the lanthanide selectivity of diglycolamides. *ACS Cent. Sci.* **2018**, 4, 739–747.
- [191] Reilly, S. D.; Gaunt, A. J.; Scott, B. L.; Modolo, G.; Iqbal, M.; Verboom, W.; Sarsfield, M. J. Plutonium (IV) complexation by diglycolamide ligands - coordination chemistry insight into TODGA-based actinide separations. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9732–9734.
- [192] Guerra Gomez, F. L.; Uehara, T.; Rokugawa, T.; Higaki, Y.; Suzuki, H.; Hanaoka, H.; Akizawa, H.; Arano, Y. Synthesis and evaluation of diastereoisomers of 1,4,7-triazacyclononane-1,4,7-tris-(glutaric acid) (NOTGA) for multimeric radiopharmaceuticals of gallium. *Bioconjugate Chem.* **2012**, 23, 2229–2238.

- [193] Singh, A. N.; Dakanali, M.; Hao, G.; Ramezani, S.; Kumar, A.; Sun, X. Enantiopure bi-functional chelators for copper radiopharmaceuticals – Does chirality matter in radiotracer design? *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *80*, 308–315.
- [194] Yamada, T.; Shinoda, S.; Sugimoto, H.; Uenishi, J.-i.; Tsukube, H. Luminescent lanthanide complexes with stereocontrolled tris (2-pyridylmethyl) amine ligands: Chirality effects on lanthanide complexation and luminescence properties. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7932–7937.
- [195] Ishimori, K.; Watanabe, M.; Kimura, T.; Yaita, T.; Yamada, T.; Kataoka, Y.; Shinoda, S.; Tsukube, H. Novel separation system of trivalent actinides-combined effects of substituted tris (2-pyridylmethyl) amine ligand and hydrophobic counter-anion. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1112–1113.
- [196] McAlister, D.; Chiarizia, R.; Dietz, M.; Herlinger, A.; Zalupski, P. Extraction of alkaline earth and actinide cations by mixtures of di (2-ethylhexyl) alkylendiphosphonic acids and neutral synergists. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20*, 447–469.
- [197] Lemaire, M.; Guy, A.; Chomel, R.; Foos, J. Dicyclohexano-18-crown-6 ether: a new selective extractant for nuclear fuel reprocessing. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1152–1154.
- [198] Katzin, L. I.; Gebert, E. Spectrophotometric investigation of cobaltous nitrate in organic solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5455–5463.
- [199] Steppert, M.; Cisarova, I.; Fanghänel, T.; Geist, A.; Lindqvist-Reis, P.; Panak, P. J.; Stepnicka, P.; Trumm, S.; Walther, C. Complexation of europium(III) by bis(dialkyltriazinyl)bipyridines in 1-octanol. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 591–600.
- [200] Tsaryuk, V. I.; Savchenko, V. D.; Aryutkina, N. L.; Chenskaya, T. B. Vibronic spectra of europium nitrate hexahydrate. *J. Appl. Spectrosc.* **1994**, *60*, 185–192.
- [201] Tsaryuk, V. I.; Savchenko, V. D.; Zolin, V. F.; Kudryashova, V. A. Vibronic interaction in europium nitrates $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4 \text{SOR}_2$. *Spectrochim. Acta, Part A* **2000**, *56*, 1149–1155.
- [202] Horwitz, E. P.; Chiarizia, R.; Dietz, M. L.; Diamond, H.; Nelson, D. M. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 361–372.
- [203] Modolo, G.; Wilden, A.; Schneider, M., D. Gerdes; Kreft, F.; Verlinden, B. Interner Halbjahresbericht des Eu-Projekts GENIORS, nicht publiziert. **2019**.

- [204] Carrott, M. J.; Fox, O. D.; LeGurun, G.; Jones, C. J.; Mason, C.; Taylor, R. J.; Andrieux, F. P. L.; Boxall, C. Oxidation-reduction reactions of simple hydroxamic acids and plutonium(IV) ions in nitric acid. *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 333–343.
- [205] Tkac, P.; Precek, M.; Paulenova, A. Redox reactions of Pu(IV) and Pu(III) in the presence of acetohydroxamic acid in HNO₃ solutions. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11935–44.
- [206] Koltunov, V. S.; Taylor, R. J.; Baranov, S. M.; Mezhov, E. A.; May, I. The reduction of plutonium (IV) and neptunium (VI) ions by N,N-ethyl (hydroxyethyl) hydroxylamine in nitric acid. *Radiochim. Acta* **1999**, *86*, 115–121.
- [207] Wilden, A.; Mincher, B. J.; Mezyk, S. P.; Twight, L.; Rosciolo-Johnson, K. M.; Zarzana, C. A.; Case, M. E.; Hupert, M.; Stärk, A.; Modolo, G. Radiolytic and hydrolytic degradation of the hydrophilic diglycolamides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2018**, *36*, 347–359.
- [208] Galán, H.; Zarzana, C. A.; Wilden, A.; Núñez, A.; Schmidt, H.; Egberink, R. J. M.; Leoncini, A.; Cobos, J.; Verboom, W.; Modolo, G.; Groenewold, G. S.; Mincher, B. J. Gamma-radiolytic stability of new methylated TODGA derivatives for minor actinide recycling. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18049–18056.
- [209] Galán, H.; Núñez, A.; Espartero, A. G.; Sedano, R.; Durana, A.; de Mendoza, J. Radiolytic stability of TODGA: Characterization of degraded samples under different experimental conditions. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 195–201.
- [210] Zarzana, C. A.; Groenewold, G. S.; Mincher, B. J.; Mezyk, S. P.; Wilden, A.; Schmidt, H.; Modolo, G.; Wishart, J. F.; Cook, A. R. A Comparison of the γ -Radiolysis of TODGA and T(EH)DGA Using UHPLC-ESI-MS Analysis. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2015**, *33*, 431–447.
- [211] Mincher, B. J.; Modolo, G.; Mezyk, S. P. The effects of radiation chemistry on solvent extraction 4: Separation of the trivalent actinides and considerations for radiation-resistant solvent systems. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28*, 415–436.
- [212] Canva, J.; Pagès, M. Effets de protection et de sensibilisation dans la décomposition radiolytique du phosphate de tributyle. *Radiochim. Acta* **1965**, *4*, 88–91.

A. Anhang

Steigungsanalysen für die Protonierung von PTD-OMe

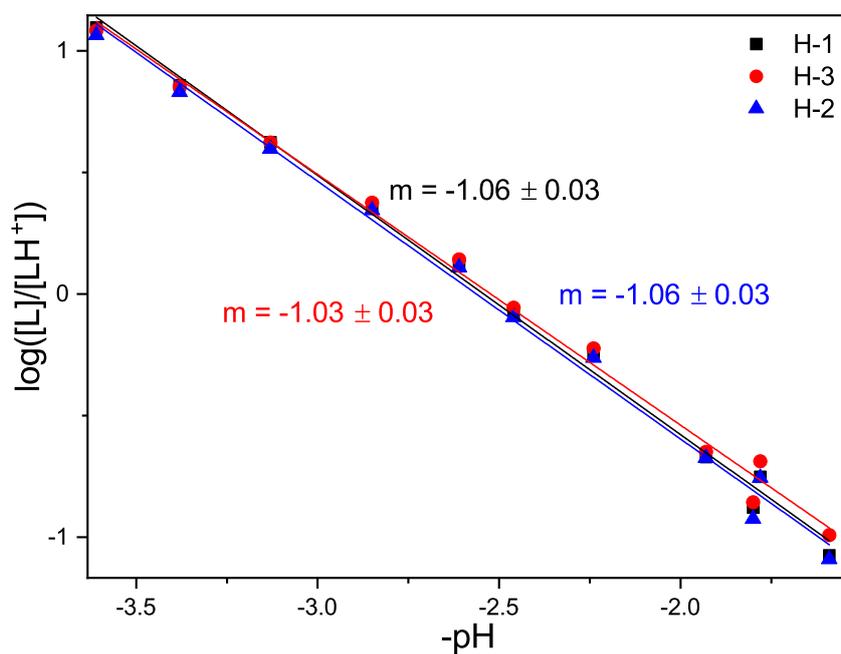


Abbildung A.1.: Doppeltlogarithmische Auftragung von $\log([L]/[LH^+])$ gegen den negativen pH-Wert. Reproduziert nach Ref.^[130]
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.9b02325>.

Bestimmung der Fluoreszenzintensitätsfaktoren der Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in 10^{-3} mol/L HClO₄

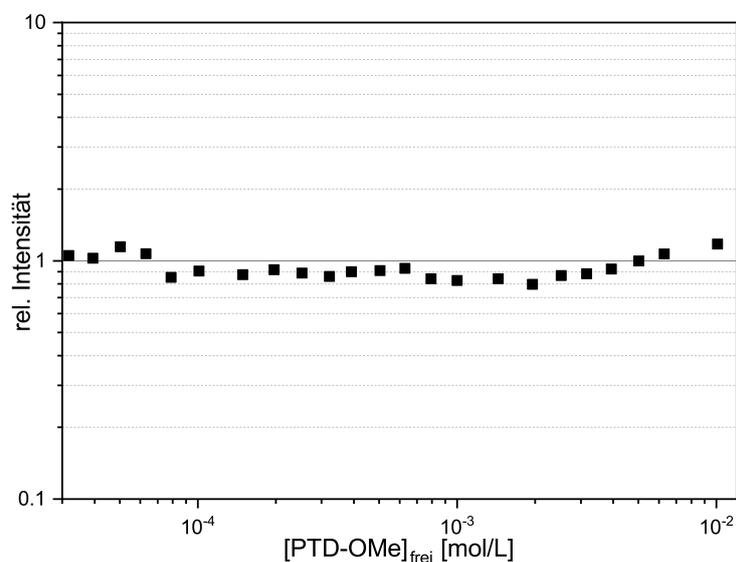


Abbildung A.2.: Entwicklung der relativen Fluoreszenzintensität für die Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in 10^{-3} mol/L HClO₄ als Funktion der freien PTD-OMe Konzentration.

Fluoreszenzlebensdauer von $[\text{Cm}(\text{PTD-OMe})_3]^{3+}$ in 10^{-3} mol/L HClO₄

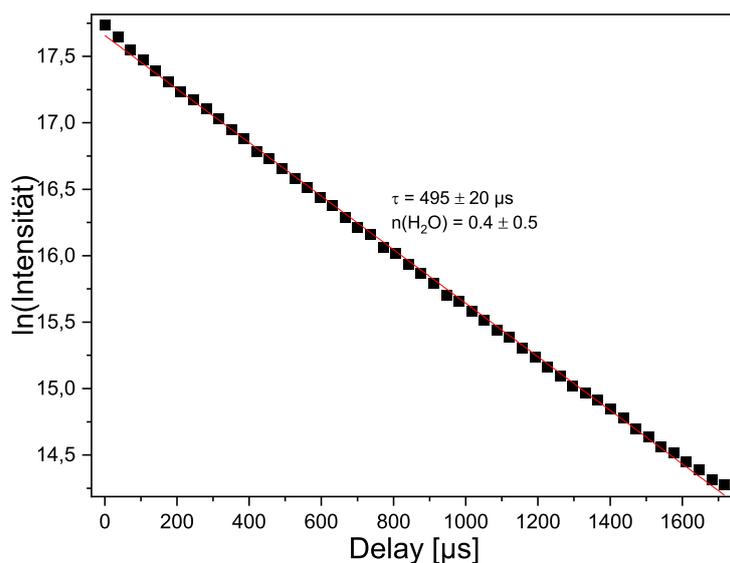


Abbildung A.3.: Abnahme der Fluoreszenzintensität von $[\text{Cm}(\text{PTD-OMe})_3]^{3+}$ in 10^{-3} mol/L HClO₄. $[\text{PTD-OMe}]_{\text{frei}} = 6,29 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $[\text{Cm(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L. Reproduziert nach Ref.^[130] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.9b02325>.

Verteilungsverhältnisse der schweren Lanthaniden für die Extraktion mit TODGA in DIPB oder tBuB

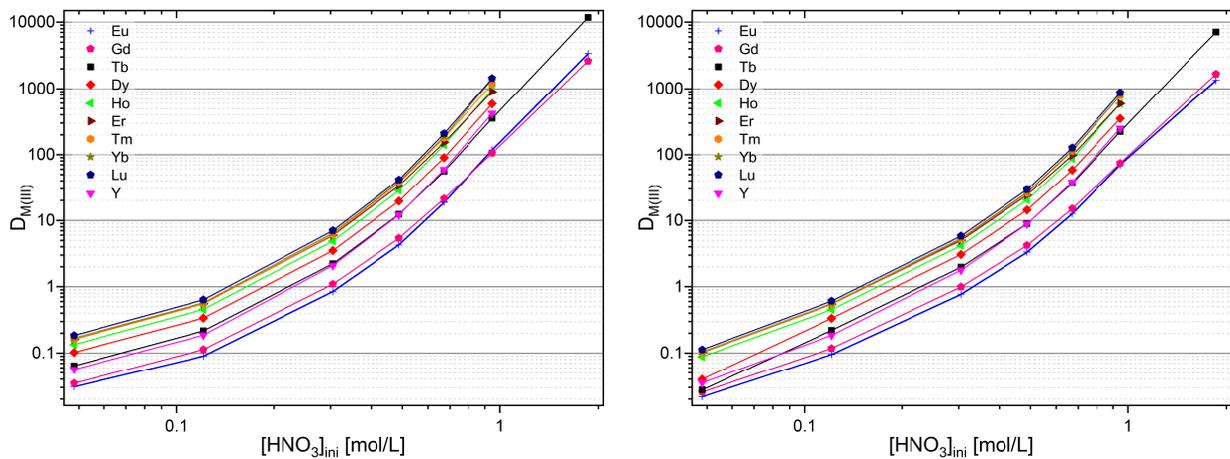


Abbildung A.4.: Y(III)- und Eu(III)-Lu(III)-Verteilungsverhältnisse für die Extraktion mit TODGA in DIPB (links) und tBuB (rechts) als Funktion der initialen HNO_3 -Konzentration. $[\text{TODGA}] = 0.2 \text{ mol/L}$; $A/O = 1$; $t = 30 \text{ min}$; $T = 20^\circ\text{C}$. Reproduziert nach Ref. [164].

Cm(III)-Emissionsspektren der organischen Phasen nach Extraktion mit TODGA/DIPB und TODGA/tBuB in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration

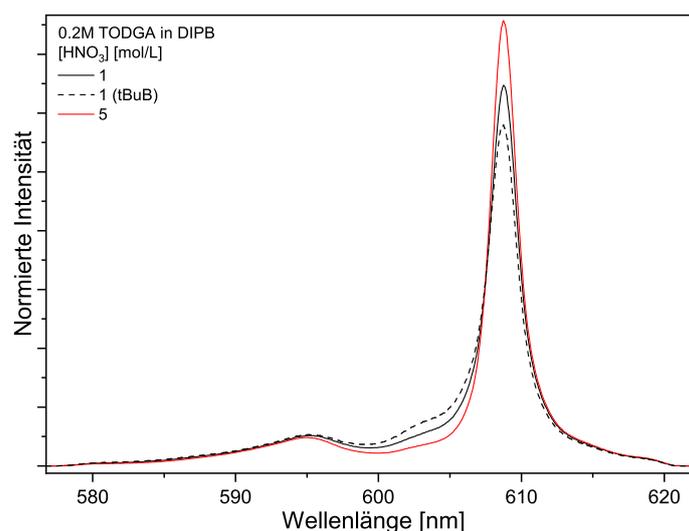


Abbildung A.5.: Normierte Cm(III)-Emissionsspektren der organischen Phasen nach Extraktion mit TODGA in DIPB oder tBuB in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in DIPB oder tBuB. Wässrige Phase: 10^{-7} mol/L Cm(III) in 1 oder 5 mol/L HNO_3 . $A/O = 1$; $t = 30 \text{ min}$; $T = 20^\circ\text{C}$. Reproduziert nach Ref. [164].

Fluoreszenzlebensdauer von $[M(\text{TODGA})_3]^{3+}$ in DIPB und tBuB (M = Cm, Eu)

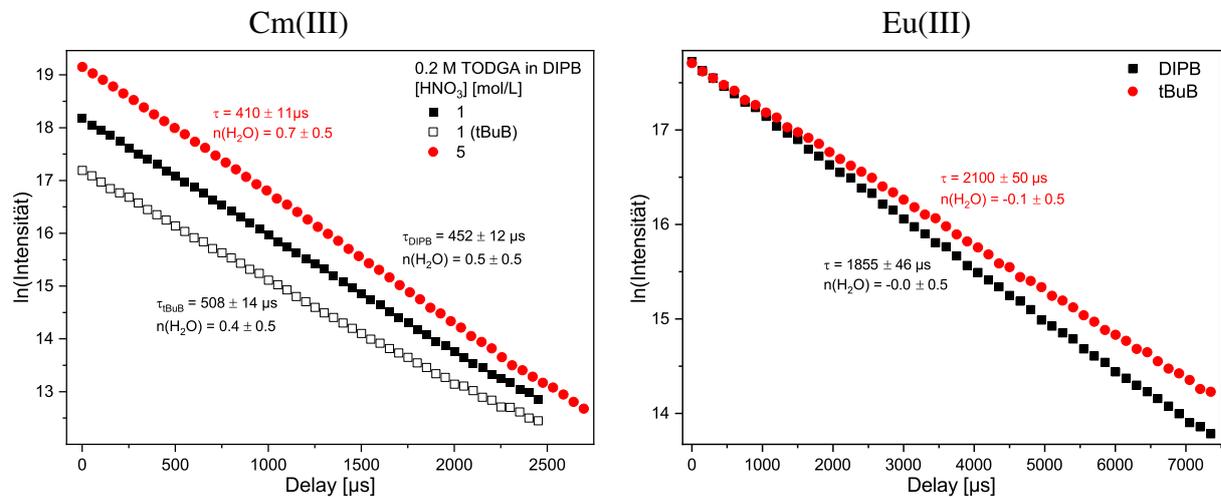


Abbildung A.6.: Links: Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenzintensität der organischen Phasen nach Extraktion mit TODGA in DIPB und tBuB für verschiedene HNO₃-Konzentrationen. Rechts: Abnahme der Eu(III)-Fluoreszenzintensität der organischen Phasen nach Extraktion mit TODGA in DIPB oder tBuB. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in DIPB oder tBuB. Wässrige Phase: 10⁻⁷ mol/L Cm(III) oder 10⁻⁵ mol/L Eu(III) in 1 oder 5 mol/L HNO₃. A/O = 1; t = 30 min; T = 20°C. Reproduziert nach Ref. [164].

Zeitlicher Verlauf der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻³ mol/L HClO₄

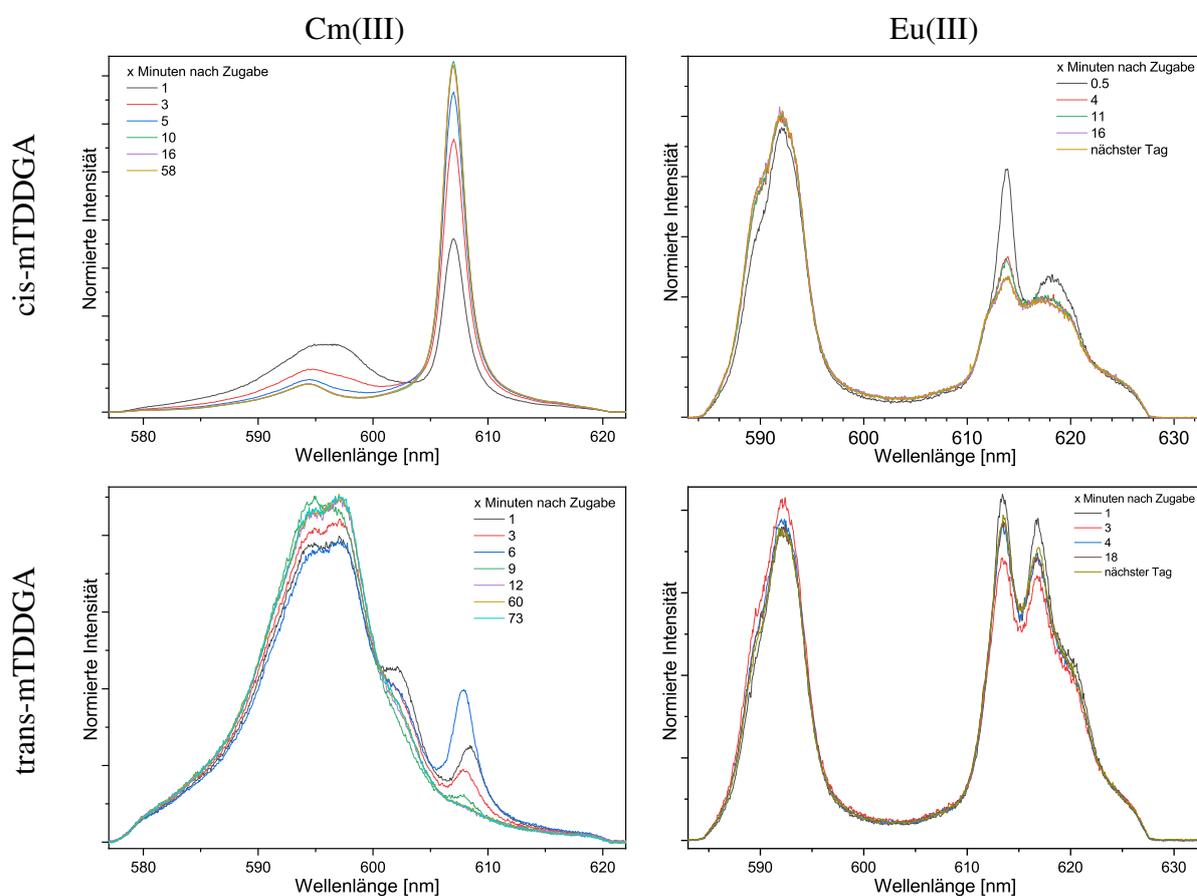


Abbildung A.7.: Zeitlicher Verlauf der Komplexbildung von Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts) mit cis- (oben) und trans-mTDDGA (unten) in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄. [Cm(III)]_{ini} = 10⁻⁷ mol/L; [Eu(III)]_{ini} = 10⁻⁵ mol/L; [cis-mTDDGA] = 1.34 · 10⁻⁴ mol/L (Cm(III)) bzw. 5.10 · 10⁻⁶ mol/L (Eu(III)); [trans-mTDDGA] = 5.00 · 10⁻⁶ mol/L (Cm(III)) bzw. 6.55 · 10⁻⁵ mol/L (Eu(III)).

Fluoreszenzlebensdauer von Cm(III) und Eu(III) in iPrOH + 5 Vol.% H₂O

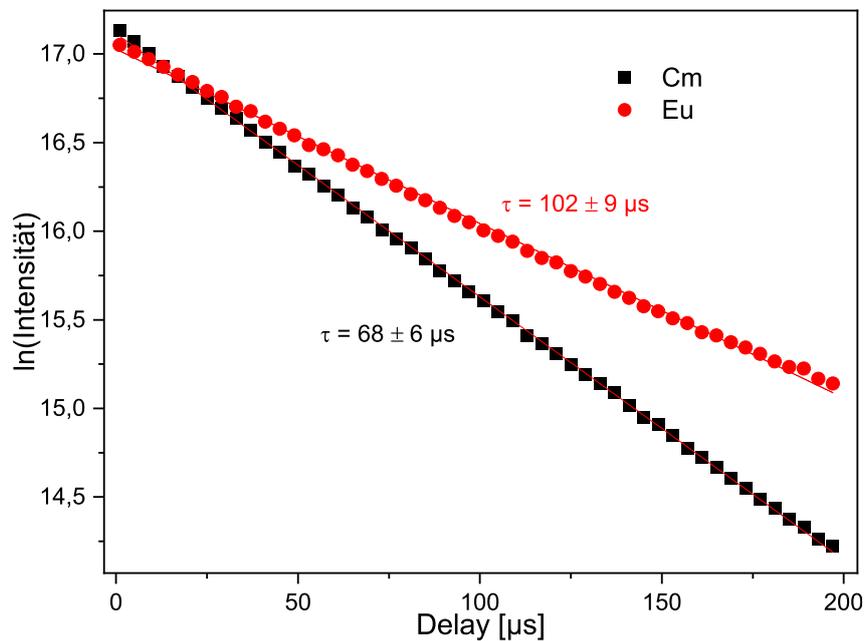


Abbildung A.8.: Abnahme der Cm(III) und Eu(III)-Fluoreszenzintensität in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10^{-2} mol/L HClO₄. $[\text{Cm(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L; $[\text{Eu(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-5}$ mol/L.

Bestimmung der Fluoreszenzintensitätsfaktoren der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄

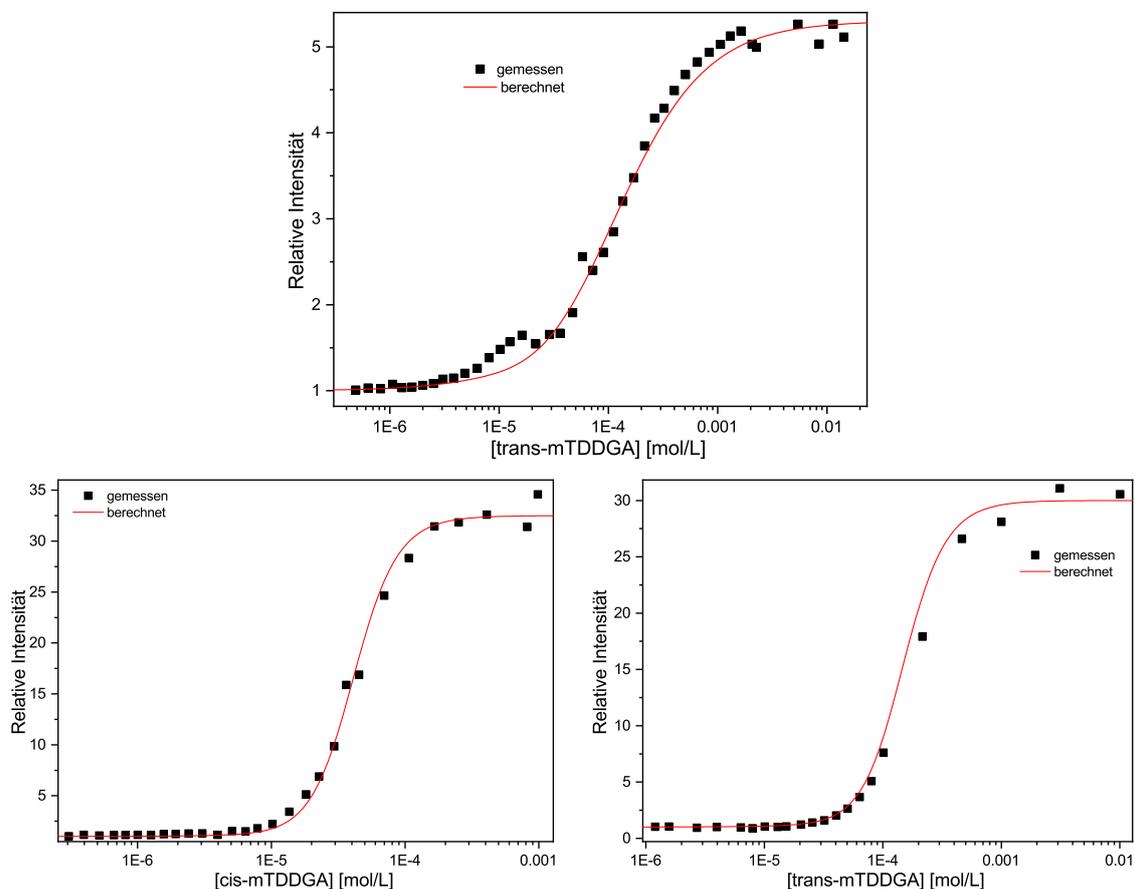


Abbildung A.9.: Entwicklung der relativen Fluoreszenzintensität für die Komplexierung von Cm(III) mit trans-mTDDGA (oben) und Eu(III) mit cis-mTDDGA (unten links) und trans-mTDDGA (unten rechts) in iPrOH + 5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ als Funktion der jeweiligen Ligandkonzentration. [Cm(III)]_{ini} = 10⁻⁷ mol/L; [Eu(III)]_{ini} = 10⁻⁵ mol/L.

Vibronische Seitenbanden von $[\text{Eu}(\text{L-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$ (L = cis, trans)

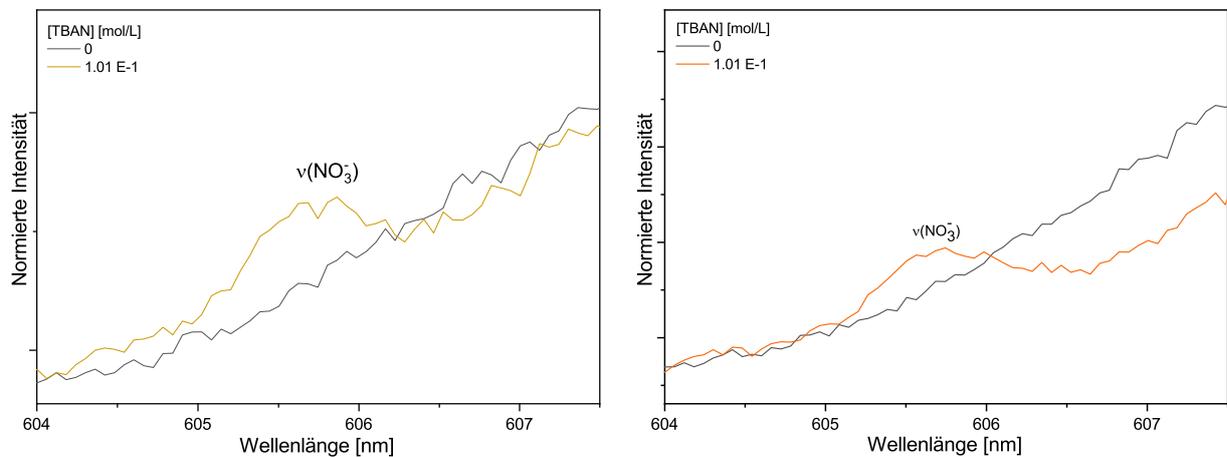


Abbildung A.10.: Vibronische Seitenbanden der Eu(III)-Emissionsspektren mit trans- und cis-mTDDGA in iPrOH +5 Vol.% H₂O und 10⁻² mol/L HClO₄ als Funktion der TBAN-Konzentration. Links: trans-mTDDGA; rechts: cis-mTDDGA. [cis-mTDDGA] = 1.13·10⁻³ mol/L; [trans-mTDDGA] = 2.73·10⁻³ mol/L; [TBAN] = 0.1 mol/L.

Einfluss der Nitratkonzentration auf die Cm(III)- und Eu(III)-Speziation mit cis-mTDDGA

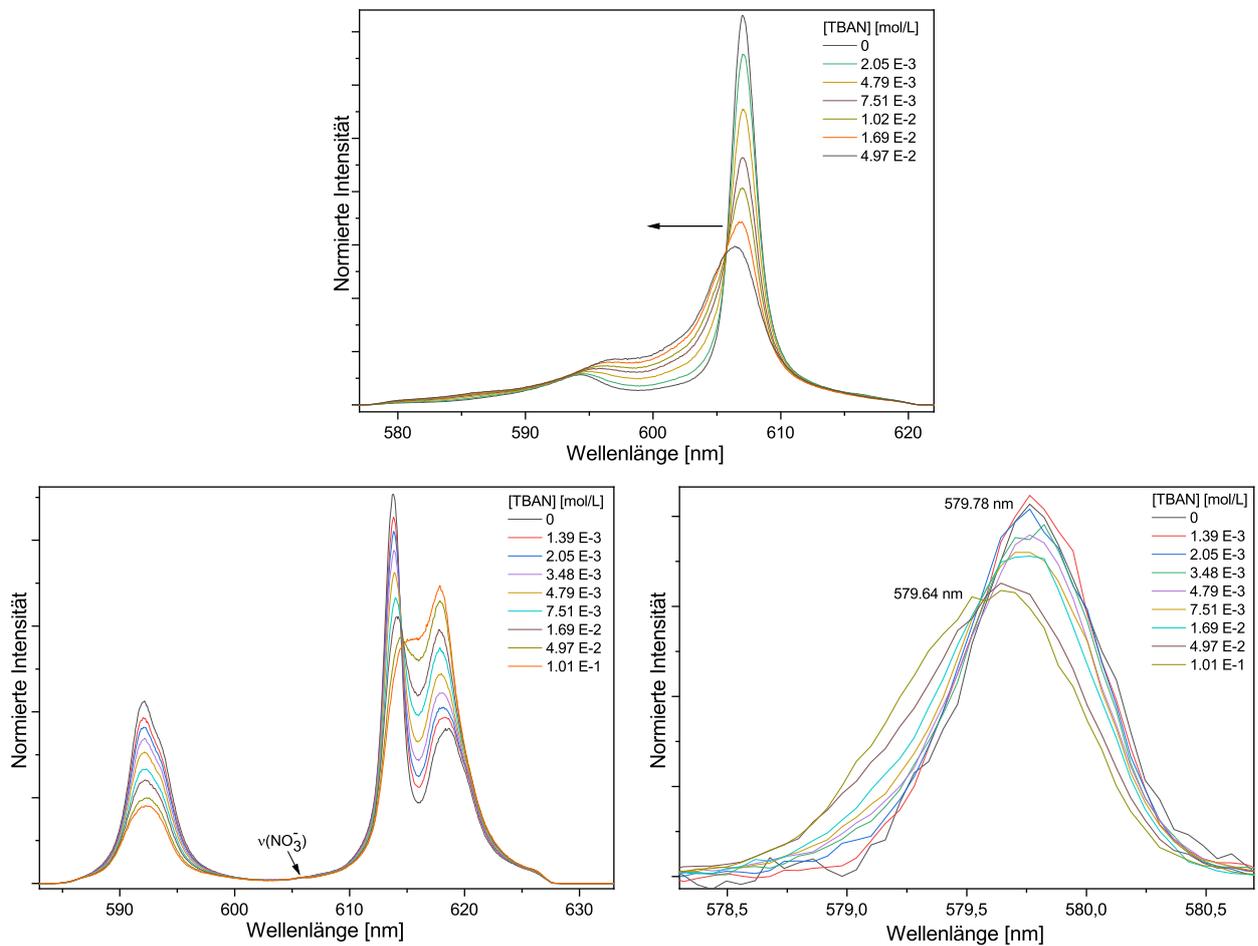


Abbildung A.11.: Normierte Cm(III)-Emissionsspektren des ${}^6\text{D}'_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}'_{7/2}$ -Übergangs (oben) und normierte Eu(III)-Emissionsspektren der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_n$ -Übergänge (unten links: $n = 1, 2$; unten rechts: $n = 0$) mit cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und 10^{-2} mol/L HClO_4 als Funktion der TBAN-Konzentration. $[\text{cis-mTDDGA}] = 1.13 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Optimierte Strukturen von $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$

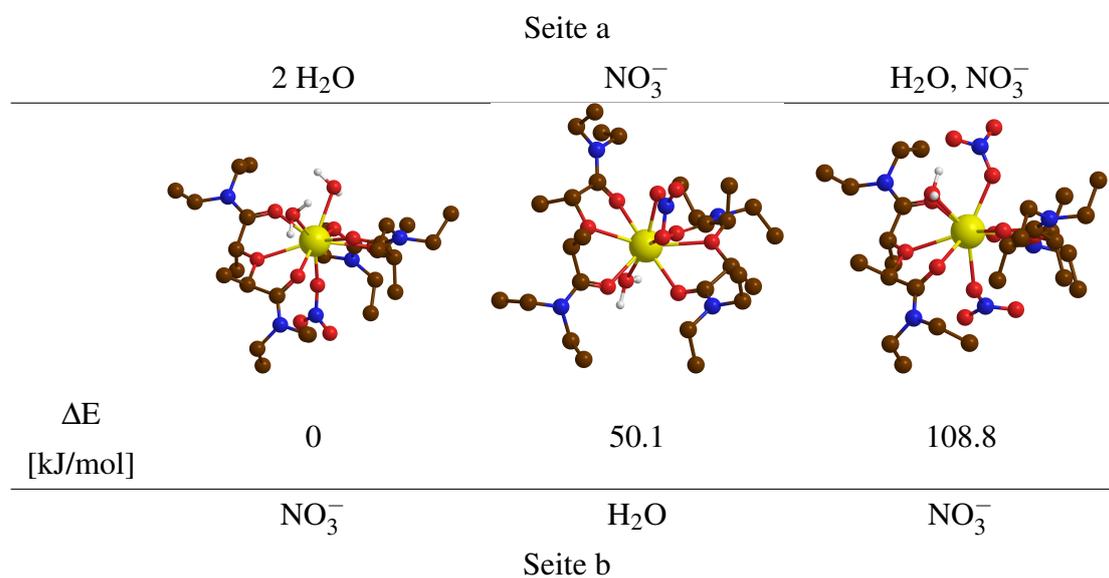


Abbildung A.12.: Optimierte Strukturen von $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$ (mit $m = 1, n = 2$; $m = 1, n = 1$ und $m = 2, n = 1$). Protonen des Ligandgerüsts sind nicht gezeigt. Kohlenstoff (braun), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (weiß), Curium (gelb). Theoretisches Level: B3-LYP/def2-TZVP.

UV/Vis-Spektren von Pu in den Oxidationsstufen III und IV in 5 mol/L HNO₃

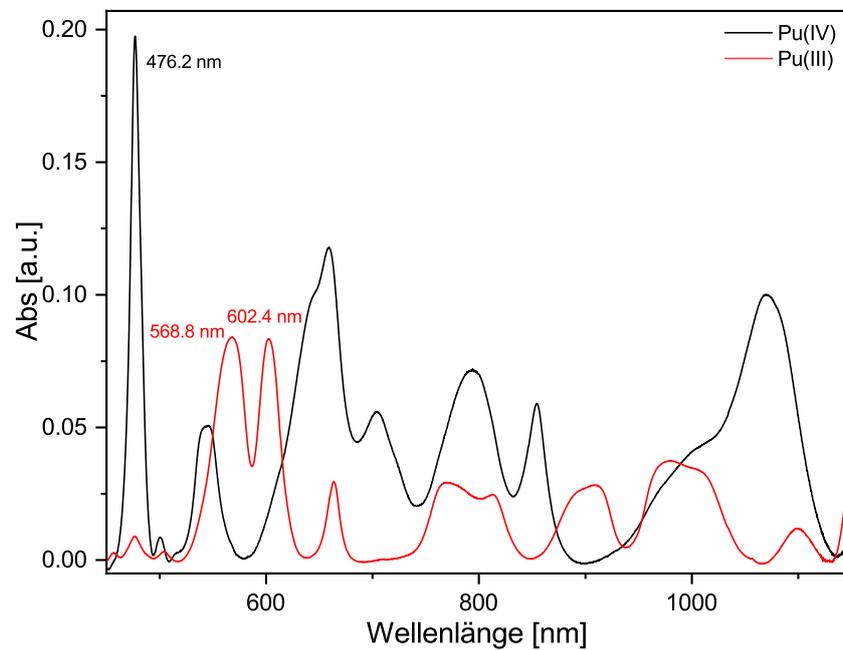


Abbildung A.13.: UV/Vis-Spektren von Pu in den Oxidationsstufen III und IV in HNO₃. [Pu] = 0.68 g/L in 5 mol/L HNO₃; durch Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III) mit NH₂OH *in situ* erzeugt.

B. Publikationen

Beiträge in Fachzeitschriften

Weßling, P.; Trumm, M.; Geist, A.; Panak, P.J.; Spectroscopic investigation of the different complexation and extraction properties of diastereomeric diglycolamide ligands (in preparation).

Weßling, P.; Schenk, T.; Braun, F.; Beele, B.B.; Trumm, S.; Trumm, M.; Schimmelpfennig, B.; Schild, D.; Geist, A.; Panak, P.J. Trivalent actinide ions showing tenfold coordination in solution. *Inorg. Chem.*, accepted.

Weßling, P.; Müllich, U.; Guerinoni, E.; Geist, A.; Panak, P.J. Solvent extraction of An(III) and Ln(III) using TODGA in aromatic diluents to suppress third phase formation. *Hydrometallurgy* **2020**, *192*, 105248.

Weßling, P.; Trumm, M.; Macerata, E.; Ossola, A.; Mossini, E.; Gullo, M.C.; Arduini, A.; Casnati, A.; Mariani, M.; Adam, C.; Geist, A.; Panak, P.J. Activation of the Aromatic Core of 3,3'-(Pyridine-2,6-diylbis(1H-1,2,3-triazole-4,1-diyl))bis(propan-1-ol) - Effects on Extraction Performance, Stability Constants, and Basicity. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 14642-14651.

Weßling, P.; Trumm, M.; Geist, A.; Panak, P.J. Stoichiometry of An(III)–DMDOHEMA complexes formed during solvent extraction. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10906-10914.

Zaytsev, A.V.; Bulmer, R.; Kazhevnikov, V.N.; Sims, M.; Modolo, G.; Wilden, A.; Waddell, P.G.; Geist, A.; Panak, P.J.; Weßling, P.; Lewis, F. W. Exploring the Subtle Effect of Aliphatic Ring Size on Minor Actinide-Extraction Properties and Metal Ion Speciation in Bis-1,2,4-Triazine Ligands. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 428-437.

Beiträge auf Konferenzen

- 06/2020 P. Weßling, T. Schenk, F. Braun, B.B. Beele, S. Trumm, M. Trumm, B. Schimmelpfening, D. Schild, A. Geist, P.J. Panak. Vortrag auf der ATALANTE 2020, Montpellier (Frankreich): First tenfold coordinated Cm(III) complex in solution.
Abgesagt wegen COVID-19.
- 06/2020 P. Weßling, M. Trumm, E. Macerata, A. Ossola, E. Mossini, M.C. Gullo, A. Arduini, A. Casnati, M. Mariani, C. Adam, A. Geist, P.J. Panak. Poster auf der ATALANTE 2020, Montpellier (Frankreich): Activating the aromatic core of PTD-OMe.
Abgesagt wegen COVID-19.
- 09/2019 P. Weßling, A. Geist, P.J. Panak. Vortrag auf der GDCh Jahrestagung Nuklearchemie 2019, Dresden (Deutschland): Aromatische Lösungsmittel zur selektiven Extraktion von Actiniden.
- 05/2018 P. Weßling, M. Trumm, A. Geist, P.J. Panak. Vortrag auf der Radchem 2018 Konferenz, Marienbad (Tschechien): Determining the stoichiometry of An(III)-DMDOHEMA complexes formed during solvent extraction.

Auszeichnungen

2019 Dr. Sophie-Bernthsen-Preis

2018 Karl-Eicken-Preis

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Schematische Darstellung des EURO-GANEX-Prozesses.	2
1.2.	Strukturformeln von DMDOHEMA, TODGA, SO ₃ -Ph-BTP und AHA.	3
1.3.	Strukturformeln cis-/trans-mTDDGA, PTD und PTD-OMe.	5
2.1.	Prozentuale Zusammensetzung eines abgebrannten Uranoxid-Brennstoffes. . .	8
2.2.	Schematische Darstellung verschiedener Extraktionsprozesse, welche der ho- mogenen oder heterogenen Recyclingstrategie zugeordnet werden können. . . .	9
2.3.	Strukturformeln von TBP, BTPs, BTPPhens und BTBPs.	10
2.4.	Schematischer Ablauf der GANEX-Prozesse.	12
2.5.	Strukturformeln von DEHiBA.	12
2.6.	Strukturformeln von HDEHP, Zitronensäure, Hydroxyharnstoff, Oxalsäure und TEDGA.	13
2.7.	Strukturformeln von CDTA, CyMe ₄ -BTBP und FS-13.	14
2.8.	Vereinfachte Darstellung eines Fließdiagramms des EURO-GANEX-Prozesses.	15
2.9.	Energieniveauschema von Eu(III) und deren Aufspaltung durch verschiedene Wechselwirkungen	21
2.10.	Emissionsspektrum von Eu(III) in 10 ⁻² mol/L HClO ₄	22
2.11.	Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1 mol/L HClO ₄	25
2.12.	Cm(III)-Termschema und Jablonski-Diagramm.	26
2.13.	Vereinfachtes Cm(III)-Termschema und Einflusses des Ligandenfelds auf die Emissionswellenlänge.	27
2.14.	Absorptionsspektren von Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) in saurer Lösung.	29
2.15.	Schematische Darstellung der am Quenchprozess von Cm(III) und Eu(III) be- teiligten Oberschwingungen von H ₂ O und D ₂ O.	31
3.1.	Pu-Absorptionsspektrum und Foto der Pu(IV)-Stammlösung.	34
3.2.	Schematischer Aufbau des Laserfluoreszenzspektrometers.	36
4.1.	Strukturformel von DMDOHEMA.	45
4.2.	Normierte Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion der DMDOHEMA-Konzen- tration in 1-Oktanol und 1.7 mol/L H ₂ O sowie Cm(III)-Speziation.	46

4.3.	Normierte Cm(III)-Emissionsspektren der organischen Phase für die Extraktion mit DMDOHEMA sowie Vergleich von ein- und zweiphasigem System.	47
4.4.	Vibronische Seitenbandenspektren der 1:3- und 1:4-Cm(III)-DMDOHEMA--Komplexe.	49
4.5.	Vergleich der gemessenen und berechneten vibronischen Seitenbandenspektren des 1:3- und 1:4-Cm(III)-DMDOHEMA-Komplex.	50
4.6.	Schematische Darstellung der Schwingungsmoden bei 1030 cm^{-1} des Komplexes $[\text{Cm}(\text{DMDOHEMA})_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	51
5.1.	Strukturformeln von PTD(-OMe).	53
5.2.	^1H -NMR-Spektren von PTD-OMe in Abhängigkeit des pH-Werts.	54
5.3.	Relative ^1H -NMR-Peakshifts als Funktion des pH-Wertes.	55
5.4.	Speziesverteilung der Protonierung von PTD-OMe als Funktion des pH-Werts.	56
5.5.	Normierte Cm(III)-Emissionsspektren der Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in $10^{-3}\text{ mol/L HClO}_4$ als Funktion der PTD-OMe Konzentration.	59
5.6.	Einzelkomponentenspektren der $[\text{Cm}(\text{PTD-OMe})_n]^{3+}$ ($n = 0-3$)-Komplexe und exemplarische Peakentfaltung.	60
5.7.	Cm(III)-Speziesverteilung in $10^{-3}\text{ mol/L HClO}_4$ als Funktion von $[\text{PTD-OMe}]_{\text{frei}}$ und Steigungsanalyse.	61
5.8.	Normierte Cm(III)-Emissionsspektren der organischen und wässrigen Phase einer Extraktionsprobe.	63
6.1.	Strukturformeln von TODGA und cis-mTDDGA.	68
6.2.	$[\text{HNO}_3]_{\text{org,eq}}$ als Funktion von $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,ini}}$ für die Extraktion von TODGA in DIPB oder DIPB selbst.	69
6.3.	D_{Am} und D_{Eu} für die Extraktion mit TODGA in DIPB als Funktion der Kontaktzeit.	71
6.4.	D_{AmIII} und D_{LnIII} für die Extraktion mit TODGA in DIPB oder tBuB als Funktion der initialen HNO_3 Konzentration.	72
6.5.	Vergleich von $D_{\text{M(III)}}$ für die Extraktion mit TODGA in DIPB, tBuB oder TPH + 5 Vol.% H_2O bei konstanter $[\text{HNO}_3]$	72
6.6.	D_{Am} als Funktion von $[\text{HNO}_3]$ und $[\text{TODGA}]$ für die Extraktion mit TODGA in DIPB.	73
6.7.	$D_{\text{M(III)}}$ als Funktion der Temperatur für die Extraktion mit TODGA in DIPB.	74
6.8.	Normierte Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren der organischen Phasen der Extraktionsproben mit TODGA in DIPB oder tBuB.	75
6.9.	La(III)-Beladungsisotherme und D_{La} für die Extraktion mit TODGA in DIPB.	77

6.10. Normierte Eu(III)-Emissionsspektren für mit Ln(III)-beladene TODGA/DIPB-Extraktionsproben.	80
6.11. Abnahme der Eu(III)-Fluoreszenzintensität der organischen Phasen von mit Ln(III)-beladenen Extraktionsproben.	81
6.12. Vergleich der normierte Eu(III)-Emissionsspektren und -Fluoreszenzlebensdauern für mit Ln(III) beladene organische Phasen von TODGA-Extraktionsproben in DIPB oder TPH + 5 Vol.% H ₂ O.	83
6.13. D _{Sr} als Funktion von [HNO ₃] und [TODGA] für die Extraktion mit TODGA in DIPB.	84
6.14. Sr(II)-Beladungsisothermen und D _{Sr} , D _{Am} und D _{Eu} als Funktion von [Sr] _{ini} für die Extraktion mit TODGA in DIPB oder TPH + 5 Vol.% 1-Oktanol.	87
6.15. Strukturformeln von trans- und cis-mTDDGA.	90
6.16. Normierte Cm(III)-Emissionsspektren für die Komplexierung mit cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O.	91
6.17. Entwicklung der Fluoreszenzintensität für die Komplexierung von Cm(III) als Funktion der cis-mTDDGA-Konzentration.	93
6.18. Cm(III)-Speziesverteilung in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O und 10 ⁻² mol/L HClO ₄ als Funktion der cis-mTDDGA-Konzentration und Steigungsanalyse.	94
6.19. Normierte Cm(III)-Emissionsspektren für die Komplexierung mit trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O.	96
6.20. Cm(III)-Speziesverteilung in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O und 10 ⁻² mol/L HClO ₄ als Funktion der trans-mTDDGA-Konzentration und Steigungsanalyse.	97
6.21. Normierte Eu(III)-Emissionsspektren für die Komplexierung mit cis-mTDDGA und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O.	98
6.22. Eu(III)-Speziesverteilung in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O und 10 ⁻² mol/L HClO ₄ als Funktion der cis-mTDDGA und trans-mTDDGA-Konzentration.	100
6.23. Steigungsanalyse für die Komplexierung von Eu(III) mit cis-mTDDGA und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O und 10 ⁻² mol/L HClO ₄	100
6.24. Vergleich der normierten Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren der organischen Phasen von Extraktionsproben mit cis-/trans-mTDDGA.	104
6.25. Vergleich der normierten Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren der organischen Phase von Extraktionsproben und der Endspektren der Cm(III)- und Eu(III)-Speziationsuntersuchungen in alkoholischer Lösung.	105
6.26. Abnahme der Fluoreszenzintensität der organischen Phase von Cm(III)- und Eu(III) Extraktionsproben und Speziationsuntersuchungen in alkoholischer Lösung.	107

6.27. Normierte Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O als Funktion der TBAN-Konzentration.	109
6.28. Vergleich der normierte Cm(III)-Emissionsspektren der Speziationsuntersuchungen in Abhängigkeit der TBAN-Konzentration in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O mit den Extraktionsspektren.	110
6.29. Abnahme der Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzintensität der Spektren bei höchster Nitratkonzentration in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O als Funktion der Verzögerungszeit.	111
6.30. Optimierte Strukturen von $[\text{Cm}(\text{trans-mTDDGA})_2(\kappa^1\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	113
6.31. Vergleich der experimentellen vibronischen Seitenbanden.	115
6.32. Vergleich der berechneten und experimentellen vibronischen Seitenbanden der Cm(III)-trans-mTDDGA-Komplexe.	116
6.33. Vergleich der normierten Cm(III) und Eu(III)-Emissionsspektren der organischen Phasen der Extraktionsproben aus HCl und HNO ₃	117
6.34. Abnahme der Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzintensität der Extraktionsproben aus HCl und HNO ₃ mit cis-/trans-mTDDGA in Exxsol D80.	118
7.1. Pu(IV)-Extraktionsproben des TODGA/DIPB-Systems nach dem Schütteln und Zentrifugieren.	124
7.2. Strukturformel von AHA.	125
7.3. Pu(IV)-Verteilungsverhältnisse für die erste Rückextraktion der TODGA/DIPB-Proben mit AHA.	125
7.4. Pu(IV)-Beladungsisotherme sowie $D_{\text{Pu(IV)}}$ als Funktion von $\text{Pu(IV)}_{\text{ini}}$ für das TODGA/DIPB-System.	126
7.5. Pu(IV)-Extraktionsproben des cis-mTDDGA/Exxsol D80-Systems nach dem Schütteln und Zentrifugieren.	127
7.6. Pu(IV)-Verteilungsverhältnisse für die erste Rückextraktion mit AHA.	128
7.7. Pu(IV)-Beladungsisotherme sowie $D_{\text{Pu(IV)}}$ der cis-mTDDGA/Exxsol D80 Proben als Funktion von $[\text{Pu(IV)}]_{\text{ini}}$	129
7.8. Vis/NIR-Spektren der organischen Phasen nach Extraktion von Pu mit TODGA/DIPB und cis-mTDDGA/Exxsol D80.	131
7.9. Vergleich der Absorptionsspektren der organischen Phasen nach Extraktion von Plutonium mit dem Absorptionsspektrum der Pu(IV)-Stammlösung.	131
7.10. Vergleich der Pu(III)-Absorptionsspektren in 5 mol/L HNO ₃ und in 0.5 mol/L TODGA in DIPB.	133
7.11. Absorptionsspektren von Plutonium in cis-mTDDGA/Exxsol D80 sowie der Pu(III)- und Pu(IV)-Referenz.	133

7.12. TODGA/DIPB-Pu(IV)-Alpharadiolyseproben als Funktion der akkumulierten Dosis.	135
7.13. Alpharadiolyse: $[Pu]_{org,eq}$ als Funktion der akkumulierten Dosis in 0.5 mol/L TODGA in DIPB.	136
7.14. cis-mTDDGA/Exxsol D80-Pu(IV)-Alpharadiolyseproben als Funktion der akkumulierten Dosis.	137
7.15. Alpharadiolyse: Organische Pu-Konzentration als Funktion der akkumulierten Dosis in 0.5 mol/L cis-mTDDGA in Exxsol D80.	138
A.1. Doppeltlogarithmische Auftragung von $\log([L]/[LH^+])$ gegen den negativen pH-Wert.	I
A.2. Abnahme der relativen Fluoreszenzintensität für die Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe.	II
A.3. Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer von $[Cm(PTD-OMe)_3]^{3+}$	II
A.4. Verteilungsverhältnisse der schweren Lanthaniden für die Extraktion mit TODGA in DIPB oder tBuB als Funktion von $[HNO_3]_{ini}$	III
A.5. Normierte Cm(III)-Emissionsspektren der organischen Phasen von Extraktionsexperimenten mit TODGA in DIPB in Abhängigkeit von $[HNO_3]$	III
A.6. Abnahme der Fluoreszenzintensität in organischen Phasen von TODGA-Extraktionsproben in DIPB oder tBuB.	IV
A.7. Zeitlicher Verlauf der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O	V
A.8. Abnahme der Fluoreszenzintensität von Cm(III) und Eu(III) in iPrOH + 5 Vol.% H_2O	VI
A.9. Relative Fluoreszenzintensität für die Komplexierung von Cm(III) mit trans-mTDDGA und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA.	VII
A.10. Vergrößerung der Nitratseitenbande in den Spektren der Eu(III)-TBAN-Titrationen.	VIII
A.11. Normierte Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren in iPrOH + 5 Vol.% H_2O und cis-mTDDGA als Funktion der TBAN-Konzentration.	IX
A.12. Optimierte Strukturen von $[Cm(trans-mTDDGA)_2(NO_3)_n(H_2O)_m]^{(3-n)+}$ (mit $m = 1, n = 2$; $m = 1, n = 1$ und $m = 2, n = 1$).	X
A.13. Pu-Absorptionsspektren der Oxidationsstufen III und IV in HNO_3	XI

Tabellenverzeichnis

2.1.	Oxidationszustände der Lanthanide und des Lanthans.	17
2.2.	Oxidationszustände der Actiniden und des Actiniums.	18
2.3.	Stabilitätszunahme der Actinidkomplexe unterschiedlicher Oxidationsstufe . .	19
2.4.	Übersicht und Eigenschaften der Fluoreszenzübergänge in Eu(III)	23
2.5.	Charakteristische Absorptionsbanden der Plutoniumionen in den Oxidationsstufen +III, +IV und +VI in verschiedenen Lösungsmitteln.	28
2.6.	Fluoreszenzlebensdauern in μs von Eu(III) und Cm(III) in H_2O und D_2O ^[110] . .	31
3.1.	Zusammensetzung der Pu(IV)-Stammlösung.	34
3.2.	Isotopenzusammensetzung der $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$ -Stammlösung in 0.1 mol/L HClO_4 und deren Aktivität.	35
5.1.	Steigungen und pK_s -Werte für die Protonierung von PTD-OMe.	57
5.2.	Energieunterschiede zwischen den verschiedenen optimierten, protonierten PTD-OMe-Strukturen.	58
5.3.	Unterschiede zwischen den ^1H -NMR-Signalverschiebungen der unterschiedlich (de-)protonierten PTD-OMe-Strukturen.	58
5.4.	$\log K'_n$ und $\log \beta'_n$ für die Komplexierung von Cm(III) mit PTD-OMe in 10^{-3} mol/L HClO_4	62
5.5.	Vergleich der Stabilitätskonstanten der $[\text{Cm}(\text{PTD-OMe})_n]^{3+}$ - und $[\text{Cm}(\text{PTD})_n]^{3+}$ -Komplexe.	64
6.1.	Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauern τ der organischen Phasen für die Extraktion mit TODGA in DIPB oder tBuB.	76
6.2.	Eu(III)- und Ln(III)-Fluoreszenzlebensdauern sowie $n_{\text{H}_2\text{O}}$ in organischen Phasen von Ln(III) beladenen TODGA/DIPB Extraktionsproben.	81
6.3.	Vergleich der Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Sr(II) sowie der Trennfaktoren $SF_{\text{Am/Sr}}$ für die Extraktion mit TODGA in verschiedenen Verdünnungsmitteln. $[\text{HNO}_3] \approx 3$ mol/L.	85
6.4.	Stabilitätskonstanten und Steigungsanalyse für die Komplexierung von Cm(III) mit cis-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H_2O	95

6.5. Stabilitätskonstanten und Steigungsanalyse für die Komplexierung von Cm(III) mit trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O.	97
6.6. Stabilitätskonstanten und Steigungsanalyse für die Komplexierung von Eu(III) mit cis-mTDDGA und trans-mTDDGA in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O.	101
6.7. Vergleich der Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA sowie Me ₂ -TODGA.	102
6.8. Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauern der [M(L-mTDDGA) ₃] ³⁺ -Komplexe (M = Cm, Eu; L = cis, trans) in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O und der Extraktionsproben in Exxsol D80.	107
6.9. Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauern mit cis- und trans-mTDDGA bei höchster Nitratkonzentration in iPrOH + 5 Vol.% H ₂ O.	112
6.10. Energieunterschiede zwischen den verschiedenen optimierten Strukturen der 1:2-Cm-trans-mTDDGA-Komplexe.	113
6.11. Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzlebensdauern der Extraktionsproben aus HCl oder HNO ₃ mit cis-/trans-mTDDGA.	118
8.1. Vergleich der Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit cis- und trans-mTDDGA.	144



**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die
Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg /
Sworn Affidavit according to § 8 of the doctoral degree regulations of the Combined
Faculty of Natural Sciences and Mathematics**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema / *The thesis I have submitted entitled*

Extraktions- und Speziationsuntersuchungen zur Optimierung des

EURO-GANEX-Prozesses

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung / *is my own work.*

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. / *I have only used the sources indicated and have not made unauthorised use of services of a third party. Where the work of others has been quoted or reproduced, the source is always given.*

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. / *I have not yet/have already¹⁾ presented this thesis or parts thereof to a university as part of an examination or degree.*

Titel der Arbeit / *Title of the thesis:*

Hochschule und Jahr / *University and year:*

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung / *Type of examination or degree:*

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich. / *I confirm that the declarations made above are correct.*

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt. / *I am aware of the importance of a sworn affidavit and the criminal prosecution in case of a false or incomplete affidavit.*

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe. / *I affirm that the above is the absolute truth to the best of my knowledge and that I have not concealed anything.*

.....
Ort und Datum / *Place and date*

.....
Unterschrift / *Signature*

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. / *Please cross out what is not applicable. If applicable, please provide: the title of the thesis that was presented elsewhere, the name of the university, the year of presentation and the type of examination or degree.*

The German text is legally binding.