

INAUGURAL – DISSERTATION

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

Vorgelegt von
M. Sc. Giana Baruth
aus Bremerhaven

Tag der mündlichen Prüfung:

28.02.2025

Extraktion und spektroskopische Speziation von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden mit vierzähligen N-Donorliganden

Erstgutachter: Prof. Dr. Petra J. Panak

Zweitgutachter: Prof. Dr. Horst Geckeis

ausgeführt am

Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

und am

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Institut für Nukleare Entsorgung (INE)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2021 bis Dezember 2024 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 angefertigt.

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

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis, dem Leiter des Instituts für Nukleare Entsorgung, für die Bereitstellung der Räumlichkeiten am KIT bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wären.

Frau Tanja Kisely, Frau Melanie Böttle, Frau Cornelia Beiser gilt mein Dank für die Unterstützung bei den Alphaspektroskopie-, ICP-MS-Messungen. Zudem Danke ich Herrn Dr. Thomas Sittel für die fachliche Unterstützung bei den NMR-Messungen und Herrn Dr. Patrik Weßling für die exzellente Unterstützung bei der TRLFS.

Weiterhin Danke ich meinem Bachelorstudenten Jacob Schotte, der einen Teil zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Ein großes Dankeschön an meine Kollegen für die lustigen Arbeitspausen und das entspannte Arbeitsklima.

Zu Letzt bedanke ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung während meines Studiums.

Kurzzusammenfassung

In den letzten Jahrzehnten wurden in europäischen Verbundprojekten alternative Konzepte zur direkten Endlagerung entwickelt. Diese sehen eine Abtrennung der minoren Actiniden, insbesondere Am(III), aus den abgebrannten Kernbrennstoffen vor. Einen vielversprechenden Ansatz bietet der AmSel-Prozess, der aktuell im Rahmen des EURATOM-Projektes PATRICIA weiterentwickelt wird. Dieser Prozess nutzt $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ als Referenzmolekül, um Am(III) von Cm(III) und den Spaltlanthaniden zu trennen. Als Teil dieses Konsortiums wurden im Rahmen dieser Arbeit alternative CHON-kompatible Extraktionsmittel zur Extraktionseignung erprobt sowie deren Komplexierungsverhalten mit An(III) und Ln(III) spektroskopisch untersucht.

Einer dieser potentiellen Liganden ist PrOH-BPTD. Dieser ist in der Lage Am(III) selektiv von Cm(III) und den Ln(III) abzutrennen ($\text{SF}_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.3 - 2.8$ und $\text{SF}_{\text{Eu(III)/Am(III)}} = 94 - 114$). Die Selektivität bleibt auch in Anwesenheit hoher Metallionenkonzentrationen und bei prozessrelevanten Am(III)-Konzentrationen erhalten. Begleitende NMR-spektroskopische Untersuchungen ausgewählter Ln(III)-Ionen zeigen die Bildung von 1:1 und 1:2-Komplexen, wobei die Komplexierungsstärke mit abnehmendem Ionenradius sichtlich zunimmt. Zusammenfassend folgt aus den vorgestellten Arbeiten, dass PrOH-BPTD eine sehr gute CHON-Alternative zum bisherigen AmSel-Referenzmolekül $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ darstellt.

Ein weiterer Kandidat ist der N-Donorliganden Octaacid-BTBP. Dessen Komplexierung wurde mittels TRLFS untersucht. Hierbei wurden die $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) und der $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplex beobachtet. Nach Reduktion der H^+ -Konzentration konnte ebenfalls $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ beobachtet werden. Dies belegt die bevorzugte Komplexierung von An(III) gegenüber Ln(III).

Abschließend wurden die Komplexierungseigenschaften des unsymmetrischen, lipophilen N-Donorligande PPTMP mittels TRLFS untersucht. Für Cm(III) wird die Bildung der $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) beobachtet. In Anwesenheit von HClO_4 und HNO_3 wird die neunte Koordinationsstelle des 1:2-Komplexes durch ein Lösungsmittelmolekül bzw. durch Nitrat besetzt. Dabei führen hohe PPTMP-Konzentrationen in Anwesenheit von HClO_4 zur Bildung einer weiteren Spezies der Form $[\text{Cm}(\eta_{\text{N}}^4\text{-PPTMP})_2(\eta_{\text{O}}^1\text{-PPTMP})]^{3+}$. Vibronische Seitenbandenspektroskopie sowie NMR-Untersuchungen von La(III), Sm(III) und Am(III) Komplexen bestätigen das Auftreten dieser Spezies.

Abstract

In recent decades, alternative concepts for nuclear waste disposal have been developed in joint European projects. These concepts involve separating the minor actinides, in particular Am(III), from spent nuclear fuels. In the framework of the EURATOM project PATRICIA the AmSel process has been developed and further improved. This process uses SO₃-Ph-BTBP to separate Am(III) from Cm(III) and the fission lanthanides. The present thesis aims at investigating alternative CHON-compatible extraction agents for their suitability as extraction ligands and their complexation behaviour towards An(III) and Ln(III).

One of these potential ligands is PrOH-BPTD. This ligand is capable of selectively separating Am(III) from Cm(III) and Ln(III) ($SF_{Cm(III)/Am(III)} = 2.3 - 2.8$ and $SF_{Eu(III)/Am(III)} = 94 - 114$). The selectivity is maintained even in the presence of high metal ion concentrations and at process relevant Am(III) concentrations. In addition, NMR spectroscopic investigations of selected Ln(III) ions show the formation of 1:1 and 1:2 complexes, with the complexation strength significantly increasing with decreasing ionic radii. In summary, PrOH-BPTD is a highly suitable CHON alternative to the previous AmSel reference molecule SO₃-Ph-BTBP.

Another potential ligand is Octaacid-BTBP. Its complexation properties are investigated using TRLFS. The $[Cm(Octaacid-BTBP)_n]^{3+}$ complexes ($n = 1, 2$) and the $[Eu(Octaacid-BTBP)]^{3+}$ complex are observed. After reduction of the H⁺ concentration, $[Eu(octaacid-BTBP)_2]^{3+}$ also forms. These results demonstrate the preferential complexation of An(III) over Ln(III).

Finally, the complexation properties of the unsymmetrical, lipophilic N-donor ligand PPTMP is investigated using TRLFS. For Cm(III), the formation of $[Cm(PPTMP)_n]^{3+}$ complexes

($n = 1, 2$) is observed. In the presence of HClO₄ and HNO₃, the ninth coordination site of the 1:2 complex is occupied by a solvent molecule or nitrate. High PPTMP concentrations in the presence of HClO₄ lead to the formation of a further species of the composition $[Cm(\eta_N^4-PPTMP)_2(\eta_O^1-PPTMP)]^{3+}$. Vibronic sideband spectroscopy and NMR studies of La(III), Sm(III) and Am(III) complexes confirm the existence of this species.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Kenntnisstand.....	5
2.1	Actinidenrecycling	5
2.1.1	Der PUREX-Prozess	5
2.1.2	Prozesse zur Abtrennung von Americium/Curium von den Lanthaniden	6
2.1.3	Prozesse zur Trennung von Americium von Curium und den Lanthaniden	13
2.2	Chemie der Lanthaniden und Actiniden.....	17
2.2.1	Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden	18
2.2.2	Koordinationschemie der Lanthaniden und Actiniden	19
2.3	Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie	21
2.3.1	Spektroskopische Eigenschaften von Curium	24
2.3.2	Spektroskopische Eigenschaften von Europium.....	27
3	Experimenteller Teil	33
3.1	Chemikalien	33
3.2	Extraktion	33
3.2.1	Flüssig-Flüssig Extraktion	33
3.2.2	Extraktion bei hohen Metallionenkonzentrationen	34
3.2.3	Extraktion bei prozessrelevanter Americiumkonzentration.....	35
3.3	TRLFS.....	36
3.3.1	Stammlösungen.....	36
3.3.2	TRLFS-Spektrometer.....	36
3.3.3	Herstellung der Curium- und Europiumproben für die TRLFS.....	37
3.3.4	Vibronische Seitenbandenspektroskopie (VSBS).....	38
3.4	UV/Vis-Spektroskopie zur Bestimmung des pK _s -Wertes von PrOH-BPTD.....	38
3.5	pH Messungen.....	38
3.6	NMR-Spektroskopie.....	38

3.7	Herstellung der Ln(III)- und Am(III)-Komplexe für die NMR-Untersuchungen	39
3.8	Synthese von PrOH-BPTD.....	40
4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Selektive Extraktion von Am(III) mit PrOH-BPTD	41
4.1.1	Extraktion in Abhängigkeit der HNO ₃ -Konzentration	42
4.1.2	Extraktion in Abhängigkeit der PrOH-BPTD-Konzentration.....	46
4.1.3	Extraktionsverhalten des PrOH-BPTD/TODGA-Systems bei hoher Metallionenbeladung.....	48
4.1.4	Extraktionsverhalten von PrOH-BPTD bei prozessrelevanten Americiumkonzentrationen.....	54
4.2	Bestimmung des pK _s -Wertes von PrOH-BPTD.....	56
4.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Ln(III) mit PrOH-BPTD.....	59
4.4	Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit Octaacid-BTBP	65
4.4.1	Komplexierung von Cm(III) mit Octaacid-BTBP in HClO ₄ und HNO ₃	65
4.4.2	Komplexierung von Eu(III) mit Octaacid-BTBP in HClO ₄ und HNO ₃	72
4.4.3	Vergleich der Cm(III) und Eu(III)-Stabilitätskonstanten mit Octaacid-BTBP	76
4.4.4	Bestimmung thermodynamischer Daten der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit Octaacid-BTBP in 10 ⁻³ mol/L HClO ₄ und HNO ₃	77
4.5	Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP	82
4.5.1	Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP in Isopropanol/Wasser-Gemischen	83
4.5.2	Bestimmung thermodynamischer Daten der Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP in Isopropanol mit 5 vol.% Wasser in Anwesenheit von HClO ₄ und HNO ₃	89
4.5.3	Komplexierung von Ln(III) und An(III) in Aceton/Wasser-Gemischen	92
4.5.3.1	NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Ln(III) und Am(III) mit PPTMP	92

4.5.3.2	Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP in Aceton/Wasser-Gemischen	97
4.5.3.3	Speziation von Cm(III) in Aceton/Wasser-Gemischen	102
5	Zusammenfassung.....	105
	Literaturverzeichnis	109
A.	Anhang.....	I
	PrOH-BPTD.....	I
	Octaacid-BTBP	II
	PPTMP	III
B.	Publikationen	VIII

Abkürzungsverzeichnis

(ClPh) ₂ PSSH	Bis(chlorophenyl)-dithiophosphinsäure
AmSel	Americium Selective Extraction
An(III)	dreiwertige Actiniden
BTBP	Bis-Triazinylbipyridin
BTP	Bis-Triazinylpyridin
BTPhen	Bis-Triazinylphenantrolin
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
DIAMEX	Diamide Extraction
DMDOHEMA	N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxy-ethyl)malonamid
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EXAm	Extraction of Americium
f_i	Fluoreszenzintensität
HAR	High Active Raffinate
H ₄ TPAEN	N,N,N',N'-tetrakis[(6-carboxypyridin-2yl)methyl]ethylendiamin
HDEHP	Bis-2-ethylhexylphosphorsäure
HEDTA	N-(hydroxyethyl)-ethylendiaminetriessigsäure
HSAB	H ard and S oft A cids and B ases
ISANE	kommerzieller Name eines Kerosin/Kohlenwasserstoffgemisch
i-SANEX	Innovative Selective Actinide Extraktion
Ln(III)	dreiwertige Lanthaniden

LUCA	Lanthaniden Und Curium Americium Trennung
M(III)	dreiwertige Metallionen
MOX	Mischoxid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Octaacid-BTBP	4,4',4'',4'''-([2,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetraphthalsäure
PPTMP	(4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat
PrOH-BPTD	3,3'-([2,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(propan-1-ol)
PrOH-PTD	3,3'-(Pyridin-2,6-diylbis(1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(propan-1-ol)
PUREX	Plutonium, Uranium, Reduction, Extraction
SANEX	Selective Actinide Extraktion
SO ₃ -Ph-BTBP	Tetranatrium-3,3',3'',3'''-([2,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))-tetrabenzolsulfat
SO ₃ -Ph-BTP	Tetranatrium-3,3',3'',3'''-(pyridin-2,6-diylbis-(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetra-benzosulfonat
SP	Spaltprodukte
TALSPEAK	Trivalent Actinide Lanthanide Separation with Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Komplexes
TBP	Tri- <i>n</i> -butyl-phosphat
TEDGA	N,N,N',N'-Tetra-ethyldiglycolamid
TEHP	Tris(2-ethylhexyl)phosphat
TODGA	N,N,N',N'-Tetra-octyldiglycolamid
TPH	Hydriertes Tetrapropylen, Kerosin

TRLFS	Time-resolved laser fluorescence spectroscopy
TRU	Transurane
VSBS	vibronische Seitenbandenspektroskopie
ZPL	Zero Phonon Line

1 Einleitung

Um den Bedarf an elektrischer Energie zu decken, wird weltweit Kernspaltung zur Energiegewinnung genutzt. Hierfür sind 415 Kernreaktoren in Betrieb mit einer Gesamtleistung von 675 GW (Stand 27.11.2024).^[1] Die Entsorgung des beim Betrieb von Kernreaktoren anfallenden hochradioaktiven und wärmeentwickelnden Abfalls soll weltweit in tiefegeologischen Formationen erfolgen. Ein alternatives Abfallkonzept sieht die Wiederverwendung von Uran und der Transuranelemente vor. Letztere entstehen als Nebenprodukte bei der Kernspaltung durch Neutroneneinfang des ^{238}U im Reaktor.^[2] In Ländern, die langfristig auf den Einsatz der Kernenergie setzen, wie z. B. Frankreich, wird hierfür bereits der PUREX-Prozess (**P**lутonium, **U**ranium, **R**eduction, **E**xtraktion)^[3] im industriellen Maßstab angewendet. Hierbei werden Uran und Plutonium aus den abgebrannten Kernbrennstoffen abgetrennt und zur Herstellung neuer Mischoxid-Brennelemente (MOX) genutzt. Durch das Recyclen von Uran und Plutonium werden die natürlichen Uranvorkommen geschont.^[4] In einem *advanced* PUREX-Prozess könnte zusätzlich Neptunium mit abgetrennt werden.^[5] In dem zurückbleibenden PUREX-Raffinat sind dementsprechend noch die Spaltprodukte und die Transuranelemente Americium und Curium enthalten.

Die Abtrennung von Americium und Curium von den Spaltlanthaniden stellt dabei aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften eine große Herausforderung dar, für die hochselektive Liganden benötigt werden. Für diesen Zweck wurden unter anderen N-Donorliganden als Extraktionsmittel für Flüssig-Flüssig-Extraktionen entwickelt, die auf Grundgerüsten von Bis-Triazinylpyridin (BTP), Bis-Triazinylbipyridin (BTBP) und Bis-Triazinylphenantrolin (BTPhen) (siehe Abbildung 1.1) beruhen und eine höhere Affinität zu den dreiwertigen Actiniden zeigen.^[6]

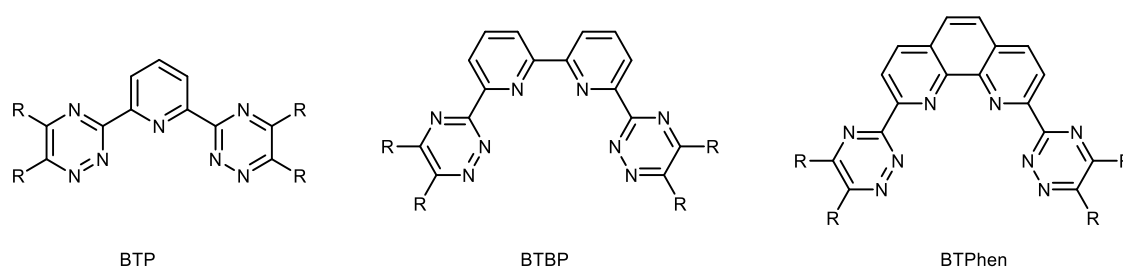


Abbildung 1.1: Grundgerüste der N-Donorliganden zur selektiven Abtrennung der An(III).

Da Curium aufgrund der hohen Aktivität und der zusätzlichen Neutronenstrahlung die Herstellung neuer Brennstoffe erschweren würde, wird zudem die Trennung von Americium und Curium diskutiert. Die Trennung von Americium und Curium ist jedoch eine große Herausforderung, da beide Ionen nahezu identische chemische Eigenschaften und Atomradien aufweisen. Ein Prozess, der dies ermöglichen soll, ist der sogenannte AmSel-Prozess (**A**mericium **S**elective Extraction), der selektiv Americium aus dem PUREX-Raffinat abtrennen soll.^[7] Curium wird zusammen mit den Spaltprodukten einschließlich der Ln(III) zwischengelagert und schlussendlich in ein Endlager überführt, während Americium zur Herstellung von Am-Targets verwendet werden kann. Für den AmSel-Prozess hat sich N,N,N',N'-Tetra-octyldiglycolamid (TODGA) als Ligand bewährt, um zunächst die Ln(III) zusammen mit Am(III) und Cm(III) aus dem PUREX-Raffinat in eine organische Phase zu extrahieren. Als Liganden für die selektive Rückextraktion in die wässrige Phase eignen sich N-Donorliganden, wie z. B. Tetranatrium-3,3',3'',3'''-([2,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))-tetrabenzolsulfat (SO₃-Ph-BTBP, siehe Abbildung 1.2). Dieses kombinierte System zeigt hohe Trennfaktoren für die Trennung von An(III) und Ln(III) ($SF_{Eu(III)/Am(III)} = 600$ bei $[HNO_3] = 0.5$ mol/L) und mit einem Trennfaktor von $SF_{Cm(III)/Am(III)} \approx 2.5 - 3$ eine Trennung von Am(III) und Cm(III).^[7] Um während der Entsorgung der Liganden keine Sekundärabfälle und damit eine rückstandslose Verbrennung der Liganden zu erhalten, sollten diese ausschließlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (CHON-Prinzip) bestehen. Dies ist für eine großtechnische Nutzung der Liganden ein wichtiges Kriterium.^[8] SO₃-Ph-BTBP erfüllt durch seine Sulfonylgruppen, die die Wasserlöslichkeit des Liganden sicherstellen, das CHON-Prinzip nicht. Ein weiterer CHON-kompatibler Ligand ist 2,6-Bis(1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (PrOH-PTD, siehe Abbildung 1.2), der zwar ermöglicht die An(III) aus dem PUREX-Raffinat zu extrahieren, jedoch keine Selektivität in der Am(III)/Cm(III)-Trennung zeigt.^[8-9] Daher wurde in einer früheren Arbeit eine wasserlösliche CHON-kompatible Alternative zu SO₃-Ph-BTBP entwickelt, die auf dem Triazolmotiv vom PrOH-PTD mit dem Bipyridinrückgrat vom SO₃-Ph-BTBP beruht.^[10] Der dabei erhaltenen Liganden ist 3,3'-((2,2'-bipyridin)-6,6'-diylbis(1*H*-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(propan-1-ol) (PrOH-BPTD, siehe Abbildung 1.2)^[11] PrOH-BPTD zeigt ebenfalls eine hohe Affinität für die An(III). Für die Trennung von Am(III) und Cm(III) wird ein Trennfaktor von $SF_{Cm(III)/Am(III)} = 2.0 - 2.3$ erhalten.^[11]

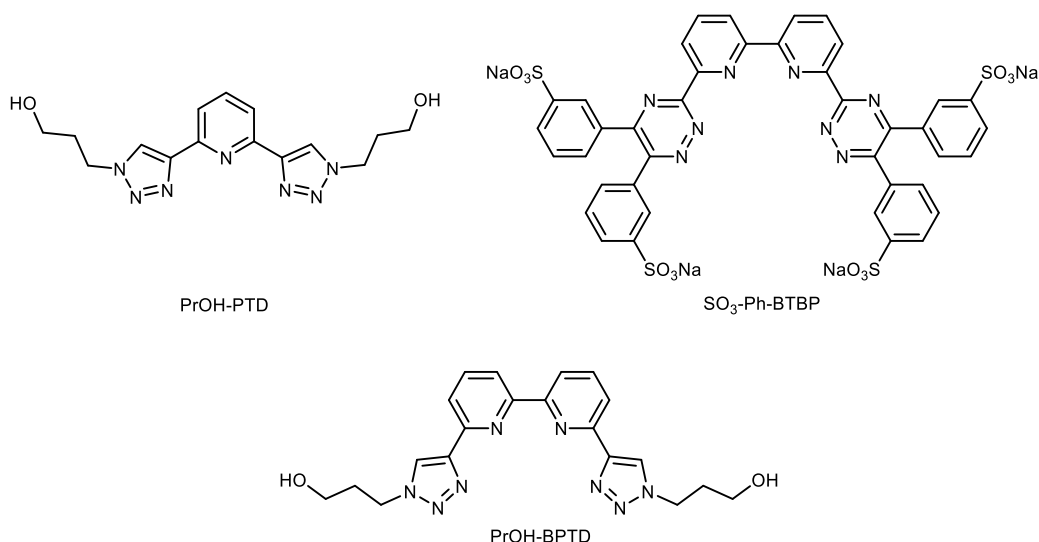


Abbildung 1.2: Strukturformeln von PrOH-PTD, SO₃-Ph-BTBP und PrOH-BPTD.

Die Extraktionseigenschaften dieser Liganden sind weitestgehend bekannt, allerdings besteht weiterhin Klärungsbedarf zur Koordinationschemie von vierzähligen N-Donorliganden.^[11-13] Die Erarbeitung dieser grundlegenden Fragen dient dazu die bestehenden Prozesse zu optimieren und neue Ansätze zu erschließen. Hierzu gehört zum Beispiel die Modifikation der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Extraktionsmittel sowie Verbesserungen in der Löslichkeit und Stabilität gegenüber Radio- und Hydrolyse.

Ziel dieser Arbeit ist es, weitergehende Untersuchungen zur Trennung von Am(III) und Cm(III) mit PrOH-BPTD im Rahmen des AmSel-Prozesses durchzuführen. Dabei soll ISANE anstelle von TPH als Kerosin in der organischen Phase verwendet werden und der Einfluss der Salpetersäure- und PrOH-BTBP-Konzentration sowie der Einfluss einer hohen Metallionbeladung auf die Verteilungsverhältnisse der An(III) und Ln(III) untersucht werden. Die Bestimmung des pK_s-Wertes dieses neuen Ligandensystems ist dabei von großer Bedeutung.

Weiterhin sollen grundlegende Fragestellungen zur Koordinationschemie von PrOH-BPTD, 4,4',4'',4'''-(1,2'-bipyridin)-6,6'-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetraphthalsäure (Octaacid-BTBP, siehe Abbildung 1.3) sowie (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP, siehe Abbildung 1.3) erörtert werden. Hierbei steht im Vordergrund, wie sich Unterschiede in den Strukturen auf die Komplexbildung von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden

auswirken. Daraus können wichtige Erkenntnisse zur Koordinationschemie von Actiniden und Lanthaniden im Allgemeinen und für die Flüssig-Flüssig-Extraktion im Speziellen gewonnen werden.

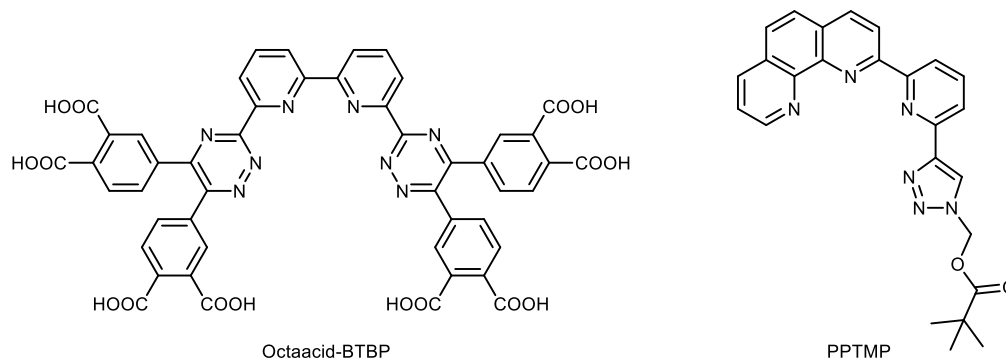


Abbildung 1.3: Strukturformeln von Octaacid-BTBP und PPTMP.

2 Kenntnisstand

2.1 Actinidenrecycling

Das Hauptziel des Actinidenrecyclings besteht darin das Spaltmaterial wieder zu verwenden. Als Nebenziel des Actinidenrecyclings wird die Langzeitradiotoxizität und die Langzeitwärmeleistung von nuklearen Abfällen reduziert. Dies kann durch die Abtrennung und anschließende Umwandlung durch Spaltung in kurzlebige oder stabile Nuklide von Uran und den Transuranen (TRU) erzielt werden.^[11, 14-15] Die abgebrannten Kernbrennstoffe aus einem Druckwasserreaktor bestehen nach 10 Jahren Kühlung hauptsächlich aus Uran (~95.5%), welches während der Kernspaltung nicht umgesetzt wurde. Die verbleibenden 4.5% verteilen sich auf die verschiedenen Spaltprodukte (2.5%), die Spaltlanthaniden (1%) und die TRU Neptunium, Plutonium, Americium und Curium, wobei Plutonium mit 0.9% den größten Anteil an den Transuranen einnimmt. Np(III), Am(III) und Cm(III) machen zusammen nur 0.1% des abgebrannten Kernbrennstoffs aus, weshalb sie als Minore Actiniden bezeichnet werden.^[2] Neben der Reduzierung der Langzeitradiotoxizität und -wärmeleistung schont das Actinidenrecycling auch die natürlichen Uranvorkommen, da der Abbau von Natururan reduziert würde und die vorhandenen Ressourcen effektiver genutzt werden könnten. Die Reduzierung der Umweltbelastung durch den Bergbau zur Natururangewinnung ist ein weiterer positiver Nebeneffekt des Actinidenrecyclings.^[2, 4] Ein zusätzliches Recyclen des Am(III) würde sich positiv auf die Nutzung des Endlagervolumens auswirken. Die Abtrennung der Actiniden aus abgebrannten Kernbrennstoffen ist daher von großem Interesse.^[2, 15-16]

2.1.1 Der PUREX-Prozess

Um die Abtrennung der Actiniden zu verwirklichen, wurden über die letzten Jahrzehnte verschiedene pyrometallurgische und hydrometallurgische Prozesse konzipiert.^[2, 17] Während die Abtrennung der Actiniden in pyrometallurgischen Prozessen durch Elektrolyse oder selektive Extraktion aus eutektischen Salzschnmelzen erfolgt,^[18] setzen hydrometallurgische Prozesse auf Flüssig-Flüssig-Extraktionen, bei denen der gewünschte gelöste Stoff aus einer wässrigen Phase mit einem lipophilen Extraktionsmittel in eine

organische Phase extrahiert wird. Anschließend kann der gewünschte Stoff aus der organischen Phase selektiv in die wässrige Phase rückextrahiert werden.^[19]

Mit Hilfe des PUREX-Prozesses (*Plutonium, Uranium, Reduction, Extraktion*)^[3] lassen sich Uran und Plutonium aus abgebrannten Kernbrennstoffen abtrennen. Dieser Prozess findet als einziger Prozess bereits im industriellen Maßstab Anwendung. Der abgebrannte Kernbrennstoff wird zunächst in Salpetersäure gelöst und weist anschließend eine HNO_3 -Konzentration von 2 – 4 mol/L auf. Unter diesen Bedingungen liegt Plutonium in der Oxidationsstufe +IV und Uran in der Oxidationsstufe +VI vor und können als U(VI) und Pu(IV) durch Tri-*n*-butyl-phosphat (TBP, Abbildung 2.1) extrahiert werden. Um anschließend Uran und Plutonium voneinander zu trennen, wird Pu(IV) durch U(IV) , Fe(II) oder Hydroxylammoniumnitrat zu Pu(III) reduziert. Da TBP selektiv vier- und sechswertige Actiniden komplexiert, wird Pu(III) nicht mehr länger in der organischen Phase stabilisiert, sondern geht in die wässrige Phase über, während Uran weiterhin als U(VI) in der organischen Phase verbleibt.^[20-23] Unter PUREX-Prozessbedingungen ist eine Abtrennung von Neptunium nicht möglich. Ein Prozess, der neben Plutonium und Uran auch Neptunium extrahiert, wird als *advanced* PUREX-Prozess bezeichnet.^[5, 14, 24-25] Das am Ende der Extraktion anfallende Raffinat enthält neben den Spaltprodukten (SP) noch die minoren Actiniden Am(III) und Cm(III) . Diese können aufgrund ihrer Oxidationsstufe nicht mit TBP extrahiert werden.

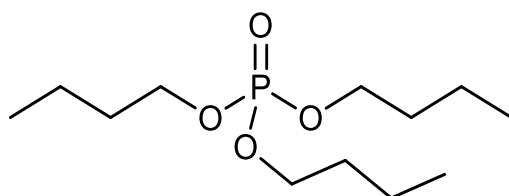


Abbildung 2.1: Strukturformel von TBP.

2.1.2 Prozesse zur Abtrennung von Americium/Curium von den Lanthaniden

Ein weiterer Ansatz im Rahmen des Actinidenrecyclings beinhaltet die Abtrennung der verbleibenden minoren Actiniden Am(III) und Cm(III) aus dem PUREX-Raffinat. Zunächst werden die An(III) und Ln(III) aus dem PUREX-Raffinat koextrahiert. Aufgrund der hohen Neutroneneinfangsquerschnitte der Ln(III) ist es erforderlich die An(III) von den

Spaltlanthaniden abzutrennen. Diese würden die Spaltung der An(III) in den neuen Brennstoffen verhindern.^[14, 26] Die Herausforderung dabei besteht in der Trennung der chemisch ähnlichen dreiwertigen Actiniden von den Spaltlanthaniden (Y, La – Dy). Hierzu wurden in den vergangenen 30 Jahren vielfältige Verfahren im Labormaßstab entwickelt und getestet. Ein Verfahren umfasst die Kombination zweier Prozesse: Zunächst werden mit Hilfe des DIAMEX-Prozess (*Diamide Extraction*) die Ln(III), Am(III) und Cm(III) selektiv aus dem PUREX-Raffinat extrahiert. Anschließend werden die minoren Actiniden im Rahmen des SANEX-Prozesses (*Selective Actinide Extraction*) von den dreiwertigen Lanthaniden getrennt (siehe Abbildung 2.2).^[27-29]

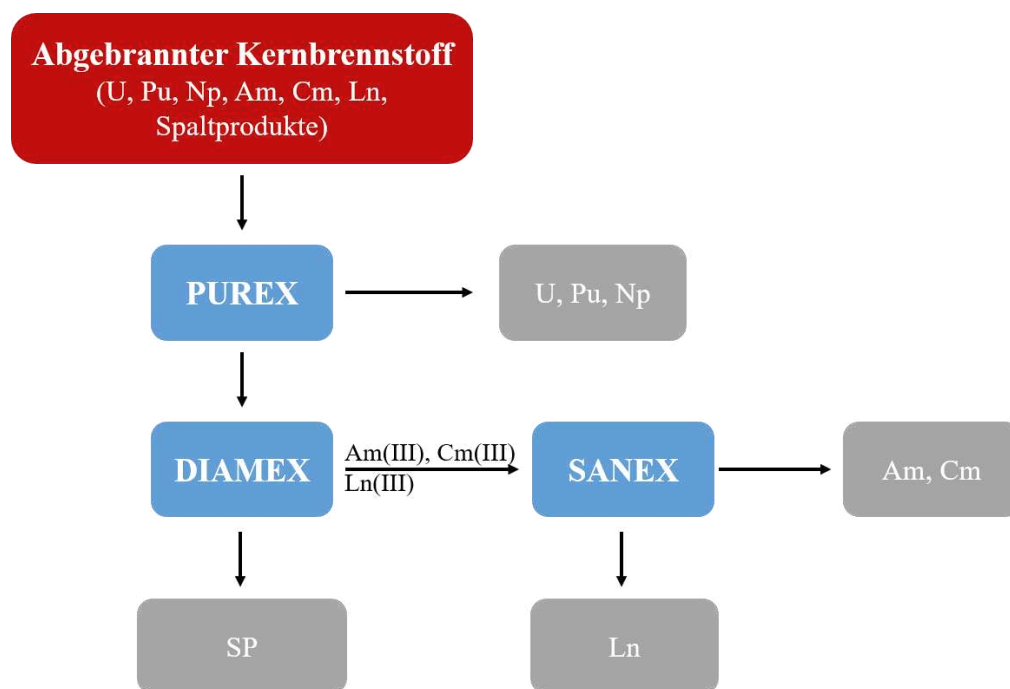


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der in diesem Abschnitt beschriebenen Prozesse zur Abtrennung der Actiniden.

Im ersten Schritt des DIAMEX-Prozesses erfolgt die Koextraktion von Am(III), Cm(III) und den Ln(III) aus dem PUREX-Raffinat zunächst mit Malonamid als Extraktionsmittel und ermöglicht somit die Abtrennung von den restlichen Spaltprodukten.^[27, 30-31] Im späteren Verlauf fanden hierfür Diglycolamide Anwendung. Dabei hat sich TODGA (siehe, Abbildung 2.3) für die Koextraktion der An(III) und Ln(III) als Extraktionsmittel bewährt.^[29, 32-34]

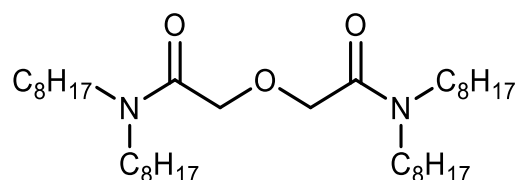


Abbildung 2.3: Strukturformel von TODGA.

TODGA koordiniert über seine drei Sauerstoffatome an das Metallion. Da es sich bei den Sauerstoffatomen um harte Donoratome handelt, besitzt TODGA keine Selektivität gegenüber den An(III) und Ln(III). Die Effizienz der Trennung beruht hauptsächlich auf den Ionenradien der zu extrahierenden Ionen. Somit liegt eine leicht bevorzugte Extraktion der schweren, kleineren Ln(III) durch TODGA vor. Für die dreiwertigen Actiniden lässt sich dieser Trend ebenfalls beobachten. TODGA besitzt eine geringfügig höhere Affinität zu Cm(III) im Vergleich zu Am(III).^[26, 35] Die Extraktion im DIAMEX-Prozess kann nur bei hohen Salpetersäurekonzentration erfolgen, da das NO_3^- in der organischen Phase für den Ladungsausgleich der gebildeten 1:3-Komplexe $[\text{M}(\text{TODGA})_3]^{3+}$ (siehe Gleichung (1)) benötigt wird.^[36] Zusätzlich wird HNO_3 in Form von Addukten extrahiert, z. B. $(\text{HNO}_3)_{1-2}(\text{TODGA})$. Es sind allerdings noch weitere $\text{HNO}_3 \cdot \text{TODGA}$ -Addukte möglich.^[37-38]



Bei steigenden Salpetersäurekonzentrationen in der wässrigen Phase verschiebt sich das Gleichgewicht auf die rechte Seite, was eine Extraktion der Metallionen begünstigt. Die An(III) und Ln(III) werden bei niedrigen HNO_3 -Konzentrationen in die wässrige Phase zurückgeführt. Dem PUREX-Raffinat wird Oxalsäure und HEDTA zugesetzt, um die Extraktion von Zr, Mo und Pd zu unterdrücken.^[29]

Im SANEX-Prozess soll anschließend die Trennung der An(III) und Ln(III) erfolgen.^[6, 39] Aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften der An(III) und Ln(III) ist eine Trennung nur mit hochselektiven Liganden möglich.^[29] Im SANEX-Prozess werden hierfür lipophile Extraktionsmittel eingesetzt, die weiche N-Donoratome enthalten. Diese sind bekannt dafür eine hohe Affinität zu den An(III) aufzuweisen und somit zu einer Trennung der An(III) und Ln(III) zu führen. Dabei verbleiben die Ln(III) in der wässrigen Phase, während die An(III) in die organische Phase übergehen. Als besonders effizient hat

sich 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 2.4) erwiesen, der sich zudem durch seine gute Stabilität gegenüber Hydrolyse und Radiolyse auszeichnet. CyMe₄-BTBP wird dabei in 1-Octanol gelöst. Der organischen Phase wird als Phasenkatalysator DMDOHEMA zugesetzt. Die Extraktion erfolgt aus einer salpetersauren wässrigen Phase. Aus den erhaltenen Verteilungsverhältnissen ergibt sich ein Trennfaktor von $SF_{Am(III)/Eu(III)} \approx 120$.^[29, 40-42]

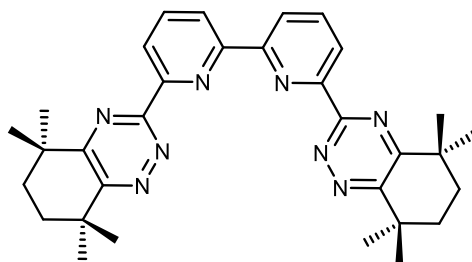


Abbildung 2.4: Strukturformel von CyMe₄-BTBP.

Der TALSPEAK-Prozess (*Trivalent Actinide Lanthanide Separation with Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Komplexes*) wurde in den 1960er Jahren entwickelt, wobei zum ersten Mal wasserlösliche Komplexbildner im Zusammenhang mit der An(III)/Ln(III)-Trennung verwendet wurden.^[43] Im TALSPEAK-Prozess werden die Ln(III) mit in Isopropylbenzol gelöster Bis-2-ethylhexylphosphorsäure (HDEHP, Abbildung 2.5) in die organische Phase extrahiert. Die An(III) werden mit Hilfe von Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA, Abbildung 2.5) und Milchsäure in der wässrigen Phase zurückgehalten. Die Trennung der An(III) und Ln(III) wird mit Trennfaktoren von $SF_{Am(III)/Ln(III)}$ um die 50 erreicht.^[44] Wie bereits beim DIAMEX/SANEX-Prozess erforderlich, muss zunächst die Abtrennung der An(III) und Ln(III) aus dem PUREX-Raffinat durch einen zusätzlichen Schritt erfolgen.

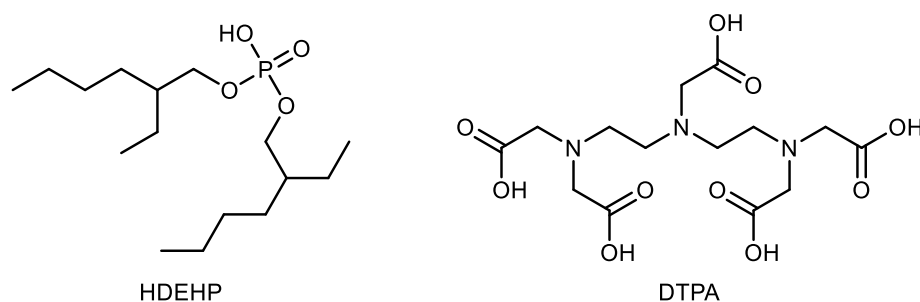


Abbildung 2.5: Strukturformeln von HDEHP und DTPA.

Ein großer Nachteil des TALSPEAK-Prozesses ist die Empfindlichkeit gegenüber Änderungen des pH-Wertes, da basierend auf dem Extraktionsmechanismus für jedes komplexierte Metallion drei H^+ -Ionen mit in die wässrige Phase extrahiert werden. Zudem weist das System eine langsame Phasentransferkinetik auf. Sowohl die Problematik mit dem pH-Wert als auch die langsame Kinetik können durch die Zugabe von Puffern behoben werden. In diesem Fall stellt Lactat im Konzentrationsbereich von 0.5 – 2.0 mol/L die beste Option dar.^[17, 44] In den letzten Jahren wurden Modifizierungen des TALSPEAK-Prozesses unternommen, um diesen effizienter zu gestalten. Der modifizierte TALSPEAK-Prozess wird als *advanced* TALSPEAK-Prozess bezeichnet und besitzt aufgrund seiner geringeren pH-Empfindlichkeit einen großen Vorteil gegenüber dem „konventionellen“ TALSPEAK-Prozess. Das macht ihn deutlich attraktiver für industrielle Anwendungen. Für den *advanced* TALSPEAK-Prozess wurde HDEHP (Abbildung 2.5) durch das strukturelle Analogon 2-Ethylhexylphosphonsäuremono-2-ethylhexylester (HEH[EHP], Abbildung 2.6) als Komplexmierungsmittel für die Ln(III) ersetzt. Die An(III) werden hierbei durch N-(hydroxyethyl)-ethylendiaminetriessigsäure (HEDTA, Abbildung 2.6) in der wässrigen Phase zurück gehalten, die durch Zitronensäure gepuffert wird.^[45-46] Dabei hat sich der pH von 2.6 als optimal für die Extraktion herausgestellt.^[47-48]

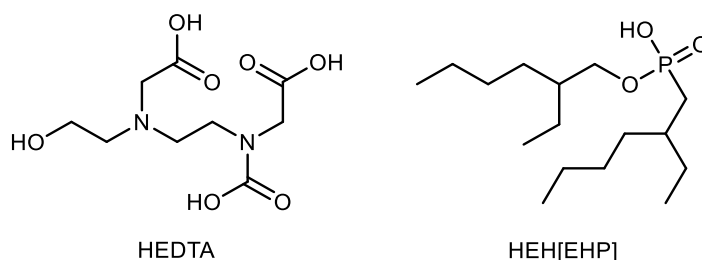


Abbildung 2.6: Strukturformeln von HEDTA und HEH[EHP].

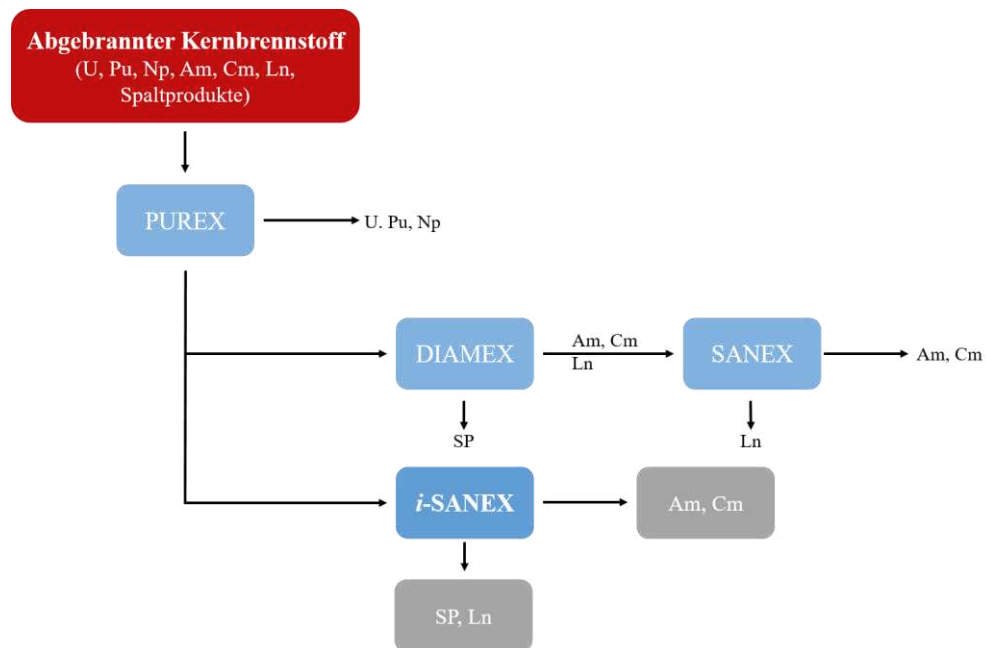


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Prozesse zur Trennung von An(III) und Ln(III).

Da die bislang entwickelten Prozesse einige Nachteile besitzen, wurde durch die Entwicklung des innovativen SANEX-Prozesses (*i*-SANEX) versucht eine Vereinfachung und damit effizientere Gestaltung der Extraktionsprozesse anzustreben.^[26] Der *i*-SANEX-Prozess stellt dabei eine Kombination aus DIAMEX- und SANEX-Prozesse dar. Hier werden, wie bereits im DIAMEX-Prozess, zunächst die Ln(III) und An(III) durch TODGA aus dem PUREX-Raffinat koextrahiert.^[33-34] Durch einen hydrophilen Komplexbildner werden anschließend selektiv die An(III) aus der beladenen TODGA-Phase in eine wässrige Phase rückextrahiert. Hierzu wurde zunächst DTPA verwendet. Um die Ln(III) in der organischen Phase zurückzuhalten sind jedoch Nitratsalze notwendig. Eine weitere Möglichkeit die Ln(III) zurückzuhalten ist die Zugabe eines weiteren Extraktionsmittels, wie HEDTA, in der organischen Phase.^[49] Allerdings hat dieses Konzept ähnliche Probleme wie bereits für den TALSPEAK-Prozess beschrieben: Die Verteilungsverhältnisse sind stark vom pH-Wert abhängig, was den Einsatz von Puffern in der wässrigen Phase erfordert.^[26, 29, 49-50]

Um diese Problematik zu umgehen, wurde nach neuen Komplexbildnern gesucht. Die entwickelten Komplexbildner beruhen auf dem Bis-Triazinylpyridin-Grundgerüst (BTP), da diese Liganden gute Extraktionseigenschaften aufweisen.^[6, 51-52] Für den *i*-SANEX-

Prozess wurde als Komplexbildner Tetranatrium-3,3',3'',3'''-(pyridin-2,6-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzosulfonat ($\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$, Abbildung 2.8) konzipiert.^[26]

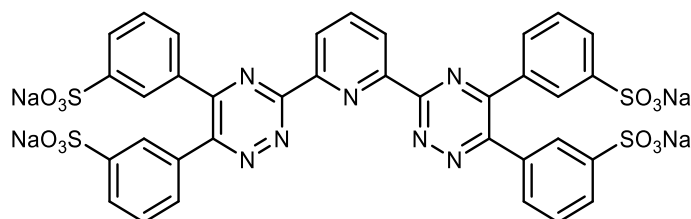


Abbildung 2.8: Strukturformel von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$.

Durch die Sulfophenylgruppen wird die Wasserlöslichkeit von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ gewährleistet. Dies bietet die Möglichkeit, die Rückextraktion der An(III) in eine wässrige Phase durchzuführen. Untersuchungen zum *i*-SANEX-Prozess zeigen, dass das $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP/TODGA}$ System gute Extraktionseigenschaften aufweist und Trennfaktoren von $\text{SF}_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 1000$ erreicht werden.^[6, 49-50, 53]

Da $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ nicht dem angestrebten CHON-Prinzip entspricht und somit nicht rückstandsfrei entsorgt werden kann, wurde nach einer CHON-Alternative für $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ gesucht. Dabei wurde 2,6-Bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin (PrOH-PTD , Abbildung 2.9) als ebenfalls wasserlöslicher Komplexbildner entwickelt. Die Hydrophilie wurde durch die Funktionalisierung der Alkylketten mit Hydroxylgruppen erreicht.^[8, 54-56]

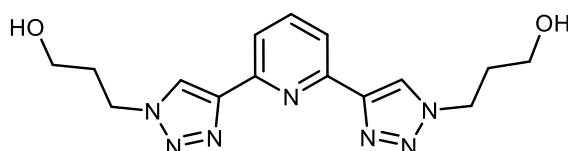


Abbildung 2.9: Strukturformel von PrOH-PTD .

PrOH-PTD kann analog zu $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ in salpetersauren Lösungen selektiv An(III) komplexieren und somit eine Abtrennung von den Ln(III) ermöglichen. Dabei werden für das System PrOH-PTD/TODGA mit $\text{SF}_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 200$ ^[8] deutlich kleinere Trennfaktoren erzielt als für das $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP/TODGA}$ -System ($\text{SF}_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 1000$). PrOH-PTD zeichnet sich jedoch durch seine gute Stabilität gegenüber Radiolyse und Hydrolyse als CHON-kompatible Alternative zu $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ aus.^[56]

2.1.3 Prozesse zur Trennung von Americium von Curium und den Lanthaniden

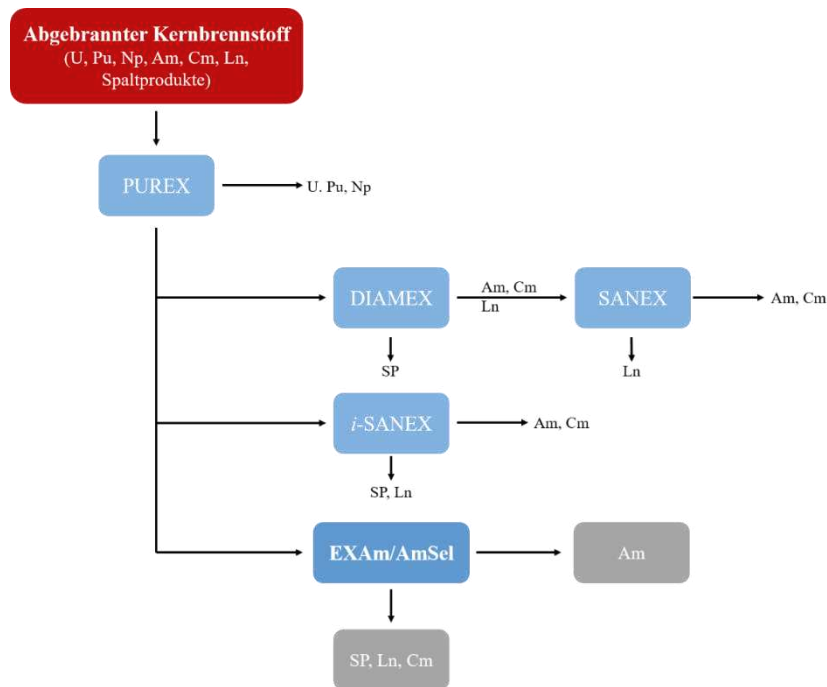


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Prozesse zur Abtrennung der SP, Ln(III) und Cm(III) von Am(III).

Die in abgebrannten Kernbrennstoffen enthaltenen Curiumisotope (^{242}Cm , ^{243}Cm und ^{244}Cm) haben aufgrund ihrer kurzen Halbwertszeiten kaum einen Einfluss auf die Langzeitwärmeentwicklung und -radiotoxizität der radioaktiven Abfälle. Im Vergleich dazu tragen die Americiumisotopen (^{241}Am und ^{243}Am) maßgeblich dazu bei. Durch die hohe Aktivität und die zusätzliche Neutronenstrahlung würde Curium zudem die Herstellung neuer Brennstoffe erheblich beeinträchtigen. Daher wird eine Trennung von Am(III) und Cm(III) angestrebt. Curium wird anschließend zusammen mit den SP und den Spaltlanthaniden zwischengelagert und schlussendlich in ein Endlager überführt, während Am(III) zur Herstellung neuer Brennstoffe verwendet werden kann.

Die Trennung von Am(III) und Cm(III) gestaltet sich allerdings aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften besonders schwer.^[7, 11] Eine Möglichkeit zur Umsetzung wäre die Oxidation des dreiwertigen Americiums in höhere Oxidationszustände, während Curium in der Oxidationsstufe +III verbleibt.^[57-60] Dies ist jedoch nur unter Einsatz von starken Oxidationsmitteln, wie Bi(V) oder Cu(III), möglich.^[57, 61] Ein bedeutender Nachteil in diesem Verfahren ist die Instabilität der angestrebten Oxidationsstufen.^[57, 59-60]

Für eine effektive Trennung von Am(III) und Cm(III) wurden Prozesse entwickelt, die eine selektive Abtrennung von Americium aus dem PUREX-Raffinat mit CHON-kompatiblen Liganden ermöglichen („Am-only“ Prozesse). Ein Beispiel hierfür ist der in Frankreich entwickelte EXAm-Prozess (*Extraction of Americium*).^[62] In einem ersten Schritt wird Am(III) zusammen mit den leichten Ln(III) mit Hilfe von N,N'-Dimethyl-N,N'-diocetyl-2-(2-hexyloxy-ethyl)-malonamid (DMDOHEMA, Abbildung 2.11), gelöst in TPH, aus dem PUREX-Raffinat (4 – 6 mol/L HNO₃) in eine organische Phase überführt, während Cm(III) und die schweren Ln(III) in der wässrigen Phase verbleiben. Dabei wird der organischen Phase als zusätzliches Extraktionsmittel HDEHP (Abbildung 2.5) zugesetzt, um die leichten Ln(III) während der Rückextraktion von Am(III) (siehe unten) in der organischen Phase zu halten. Durch die Zugabe von N,N,N',N'-Tetra-ethyldiglycolamid (TEDGA, Abbildung 2.11) in die wässrige Phase wird die Selektivität in dieser erhöht, da TEDGA Cm(III) und die schweren Ln(III) bevorzugt komplexiert.^[62-64]

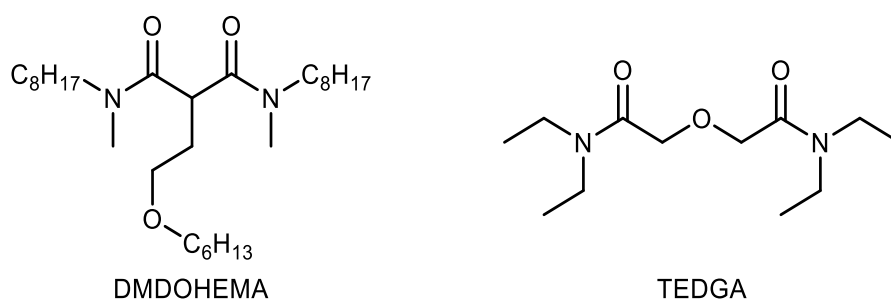


Abbildung 2.11: Strukturformeln von DMDOHEMA und TEDGA.

Dabei bildet TEDGA mit den Ln(III) eine Vielzahl an $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_n]^{3+}$ -Spezies ($n = 1 - 3$). Für die leichten Ln(III) werden dabei hauptsächlich die 1:1- und 1:2-Komplexe erhalten.^[62] Die schweren Ln(III) bilden hingegen nur den 1:3-Komplex in der wässrigen Phase.^[63, 65] Die 1:1- und 1:2-TEDGA-Komplexe können teilweise mit DMDOHEMA als $\text{Ln}(\text{TEDGA})_n(\text{DMDOHEMA})_x(\text{DEHP})_y(\text{NO}_3)_{3-y}$ ($n, x, y = 1, 2$) in die organische Phase koextrahiert werden. Die 1:3-TEDGA-Komplexe wurden nicht in der organischen Phase nachgewiesen, sie verbleiben in der wässrigen Phase.^[63] Am(III) bildet mit TEDGA in der wässrigen Phase ebenfalls 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe, dabei können die 1:1- und 1:2-Komplexe mit DMDOHEMA in die organische Phase extrahiert werden.^[66] Aus TRLFS-Untersuchungen geht hervor, dass Cm(III) mit TEDGA unter den Extraktionsbedingungen ausschließlich den 1:3-Komplex in der wässrigen Phase bildet.^[67]

Dies erklärt, dass Cm(III) hauptsächlich in der wässrigen Phase verbleibt und durch TEDGA die Selektivität erhöht wird. Dadurch erhöht sich der Trennfaktor von $SF_{Am(III)/Cm(III)} = 1.6$ auf 2.5. Mit HEDTA, (siehe Abbildung 2.6) oder DTPA (siehe Abbildung 2.5) als Komplexbildner findet eine selektive Rückextraktion des Am(III) aus der beladenen organischen Phase statt.^[63-64]

Wie bereits beim TALSPEAK-Prozess besteht hier aufgrund der verwendeten Extraktionsmittel DTPA bzw. HEDTA eine Abhängigkeit des Extraktionsprozesses vom pH-Wert. Daher ist die Verwendung von Puffern, wie Zitronen- oder Malonsäure, notwendig, um den pH-Wert während der Extraktion auf 2 – 3 konstant zu halten.^[63, 68]

Um die Prozesse zur Abtrennung von Am(III) zu vereinfachen und zu optimieren sowie die bekannte Problematik mit HEDTA und DTPA zu umgehen, wurde auf Grundlage des EXAm-Prozesses der EURO-EXAm-Prozess entwickelt.^[69] Hier wird TODGA in TPH mit 5 vol.% 1-Octanol verwendet, um die An(III) und Ln(III) aus dem PUREX-Raffinat bei hohen Salpetersäurekonzentrationen in eine gemeinsame organische Phase zu extrahieren. Die selektive Rückextraktion von Am(III) aus der beladenen organischen Phase wird mit N,N,N',N'-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]ethyldiamin (H₄TPAEN, Abbildung 2.12) als wasserlöslicher Komplexbildner bei einem pH = 1 umgesetzt.^[68, 70-71]

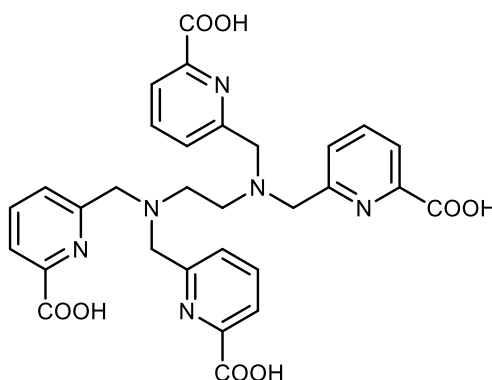


Abbildung 2.12: Strukturformel von H₄TPAEN.

Die Trennfaktoren, die mit dem System H₄TPAEN/TODGA erzielt wurden, liegen mit $SF_{Cm(III)/Am(III)} = 3.4 - 4.0$ über den Trennfaktoren des EXAm-Prozesses.^[68, 71] H₄TPEAN hat allerdings eine beschränkte Löslichkeit. Bei pH = 1 liegt diese bei 10 mmol/L. Dies führt dazu, dass bei Extraktionsexperimenten häufig Niederschläge von H₄TPAEN beobachtet wurden.^[71]

Ein weiterer Prozess um Am(III) aus salpetersauren Lösungen ohne weitere Additive zu extrahieren, ist der auf dem *i*-SANEX-Prozess basierende AmSel-Prozess (*Americium Selective Extraction*). Hier werden zunächst die Ln(III) und An(III) aus dem PUREX-Raffinat mit TODGA in eine organische Phase koextrahiert. Anschließend wird Am(III) mit Tetranatrium-3,3',3'',3'''-([2,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzol-sulfat (Na₄SO₃-Ph-BTBP, Abbildung 2.13) selektiv in die wässrige Phase rückextrahiert.^[7]

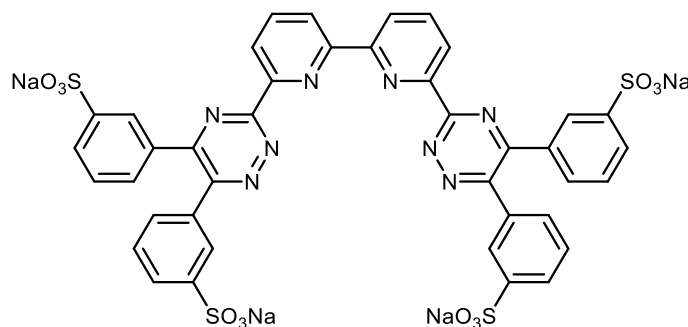


Abbildung 2.13: Strukturformel von Na₄SO₃-Ph-BTBP.

BTBP-basierende Liganden bevorzugen die Komplexierung von Am(III) gegenüber Cm(III). Dabei liegen die Trennfaktoren bei $SF_{Am(III)/Cm(III)} \approx 1.6$.^[7, 41] Der Ligand erhält durch die Sulfophenylgruppen seine Wasserlöslichkeit und kann daher für die Rückextraktion von Am(III) aus einer beladenen organischen Phase in eine wässrige Phase genutzt werden. Da TODGA die Komplexierung von Cm(III) bevorzugt, ergibt sich durch Multiplikation der inversen Selektivitäten von TODGA und SO₃-Ph-BTBP ein Trennfaktor $SF_{Cm(III)/Am(III)} \approx 2.5 - 3.0$ für das System SO₃-Ph-BTBP/TODGA.^[7]

SO₃-Ph-BTBP weist aufgrund des Schwefelgehalts die bereits diskutierte Entsorgungsproblematik auf. Daher wurden in einer vorangegangenen Arbeit ein CHON-kompatibler Ligand entwickelt. Hierfür wurde das Triazolmotiv von PTD mit dem Bipyridinrückgrat von SO₃-Ph-BTBP kombiniert. Der dabei erhaltene Ligand ist 3,3'-([2,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1*H*-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(propan-1-ol) (PrOH-BPTD, Abbildung 2.14).^[11]

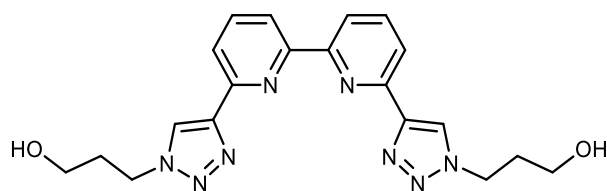


Abbildung 2.14: Strukturformel von ProOH-BPTD.

Das ProOH-BPTD/TODGA-System ermöglicht die selektive Extraktion von Am(III) aus salpetersauren Lösungen. Es werden keine weiteren Extraktionsmittel benötigt. Dabei werden für die Trennung von Am(III) und Cm(III) Trennfaktoren von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.0 - 2.3$ erzielt, die nur geringfügig kleiner sind als die Trennfaktoren für das $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -System ($SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.5 - 3.0$).^[11]

2.2 Chemie der Lanthaniden und Actiniden

Die Lanthaniden und Actiniden bilden im Periodensystem der Elemente den f-Block. Dabei zeichnen sich die Lanthanide durch die Besetzung der 4f-Orbitale auf, wohingegen bei den Actiniden die 5f-Orbitale besetzt werden. Bei den Lanthaniden handelt es sich um die 14 Elemente, die sich dem Lanthan anschließen und sind mit Ausnahme von Promethium natürlich vorkommende Elemente. Bei Promethium handelt es sich um ein radioaktives Element mit kurzlebigen Nukliden. Die leichten Lanthaniden Ce – Sm sind dabei in der Erdkruste häufiger anzutreffen als die schweren Lanthaniden Gd – Lu. Neben Scandium, Yttrium und Lanthan werden die Lanthaniden auch häufig als „Seltene Erden“ bezeichnet. Dabei ist dies eine irreführende Bezeichnung, da die Lanthaniden oft ein größeres Vorkommen in der Natur aufweisen als andere Elemente, die nicht als selten bezeichnet werden.

Cer ($4.3 \cdot 10^{-3}\%$) ist das häufigste Lanthanid in der Natur und besitzt ein größeres Vorkommen als z. B. Blei, Arsen, Quecksilber oder Cadmium. Auch Europium ($0.99 \cdot 10^{-5}\%$), das seltenste Lanthanid, hat ein ähnliches Vorkommen wie Silber ($1 \cdot 10^{-5}\%$).^[72-74]

Die Actiniden stellen die dem Actinium folgenden 14 Elemente dar. Bei den Actiniden handelt es sich ausschließlich um radioaktive Elemente ohne stabile Isotope. Im Gegensatz zu den Lanthaniden treten lediglich Uran und Thorium in signifikanten Mengen in der

Natur auf. Uran liegt dabei hauptsächlich als U_3O_8 , auch als Pechblende bekannt, und Thorium als Monazit vor. Des Weiteren werden Protactinium und Actinium als Zerfallsprodukte von ^{235}U und ^{238}U in kleinen Mengen in der Natur gefunden. Die weiteren Actiniden werden künstlich, entweder in Kernreaktoren durch (n,γ) -Reaktionen mit einem anschließenden β^- -Zerfall oder durch Beschuss mit Helium- oder schweren Kernen auf Target-Moleküle, erzeugt.^[72, 74-75]

2.2.1 Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden

Die Chemie der Lanthaniden zeichnet sich in wässrigen Lösungen hauptsächlich durch die Bildung dreiwertiger Ionen aus. Ausnahmen hiervon bilden Eu(II) und Ce(IV), die durch die energetisch begünstigte Elektronenkonfiguration der halb besetzten bzw. leeren f-Orbitale stabilisiert werden. In Tabelle 1 sind die möglichen Oxidationsstufen des Lanthans und der Lanthaniden zusammengefasst.^[72, 75]

Tabelle 1: Oxidationsstufen des Lanthans und der Lanthaniden. Die stabilsten Oxidationsstufen sind grün markiert. Die weiteren möglichen Oxidationsstufen sind blau markiert und welche, die nur in Festkörpern auftreten, sind orange markiert.^[73-74, 76]

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	2	2	2	2	2	2		2	2	2	2	2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4					4	4					

Bei den Ln(III) kommt es mit steigender Atommasse zu abnehmenden Ln^{3+} -Ionenradien, zur sogenannten Lanthanidenkontraktion. Derselbe Effekt wird auch bei den An(III) (Actinidenkontraktion) beobachtet. Erklären lässt sich dies durch die Zunahme der positiven Kernladungen im Verlauf der Reihe. Hierbei kommt es zu einer stärkeren Bindung der Elektronenunterschalen an den Kern.^[73, 77]

Die Actiniden unterscheiden sich von den Lanthaniden hauptsächlich durch die unterschiedlichen Eigenschaften der 4f- bzw. 5f-Orbitale. Die 5f-Orbitale sind radial ausgedehnter als die 4f-Orbitale, daher sind diese schlechter durch die 6s- und 6p-Orbitale abgeschirmt. Dies führt zu einer stärkeren Bindungsbeteiligung der 5f-Elektronen. Daraus resultiert die wesentlich vielfältigere Redoxchemie der frühen Actiniden (Th – Am) im

Vergleich zu den 4f-Homologen. In Tabelle 2 sind die möglichen Oxidationsstufen des Actiniums und der Actiniden zusammengefasst.

Tabelle 2: Oxidationsstufen des Actiniums und der Actiniden. Die stabilsten Oxidationsstufen sind grün markiert. Die weiteren möglichen Oxidationsstufen sind blau markiert und welche, die nur in Festkörpern auftreten, sind orange markiert.^[73-74, 76]

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

Bedingt durch die steigende Kernladungszahl nimmt die Stabilität der dreiwertigen Oxidationsstufe entlang der An-Serie ab Americium signifikant zu. Eine Ausnahme bildet hier das Nobelium, das als zweiwertiges Ion vorliegt, da es durch eine vollbesetzte 5f-Schale energetisch stabilisiert wird.^[72-73, 78-79]

2.2.2 Koordinationschemie der Lanthaniden und Actiniden

Die dreiwertigen Lanthaniden bilden in sauren, wässrigen Lösungen Ln^{3+} -Ionen und liegen als Ln(III)-Aquoionen ($[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{8-9}]^{3+}$) vor. Die Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre ist dabei abhängig vom Ionenradius der Lanthaniden. Durch die Lanthanidenkontraktion kommt es mit steigender Ordnungszahl zur Abnahme der Ionenradien.^[73, 80] Dies führt dazu, dass die frühen Lanthaniden (La(III) – Nd(III)) in ihrer ersten Koordinationssphäre neun Wassermoleküle besitzen. Die späteren Lanthaniden (Dy(III) – Lu(III)) besitzen hingegen nur acht Wassermoleküle. Im Übergangsbereich (Sm(III) – Tb(III)) liegt ein Gleichgewicht zwischen der neunfach und achtfach koordinierten Form vor.^[72, 80]

Die drei- und vierwertigen Actiniden bilden in wässrigen Lösungen An^{3+} - und An^{4+} -Kationen und liegen ebenfalls als Aquoionen vor. In sauren, wässrigen Lösungen ähneln

die dreiwertigen Actiniden den dreiwertigen Lanthaniden. Wie bereits bei den Lanthaniden führt hier die Actinidenkontraktion zu einer Abnahme der Ionenradien. Daher weisen die frühen Actiniden (Ac – Am) neun Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre auf. Dahingegen sind für die späten Actiniden (Es – Lr) nur noch acht Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre zu finden.^[80] Im Übergangsbereich der Actiniden (Cm – Cf) liegen beide Formen der Aquoionen im Gleichgewicht vor.^[73, 81] Das von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden gebildete Koordinationspolyeder ist ein dreifach überkapptes, trigonales Prisma, das in Näherung eine D_{3h} -Symmetrie aufweist.^[75, 82] Vierwertige Actiniden bilden hingegen tetragonale antiprismatische Strukturen, die D_{4d} -symmetrisch sind.^[80]

Die fünf- und sechswertigen Actiniden bilden in wässrigen Lösungen die linearen Actinylionen, AnO_2^+ bzw. AnO_2^{2+} .^[83] Die beiden Oxoliganden sind in axialer Position an das Metallzentrum gebunden. Weitere Liganden werden äquatorial koordiniert. Die fünf- und sechswertigen Actinidionen AnO_2^+ und AnO_2^{2+} bilden pentagonale Bipyramiden mit einer D_{5h} -Symmetrie.^[75]

Nach dem HSAB-Prinzip (*Hard and Soft Acids and Bases*)^[84] werden Lanthanid- und Actinidionen aufgrund ihrer hohen Ladung und ihrer geringen Polarisierbarkeit als harte Säuren klassifiziert und bilden mit harten Basen, wie Liganden, die über Sauerstoffatome binden, oder Fluoridanionen stabile Komplexe.^[85-86] Die Stabilität der Komplexe ist dabei abhängig von der effektiven Ladung der An-Ionen. Die effektive Ladung der Actinylionen AnO_2^+ und AnO_2^{2+} weicht aufgrund der hohen Elektronegativität der Oxoliganden, die zu einer höheren effektiven Ladung am Metallzentrum führt, von der formalen Ladung ab.^[83, 87] Die effektiven Ladungen und die daraus resultierende Stabilitätsreihe der Actinidkomplexe sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Effektive Ladung und die Reihenfolge der Stabilität der An-Komplexe.

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

Der Charakter der Bindungen in diesen Komplexen ist vorwiegend ionischer Natur.^[86] Es sind allerdings Komplexe von Lanthaniden und Actiniden bekannt, in denen die Metall-Ligand-Bindung einen kleinen kovalenten Anteil an der ansonsten ionischen Bindung

besitzt.^[87] Der kovalente Bindungsanteil ist vor allem in Komplexen mit weichen organischen N-Donorliganden zu finden. Diese bilden stabilere Komplexe mit den An(III), was vermuten lässt, dass die diffuseren f-Orbitale der An(III) einen geringfügig höheren kovalenten Anteil zur Bindung mit den Stickstoffatomen beitragen als die f-Orbitale der Ln(III).^[88-90]

2.3 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (*time-resolved laser fluorescence spectroscopy*, TRLFS) ist ein empfindliches und vielseitiges Verfahren zur Untersuchung von f-Elementkomplexen. Die Methode bietet Einblicke in die Speziation und ermöglicht Stabilitätskonstanten und thermodynamischen Daten zu ermitteln. Cm(III) und Eu(III) eignen sich aufgrund ihrer exzellenten spektroskopischen Eigenschaften als Vertreter der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden.^[6] Ein weiterer Vorteil der TRLFS liegt in der niedrigen Nachweisgrenze, die im submikromolaren Konzentrationsbereich zu finden ist.^[81]

Das Messprinzip der TRLFS beruht auf einer Anregung des zu untersuchenden Metallions durch einen Laser, der im Pulsbetrieb getaktet ist. Die emittierte Fluoreszenz wird dabei zeitaufgelöst gemessen, d. h. die Zeit zwischen Anregung und Messung des Signals kann variiert werden. Standardgemäß wird mit einem Delay von 1 µs gemessen, um kurzlebige Fluoreszenzemissionen von organischen Molekülen und Streuprozessen zu eliminieren. Die Charakterisierung der Metall-Ligand-Komplexe erfolgt über die Form und Lage der Emissionsbanden sowie deren Lebensdauern. Die Aufspaltung des Ligandenfeldes beeinflusst dabei die Emissionsspektren und liefert somit Aufschlüsse über die Koordinationsumgebung des Metallions. Die Fluoreszenzintensität folgt einem monoexponentiellen Zerfall (siehe Gleichung (2)).^[91]

$$I = I_0 \cdot e^{-k_{obs}t} = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

Hierbei ist I_0 die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt $t = 0$ und I die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt t . Bei Anwesenheit nur einer fluoreszierenden Spezies kann die

Fluoreszenzlebensdauer τ nach Gleichung (3) als reziproke Fluoreszenzzerfallskonstante k_{obs} berechnet werden.

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{obs}}} \quad (3)$$

Durch einen strahlungslosen Energieübertrag vom ersten angeregten Zustand des Metallions auf Lösungsmittelmolekülschwingungen kann sich die Fluoreszenzlebensdauer erheblich verkürzen. Dies wird als Fluoreszenzlöschung oder Quenching bezeichnet. Häufig werden Quenchprozess bei Cm(III) und Eu(III) mit Liganden beobachtet die eine OH-Gruppe besitzen, wie z. B. Wasser oder Alkohole, wobei Wasser den stärkeren Quencheffekt aufzeigt.^[92] Hierbei wird in wässrigen Lösungen Energie aus dem angeregten Zustand des Metallions (Cm(III) und Eu(III): $\Delta E \approx 17000 \text{ cm}^{-1}$) auf die vierte OH-Oberschwingung ($\Delta E \approx 13000 \text{ cm}^{-1}$) des koordinierenden Wassers übertragen (siehe. Abbildung 2.15). Das führt dazu, dass in wässrigen Systemen die Lebensdauern von Cm(III) und Eu(III) $65 \mu\text{s}$ bzw. $111 \mu\text{s}$ betragen.^[93-94] Im Vergleich dazu bietet in D₂O-haltigen Lösungen erst die sechste OD-Oberschwingung ein passendes Energieniveau für diesen Energieübertrag. Die Anregung dieser Oberschwingung weist jedoch nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit auf, was ein Quenching in D₂O-Systemen nahezu ausschließt. Daher weisen Cm(III) und Eu(III) in D₂O deutlich längere Lebensdauern auf (Cm(III) = $1300 \mu\text{s}$, Eu(III) = $3700 \mu\text{s}$).^[93-94]

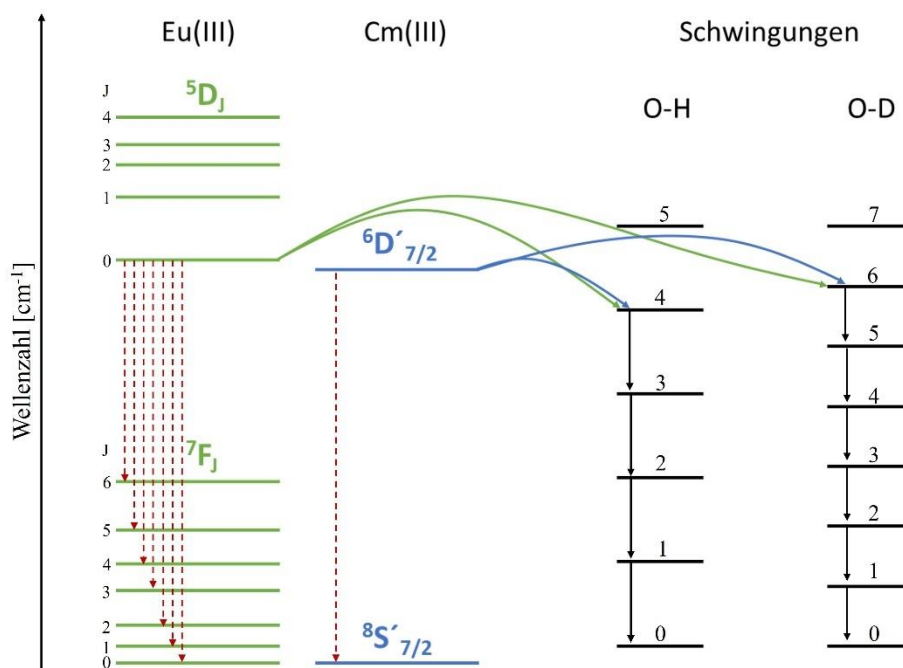


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der beteiligten H₂O- und D₂O-Oberschwingungen an Quenchprozessen für Cm(III) und Eu(III).

Kimura *et. al* zeigten in Fluoreszenzstudien mit Cm(III) einen linearen Zusammenhang der Zerfallskonstante k_{obs} und der Anzahl der Wassermoleküle, die sich in erster Koordinationssphäre befinden.^[95] Horrocks *et al.* fanden einen ähnlichen Zusammenhang auch für das Eu(III)-Ion.^[96] Aus den Lebensdauern lassen sich damit wichtige Informationen zur Komplexstöchiometrie ableiten.

$$n_{H_2O}(\pm 0.5) = 0.65k_{obs}(Cm) - 0.88 \quad (4)$$

$$n_{H_2O}(\pm 0.5) = 1.07k_{obs}(Eu) - 0.62 \quad (5)$$

Bei zusätzlichem Quenching durch einen weiteren koordinierenden Liganden verlieren die Gleichungen (4) und (5) ihre Gültigkeit.^[97]

Interagieren die angeregten Zustände von Cm(III) und Eu(III) mit den π -Systemen koordinierter Liganden, kann dies zu einer Zu- oder Abnahme der Fluoreszenzintensität führen. Werden Photonen von dem konjugierten π -System der Liganden absorbiert und Energie aus dem angeregten Triplet-Zustand der Liganden in einen angeregten Zustand des Metallions übertragen, resultiert dies in hohen Fluoreszenzintensitäten. Dieser Effekt wird auch als Antenneneffekt bezeichnet.^[98] Dabei haben organische Liganden meist einen stärkeren Einfluss auf die Fluoreszenzprozesse als anorganische Liganden.^[6] Bei hohen Fluoreszenzintensitäten wird die Bestimmung eines Fluoreszenzintensitätsfaktors

(f_i -Faktor) erforderlich, um die realen Molenbrüche (χ_i) der Spezies zu ermitteln. Der f_i -Faktor definiert sich nach Gleichung (6). Als Referenz dient in wässrigen Lösungen der Aquokomplex und wird mit $f_{i(ref)} = 1$ definiert.

$$f_{i_i} = \frac{I_i}{I_{ref}} \quad (6)$$

Die Gesamtintensität I_{ges} kann nach Gleichung (7) angepasst werden.

$$I_{ges} = \sum_{i=0}^n f_{i_i} \cdot \chi_i \quad (7)$$

2.3.1 Spektroskopische Eigenschaften von Curium

Curium liegt in wässrigen Lösungen als dreiwertiges Ion mit der Elektronenkonfiguration $[Rn]5f^7$ vor. Hierbei ist die Schale mit sieben ungepaarten Elektronen nur halb besetzt.^[81, 99] Für Cm(III) liegen die Spin-Bahn-Kopplung und die Coulomb-Abstoßung in derselben Größenordnung, sodass die Russell-Saunders-Kopplung zur Bestimmung des Grundzustands keine Anwendung finden kann. Der Grundzustand wird deshalb durch eine intermediäre Kopplung als Linearkombination verschiedener Russell-Saunders-Terme beschrieben.^[100] Der Grundzustand wird dabei als $^8S'_{7/2}$ bezeichnet und setzt sich aus 78% $^8S_{7/2}$ und 19% $^6P_{7/2}$ zusammen.^[75, 81, 99]

Aus dem $^8S'_{7/2}$ -Grundzustand können verschiedene Anregungen des Cm(III) in diverse Zustände erfolgen, die in dem Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 2.16)^[101] in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt sind. Da es sich bei diesen Übergängen um paritätsverbotene f-f-Übergänge handelt, besitzen sie kleine Extinktionskoeffizienten. Für die Anregung des Cm(III) bei der TRLFS wird die Bande F genutzt, da es sich hierbei um die intensivste Absorptionsbande handelt.

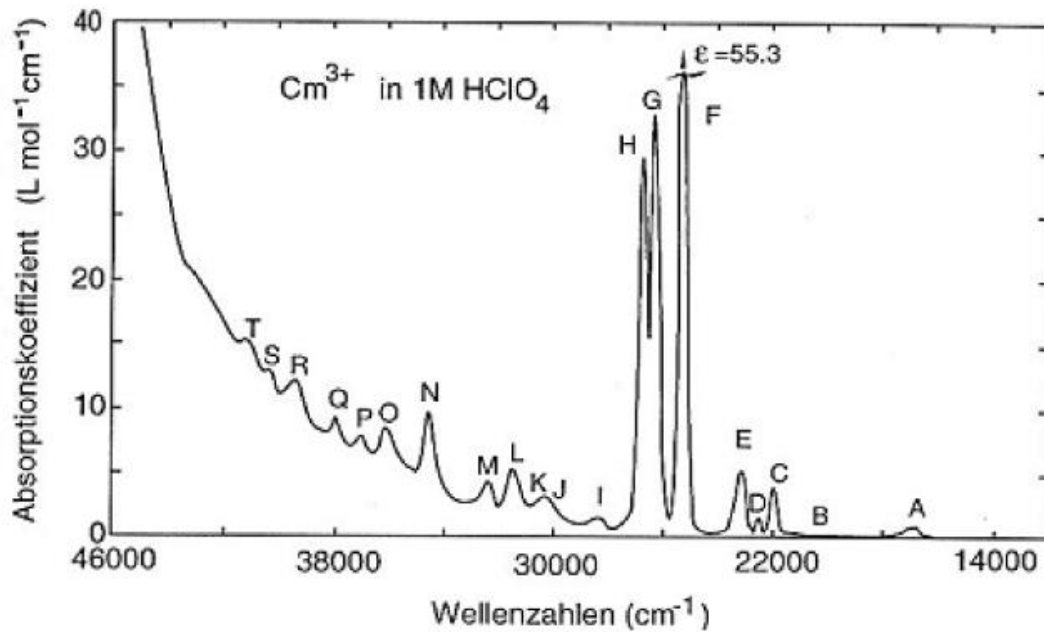


Abbildung 2.16: Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1 mol/L Perchlorsäure.^[101]

Cm(III) wird bei 396.6 nm in den Zustand F (${}^6P'_{5/2}$) angeregt und fällt durch strahlungslose Relaxation in den Zustand A (${}^6D'_{7/2}$) zurück. Durch anschließende Fluoreszenzemission wird Cm(III) wieder in den Grundzustand überführt.^[97, 99]

Sowohl der ${}^8S'_{7/2}$ -Grundzustand als auch der Zustand A (${}^6D'_{7/2}$) sind vierfach aufgespalten, wie in Abbildung 2.17 zu sehen ist. Die Aufspaltung des ${}^8S'_{7/2}$ -Grundzustands in die vier Kramer-Dupletts ist mit $10 - 30 \text{ cm}^{-1}$ sehr klein, sodass der Grundzustand in erster Näherung als entartet angesehen werden kann.^[102] Der ${}^6D'_{7/2}$ -Zustands ist mit $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ deutlich stärker aufgespalten.^[81, 99] Da die Besetzung der Niveaus nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung erfolgt, ist bei Raumtemperatur hauptsächlich der niedrigste Ligandenfeldzustand besetzt. Die Fluoreszenzemission erfolgt daher im Wesentlichen aus dem energetisch niedrigsten Niveau des A-Zustands.^[81, 102]

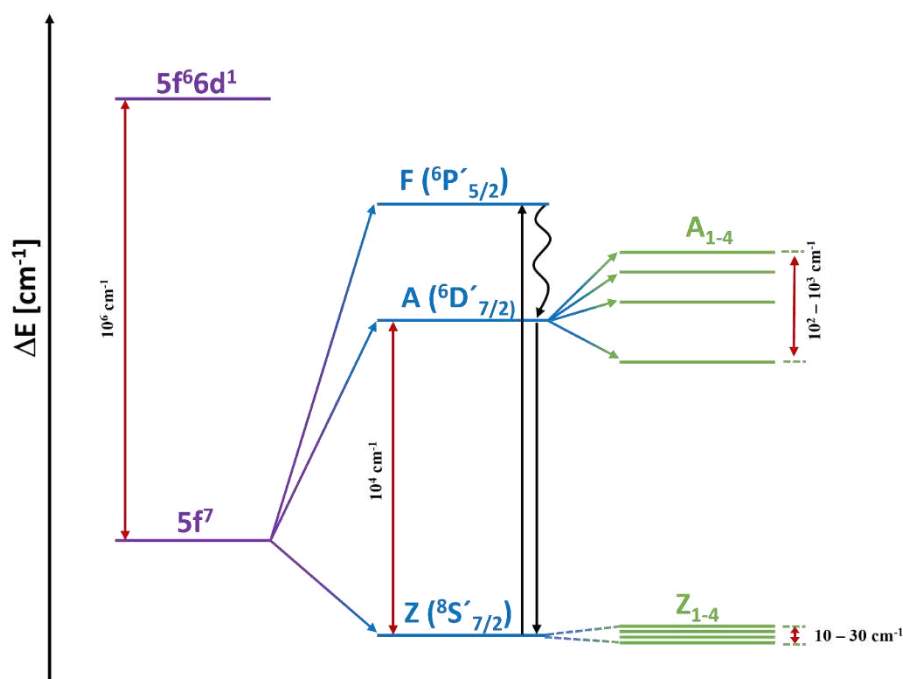


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Termschemas von Cm(III).

In wässrigen Lösungen liegt das Cm(III)-Ion als Aquokomplex $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ vor und kann in erster Näherung als sphärisch angesehen werden. Diese Spezies besitzt bei Anregung bei 396.6 nm ein Emissionsmaximum von 593.8 nm. Im Spektrum ist die Emissionsbande des Aquoions nahe zu symmetrisch.^[81, 97] Die Emissionsbande kann auf der hypsochromen Seite eine Schulter aufweisen, die als sogenannte „hot band“ bezeichnet wird. „hot bands“ resultieren durch Fluoreszenzemissionen aus höheren besetzten Energieniveaus des ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustands und sind bei Raumtemperatur von geringer Intensität. Bei steigender Temperatur werden die höheren Energieniveaus statistisch häufiger besetzt und die Intensität der „hot bands“ nimmt zu.^[91]

Durch Komplexierung des Cm(III) mit einem Liganden werden Wasser-/Lösungsmittelmoleküle aus der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) verdrängt. Hierdurch wird das Ligandenfeld verändert, was zu einer Änderung der Ligandenfeldaufspaltung des angeregten Zustands ${}^6\text{D}'_{7/2}$ führt. Der ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustand wird dabei stärker aufgespalten und die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem niedrigsten Energieniveau des angeregten Zustands verkleinert sich. Die Fluoreszenzemission ist damit energieärmer als die Emission des Aquokomplexes, weshalb es zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsbande kommt.^[13, 81, 103-104] Die Komplexierung des Cm(III) durch weitere Liganden führt zu einer noch stärker werdenden

Aufspaltung des Ligandenfeldes und damit zu einer weiteren bathochromen Verschiebung der Emissionsbande. Daher kann jeder Komplexspezies eine charakteristische Emissionsbande zugeordnet werden.

2.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von Europium

In wässrigen Lösungen liegt Europium als Ion mit der Oxidationsstufe +III vor und besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^6$. Für die sechs Valenzelektronen des Eu(III) ergeben sich nach Gleichung (8) 3003 Mikrozustände. Wobei N die Anzahl der Valenzelektronen darstellt.^[105]

$$\binom{14}{N} = \frac{14!}{N!(14-N)!} \quad (8)$$

Die Mikrozustände lassen sich unter Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung in Terme unterteilen (siehe Abbildung 2.18). Da für die Lanthaniden die Coulomb-Abstoßung ($\Delta E \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$) größer ist als die Spin-Bahn-Kopplung ($\Delta E \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$), kann der elektronische Grundzustand über die Russell-Saunders-Kopplung bestimmt werden. Bei der Russell-Saunders-Kopplung wird die Wechselwirkung des Gesamtbahndrehimpulses $\vec{L}$ und des Gesamtspins $\vec{S}$ beschrieben. Dabei setzen sich $\vec{L}$ und $\vec{S}$ als Vektorsummen der einzelnen Bahndrehimpulse $\vec{l}$ bzw. Spins $\vec{s}$ der Elektronen zusammen. Somit ergeben sich für Eu(III) nach $(2S+1)(2L+1)$ (mit $L = 3$, $S = 3$) 49 mögliche Terme. Wird die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt, koppeln $\vec{L}$ und $\vec{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). Dies führt dazu, dass die Terme in $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ Energieniveaus aufspalten.^[75, 105-107] Dadurch wird der Grundzustand von Eu(III) durch die $^7F_{0-6}$ -Terme definiert. Nach den Hundschen Regeln ergibt sich der 7F_0 -Term als Grundterm für Eu(III).^[105] Eine weitere Aufspaltung der 7F_J -Niveaus kann durch die Stark-Aufspaltung in einem Ligandenfeld geringer Symmetrie in sogenannte Sub-Energieniveaus erfolgen. Hierbei sind $2J+1$ Sub-Energieniveaus möglich.^[108] Die Aufspaltung in die Sub-Energieniveaus ist dabei kleiner als die Coulomb-Abstoßung und die Spin-Bahn-Kopplung. Der Grund für den geringen Einfluss des Ligandenfelds ist in der starken Abschirmung der 4f-Elektronen durch die 5s- und 5p-Elektronen begründet.^[72, 109]

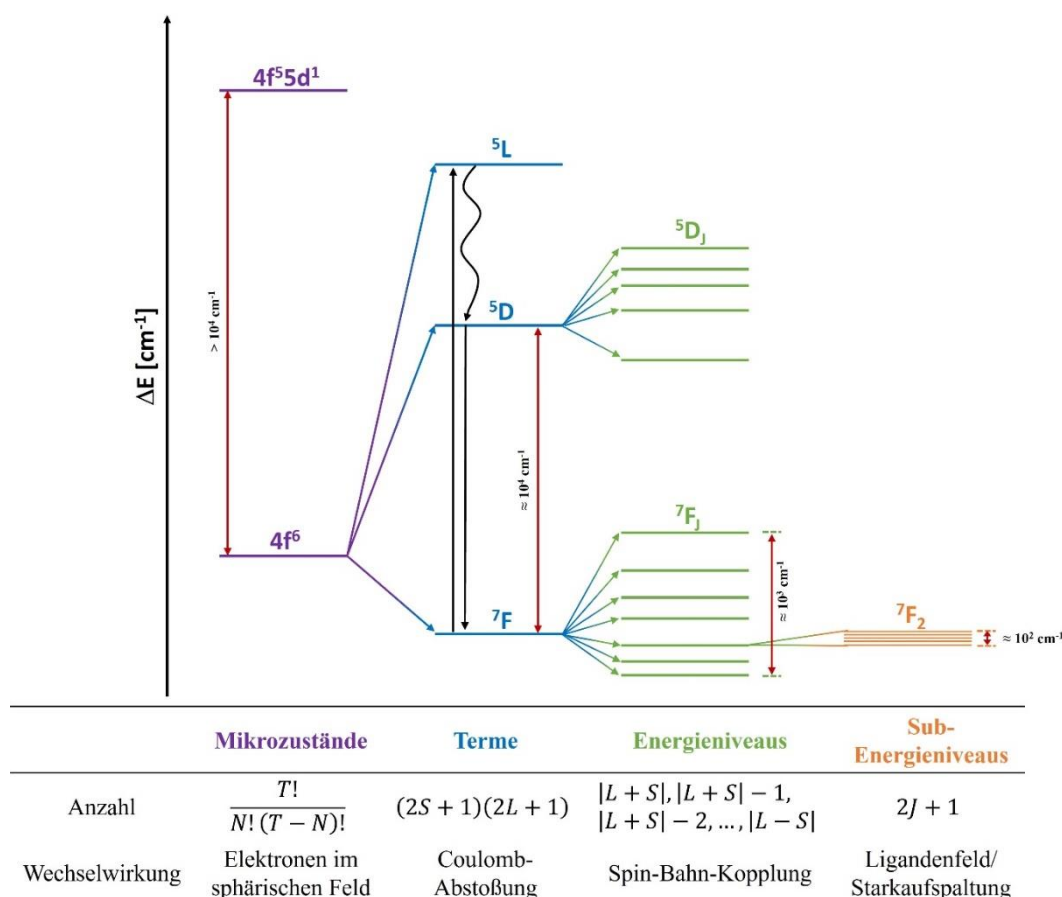


Abbildung 2.18: Termschema von Eu(III) mit den Absorptions- und Emissionsprozessen.

Eu(III) wird bei 394 nm aus dem 7F_0 -Zustand in den 5L_6 -Zustand angeregt. Anschließend erfolgt eine strahlungslose Relaxation in den 5D_J -Zustand. Die Aufspaltung von 5D_J beträgt etwa 1000 cm^{-1} . Aus diesem Grund erfolgt die Emission bei Raumtemperatur im Wesentlichen aus dem 5D_0 -Zustand, da dieser gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung primär besetzt ist.^[109-110] Fluoreszenzemissionen aus den Zuständen ${}^5D_{1-4}$ werden in den Emissionsspektren nur als „hot bands“ sichtbar und sind bei Raumtemperatur von geringer Intensität. Da es sich bei den Übergängen um paritätsverbotene f-f-Übergänge handelt, weist Eu(III) in seinen Absorptionsspektren schmale Banden auf, die kleine Extinktionskoeffizienten besitzen.^[111] Auch die Fluoreszenzübergänge besitzen eine geringe Wahrscheinlichkeit und damit lange Fluoreszenzlebensdauern. Die Lebensdauer des Eu(III)-Aquoions beträgt $111 \mu\text{s}$.^[94, 96] In Abbildung 2.19 ist das Eu(III)-Emissionsspektrum in $10^{-2} \text{ mol/L HClO}_4$ zu sehen.

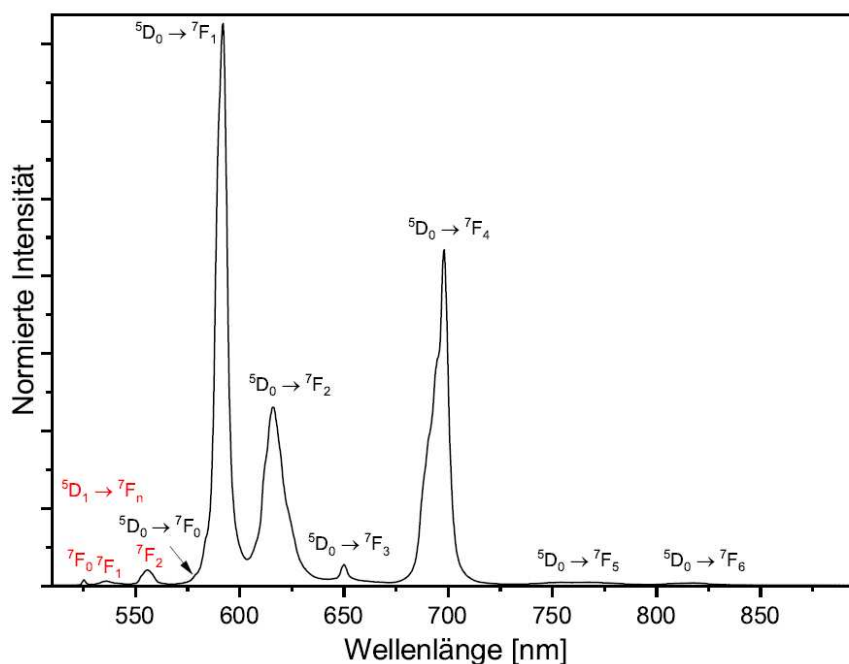


Abbildung 2.19: Eu(III)-Emissionsspektrum in 10^{-2} mol/L HClO_4 . $[\text{Eu(III)}] = 10^{-3}$ mol/L.^[112]

Zur Untersuchung der Speziation werden die Übergänge in die ${}^7\text{F}_0$ -, ${}^7\text{F}_1$ -, ${}^7\text{F}_2$ - und ${}^7\text{F}_4$ -Zustände betrachtet. Die Übergänge in die ${}^7\text{F}_3$ -, ${}^7\text{F}_5$ - und ${}^7\text{F}_6$ -Zustände eignen sich aufgrund ihrer geringen Intensität nicht. Durch die Komplexbildung von Eu(III) kommt es zu einer geringfügigen Änderung im Ligandenfeld, was auch nur zu geringen Änderungen in der Lage der Emissionsbanden führt. Dies ist auf die starke Abschirmung der 4f-Orbitale durch die 5s- und 5p-Orbitale zurück zu führen.^[72, 109]

Die ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Emissionsbande ist eine symmetrische Bande mit geringer Intensität. Da weder der ${}^5\text{D}_0$ - noch der ${}^7\text{F}_0$ -Zustand ($J = 0$) aufgespalten ist, wird für jede Spezies eine Emissionsbande erhalten.^[113] Die Energie des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs wird durch zwei gegenläufige Effekte beeinflusst: Zum einen durch den nephelauxetischen Effekt und zum anderen durch die Zunahme der Stark-Aufspaltung der F_1 -Bande. Der nephelauxetische Effekt führt zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsbande, da die Elektron-Elektron-Abstoßung, die zur Aufspaltung der ${}^5\text{D}$ und ${}^7\text{F}$ Terme führt, mit zunehmendem Kovalenzanteil in der Bindung abnimmt.^[114] Da der nephelauxetische Effekt somit auf der Interaktion der Elektronen des Eu(III) mit dem komplexierenden Liganden beruht, kann dieser als Maß für die Kovalenz der Europium-Ligand-Bindung dienen.^[113, 115-116] Die ${}^7\text{F}_0$ -Bande erfährt dabei eine stärkere bathochrome Verschiebung, wenn die

Komplexierung mit weichen N-Donoratomen erfolgt, im Vergleich zu einer Koordination mit harten O-Donoratomen.^[117]

In Folge einer stärkeren Stark-Aufspaltung des 7F_1 -Zustands kommt es zu einer energetischen Herabstufung des 7F_0 -Zustands. Daraus resultiert eine hypsochrome Verschiebung der 7F_0 -Emissionsbande. Dieser Effekt wird nahezu ausschließlich in Festkörpern beobachtet.^[118-120]

Da es sich bei dem nephelauxetischen Effekt um den deutlich stärkeren Effekt handelt, wird in wässrigen Lösungen die Energie des Übergangs in den 7F_0 -Zustand hauptsächlich durch diesen bestimmt.^[118, 120] Dies führt dazu, dass die Energie der 7F_0 -Bande charakteristisch für das Ligandenfeld ist und somit Rückschlüsse auf die koordinierenden funktionellen Gruppen ermöglicht. Choppin *et al.* haben die Gleichung (9) etabliert, die durch die Verschiebung der 7F_0 -Bande der Komplexspezies relativ zur 7F_0 -Bande des Aquokomplexes Informationen über die Zahl der koordinierenden O-Donoratome liefert.^[113] Eine solche Gleichung (siehe Gleichung (10)) existiert auch für N-Donoratome.^[121]

$$\Delta v = v([Eu(Solv)]) - v([Eu(Komplex)])$$

$$\text{O-Donoratome: } n \pm 0.7 = 0.237 \cdot \Delta v + 0.628 \quad (9)$$

$$\text{N-Donoratome: } n \pm 0.7 = 0.109 \cdot \Delta v + 0.134 \quad (10)$$

Auch die Intensität der 7F_0 -Bande liefert Informationen zur Koordinationsumgebung des Eu(III). Liegt das Eu(III) in einer hochsymmetrischen Umgebung mit Inversionszentrum vor, ist der Übergang in den 7F_0 -Zustand verboten und die Bande ist im Spektrum nicht zu sehen. Geht das Inversionszentrum durch die Komplexbildung des Eu(III) verloren, nimmt die Fluoreszenzintensität dieser Bande zu.^[117]

Neben der 7F_0 -Bande liefert auch der Übergang in die 7F_1 - und 7F_2 -Zustände Informationen zur Komplexbildung. Der magnetische $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang unterliegt dabei nicht dem Laporte Verbot.^[122] Daher weist dieser Übergang unabhängig von der Symmetrie des Ligandenfelds eine hohe Intensität auf. Der Übergang in den 7F_2 -Zustand hingegen unterliegt dem Laporte-Verbot und hängt zudem stark von der Symmetrie des Ligandenfelds ab.^[123] Eine Erniedrigung der Symmetrie, z. B. durch den Austausch von Lösungsmittelmolekülen gegen Ligandmoleküle, führt zu einer Zunahme der Fluoreszenzintensität. Bei dem Übergang von dem 5D_0 - in den 7F_2 -Zustand handelt es sich

somit um einen hypersensitiven Übergang.^[109, 122, 124] Durch die Intensitätsverhältnisse der 7F_1 - und 7F_2 -Emissionsbanden können Erkenntnisse über die Symmetrie des Ligandenfelds gewonnen werden.^[125]

Neben der 7F_0 -, 7F_1 - und 7F_2 -Bande lässt sich auch die 7F_4 -Bande für Speziationsuntersuchungen verwenden. Der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergang ist gegenüber Änderungen in der Ligandenumgebung sehr empfindlich.^[126] Daher unterliegt diese Bande beim Austausch von Wasser- oder Lösungsmittelmolekülen durch koordinierende Liganden einer charakteristischen Änderung in der Aufspaltung und Intensität. Somit besitzt jede auftretende Spezies eine Bande, die ein charakteristisches Aufspaltungsmuster aufweist. Die 7F_4 -Bande kann dabei in maximal neun Niveaus ($2J + 1$ mit $J = 4$) aufgespalten sein.

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien

Alle Chemikalien wurden über Sigma Aldrich, Merck oder VWR bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Octaacid-BTBP wurde vom Institut für Fusionsenergie und Nukleare Entsorgung am Forschungszentrum Jülich (FZJ) zur Verfügung gestellt. PPTMP wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. W. Roesky (KIT-AOC) synthetisiert.

Das verwendete Wasser wurde einer Milli-Q-Anlage (Millipore, Belleriva; USA; 18.2 MΩcm) entnommen.

3.2 Extraktion

3.2.1 Flüssig-Flüssig Extraktion

Die Flüssig-Flüssig Extraktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, nach dem folgenden Schema durchgeführt:

In einem 2 mL Schraubdeckelgläschen wurden je 500 µL der organischen und wässrigen Phase zusammengegeben und bei 20 °C für 30 min. bei 2500 rpm geschüttelt. Anschließend wurden die Proben bei 6000 rpm für 2 min. zentrifugiert und je 300 µL der Phasen in ein γ-Countermessröhrchen überführt. ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu wurden direkt mit einem γ-Counter (Packard Cobra Auto-Gamma 5003) gemessen. Für die Bestimmung von ²⁴¹Am und ²⁴⁴Cm mittels γ-Spektroskopie wurde die organische Phase mit 3 mL Ammoniumglycolat rückextrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 2.7 mL Ammoniumglycolat verdünnt. Aus diesen Proben wurden Verdünnungen für die ICP-MS zur Bestimmung der Metallionenkonzentrationen von Y(III) und La(III) – Lu(III) ohne Pm(III) und Dy(III) hergestellt. Hierfür wurden 5% bzw. 2% HNO₃ (suprapur) verwendet.

Aus den Ergebnissen der Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden die Verteilungsverhältnisse erhalten. Bei den Verteilungsverhältnissen handelt es sich um den Quotienten der Konzentration des Metallions in der organischen Phase und in der wässrigen Phase (Gleichung (11)).

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (11)$$

Aus den Verteilungsverhältnissen zweier Metallionen A und B lässt sich der Trennfaktor $SF_{A/B}$ bestimmen (Gleichung (12)).

$$SF_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (12)$$

3.2.2 Extraktion bei hohen Metallionenkonzentrationen

Nd(III)-Beladung

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion unter hohen Nd(III)-Konzentrationen wurde wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben durchgeführt. Die wässrigen Phasen enthielten jedoch zusätzlich noch je 0.01, 0.02, 0.04, 0.08 und 0.16 mol/L Nd(III).

HAR-Beladung

In einem ersten Schritt wurden in ein 20 mL Schraubdeckelglas je 8 mL einer organischen Phase und einer wässrigen Phase gegeben. Die wässrige Phase bestand aus der HAR-Lösung in 4 mol/L HNO_3 und je 1 kBq ^{241}Am und ^{154}Eu , 0.5 kBq ^{244}Cm , 0.02 mol/L HEDTA und 0.2 mol/L Oxalsäure. Die organische Phase enthielt 0.2 mol/L TODGA in ISANE mit 5 vol.% 1-Octanol. Die Probe wurde für 2 Stunden bei 20°C mit 500 rpm geschüttelt. Für die Bestimmung von ^{241}Am und ^{154}Eu wurden 300 μL der wässrigen und organischen Phase mit dem γ -Counter gemessen. Für das anschließende Scrubbing mit 0.5 mol/L HNO_3 wurden 6.2 mL der organischen Phase mit 6.2 mL 0.5 mol/L HNO_3 kontaktiert. Die Probe wurde bei 500 rpm für 2 Stunden bei 20°C geschüttelt. Für die Bestimmung von ^{241}Am und ^{154}Eu wurden erneut je 300 μL der wässrigen und organischen Phase mit dem γ -Counter gemessen. Das Scrubbing wurde ein zweites Mal wiederholt. Im letzten Schritt wurden für die Rückextraktion von ^{241}Am mittels PrOH-BPTD 500 μL der organischen Phase mit einer wässrigen Phase, die aus 0.04 mol/L PrOH-BPTD und HNO_3 in verschiedenen Konzentrationen ($[\text{HNO}_3] = 0.25 \text{ mol/L}, 0.35 \text{ mol/L}, 0.4 \text{ mol/L}$ und 0.5 mol/L) bestand, versetzt. Die Proben wurden bei 2400 rpm für 30 Minuten bei 20°C

geschüttelt. Anschließend wurden die Proben bei 6000 rpm für 2 Minuten zentrifugiert und die Phasen getrennt. Es wurden je 300 µL der wässrigen und organischen Phase in ein γ -Counterröhrchen überführt und ^{241}Am und ^{154}Eu mit dem γ -Counter quantifiziert.

3.2.3 Extraktion bei prozessrelevanter Americiumkonzentration

Für die Extraktion bei prozessrelevanter Americiumkonzentration wurden zunächst 187.5 µL der Americiumstammlösung eingedampft und der Rückstand in 200 µL 0.35 mol/L HNO_3 aufgenommen. Die Lösung wurde erneut eingedampft, mit der HNO_3 versetzt und erneut eingedampft. Auf das eingedampfte Americium wurden je 500 µL einer organischen Phase (0.2 mol/L TODGA in ISANE mit 5 vol.% 1-Octanol) und einer wässrigen Phase, bestehend aus 40 mmol/L PrOH-BPTD in 0.35 mol/L HNO_3 , gegeben.

Daraus resultiert eine Americiumkonzentration von 3 g/L ^{243}Am . Die Probe wurde bei 500 rpm für 1.5 Stunden bei 20°C geschüttelt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und 1:100000 Verdünnungen für die γ -Spektroskopie hergestellt.

3.3 TRLFS

3.3.1 Stammlösungen

Die für die TRLFS verwendeten Cm(III)-Stammlösungen (Zusammensetzung siehe Tabelle 4) bestanden aus $2.12 \cdot 10^{-5}$ mol/L bzw. $2.00 \cdot 10^{-5}$ mol/L $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$ in 0.1 mol/L HClO_4 .

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 und $1.07 \cdot 10^{-3}$ mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ in 0.1 mol/L HNO_3 .

Tabelle 4: Isotopenzusammensetzung und Aktivität der $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$ -Stammlösungen in 0.1 mol/L HClO_4 .

Isotop	Anteil [%]	Aktivität [MBq/mL]
^{234}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

3.3.2 TRLFS-Spektrometer

Das verwendete Laser Setup (siehe Abbildung 3.1) bestand aus einem Nd:YAG-Pumplaser (Surelite II laser, Continuum) und einem Farbstofflaser (NarrowScan D-R; Radiant Dyes Laser Accessories GmbH). Der Farbstofflaser mit dem Farbstoff Exalite 398 in Dioxan wurde von dem Nd:YAG Laser mit einer Frequenz von 10 Hz bei 355 nm gepumpt. Mit diesem Farbstofflaser ist eine Anregung im Wellenlängenbereich von 391 – 401 nm möglich. Cm(III) wurde bei 396.6 nm und Eu(III) bei 394 nm angeregt. Über eine Quarzglasfaser wurde das Fluoreszenzsignal an den Spektrographen (Shamrock 303i, ANDOR) weitergeleitet. An einem Gitter mit 1199 Linien/nm wurde das Signal spektral zerlegt und mit einer ICCD-Kamera (iStar Gen III, ANDOR) detektiert, die über einen Delaygenerator verfügt. Falls nicht anders angegeben, wurden die Spektren mit

einem Delay von 1 μs aufgenommen, um Streulicht und kurzlebige Fluoreszenzemissionen von organischen Molekülen zu diskriminieren.

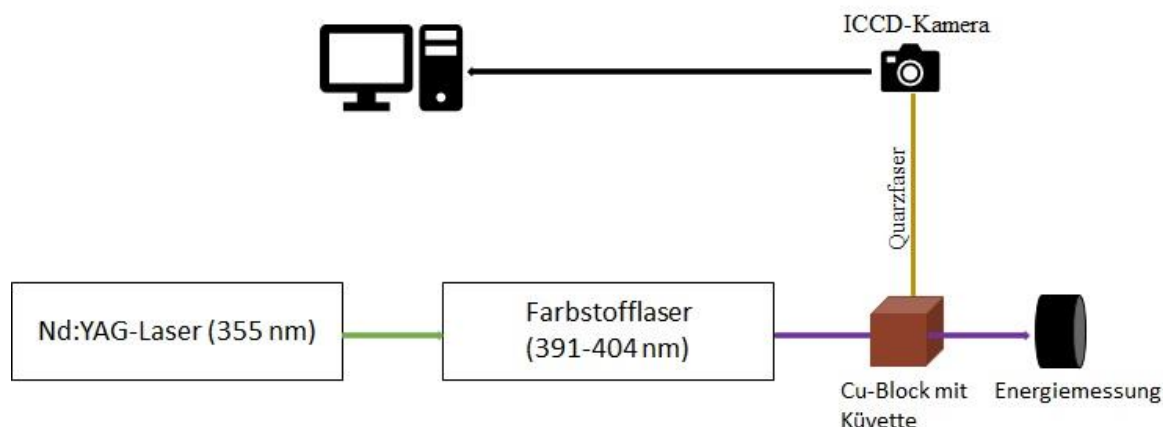


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des TRLFS-Spektrometers.

3.3.3 Herstellung der Curium- und Europiumproben für die TRLFS

Zur Herstellung der Cm(III)-Proben wurden, falls nicht anders angegeben, 4,7 μL bzw. 5,0 μL der Cm(III)-Stammlösungen verwendet und mit 995,3 μL bzw. 995 μL Solvents versetzt, um eine Cm(III)-Konzentration von $[\text{Cm(III)}] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ zu erhalten. Für die Eu(III)-Proben wurden 9,39 μL der Eu(III)-Stammlösung verwendet und mit 990,61 μL Solvents verdünnt, um eine Eu(III)-Konzentration $[\text{Eu(III)}] = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ zu erhalten.

Für die Titrationsexperimente wurden Ligandlösungen mit verschiedenen Konzentrationen hergestellt und schrittweise zu den Cm(III)- bzw. Eu(III)-Lösungen gegeben. Vor der Messung wurde die Zeit bestimmt, die das System benötigt, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Diese Zeit wurde bei jedem Titrationsschritt vor der Messung abgewartet.

Für die Bestimmung der thermodynamischen Daten wurde die Konzentration des Liganden so gewählt, dass alle Komplexspezies im Spektrum vorhanden waren. Die Küvetten wurden vor der Messung in einem Kupferblock auf Temperaturen von 20°C, 25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 65°C, 70°C und 80°C für 20 Minuten temperiert und nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts mittels TRLFS gemessen.

3.3.4 Vibronische Seitenbandenspektroskopie (VSBS)

Mit dem beschriebenen TRLFS-System kann ebenfalls vibronische Seitenbandenspektroskopie (VSBS) durchgeführt werden. Hierbei handelt es sich um die Untersuchung der bathochromen Flanke des elektronischen Übergangs (Zero-Phonon-Line, ZPL) im Bereich von 648 – 820 nm mit dem 1199 Linien/nm Gitter. Mit dem Gitter lassen sich jedoch nur 40 nm abrastern. Daher wurde der Bereich durch Verschieben der Gitter um jeweils 10 nm verschoben und das Seitenbandenspektrum anschließend aus den einzelnen Cm(III)-Emissionsspektren zusammengesetzt.

3.4 UV/Vis-Spektroskopie zur Bestimmung des pK_s -Wertes von PrOH-BPTD

Zunächst wurde eine PrOH-BPTD-Stammlösung mit $[\text{PrOH-BPTD}] = 0.25 \text{ mmol/L}$ in KCl-HCl-Pufferlösung (0.02 mol/L , $\text{pH} = 1$) hergestellt.

Die Bestimmung des pK_s -Wertes erfolgte mit einem UV/Vis-Spektrometer (Agilent Cary 5G UV-VIS-NIR Spektrophotometer). In einer Küvette wurden $1000 \mu\text{L}$ der PrOH-BPTD-Stammlösung mit $500 \mu\text{L}$ des KCl/HCl-Puffers verdünnt, um eine $[\text{PrOH-BPTD}] = 0.16 \text{ mmol/L}$ zu erhalten. Anschließend wurde mit NaOH bzw. HCl titriert und für die eingestellten pH-Werte ein Absorptionsspektrum gemessen.

3.5 pH Messungen

Alle pH Messungen wurden mit einem pH-Meter der Firma Thermo Scientific durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit drei Pufferlösungen $\text{pH} = 4.00$, 7.00 und 10.01 .

3.6 NMR-Spektroskopie

Alle NMR Proben wurden, falls nicht anders angegeben, an einem Bruker Avance III 400 MHz Spektrometer bei 300 K gemessen. Für die verschiedenen Kerne wurden die in Tabelle 5 angegebenen Resonanzfrequenzen verwendet.

Tabelle 5: Die zur Anregung verwendeten Resonanzfrequenzen der verschiedenen Kerne.

Kern	Resonanzfrequenz [MHz]
^1H	400.18
^{13}C	100.63
^{15}N	40.58

Die chemische Verschiebung wurde für ^1H und ^{13}C mit Tetramethylsilan (TMS, $\delta(\text{TMS}) = 0 \text{ ppm}$) kalibriert. Die gemittelten Signale wurden auf das Signal des verwendeten Lösungsmittels geeicht. Zur Messung der ^1H -Spektren wurde das standardisierte 90° -Pulsprogramm verwendet.

3.7 Herstellung der Ln(III)- und Am(III)-Komplexe für die NMR-Untersuchungen

Ln(III)-Komplexe

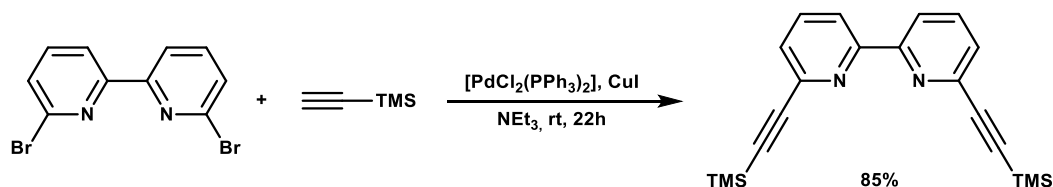
In einem 2 mL Schraubdeckelgläschen wurden 18 μmol PrOH-BPTD/30 μmol PPTMP in 600 μL deuteriertem Lösungsmittel gelöst. In einem weiteren 2 mL Schraubdeckelgläschen wurden 6 μmol Ln(III) gegeben und mit 600 μL deuteriertem Lösungsmittel verdünnt. Diese Lösung wurde anschließend in ein hochauflösendes NMR-Röhrchen überführt und mit der PrOH-BPTD-Lösung in 0.25 äq-Schritten titriert. Es wurden folgende Ln(III) verwendet: Lu(III), Nd(III), Yb(III), Sm(III) und La(III)

Am(III)-Komplexe

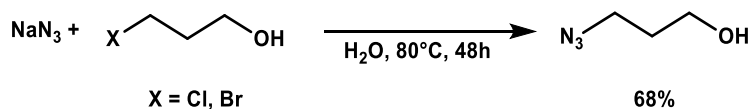
In einem 2 mL Schraubdeckelgläschen wurden 500 μL einer $^{243}\text{Am(III)}$ -Stammlösung langsam eingedampft. In einem weiteren Schraubdeckelgläschen wurden 4.1 μmol PPTMP in 600 μL Aceton- d_6 gelöst. Diese Lösung wurde zu dem eingedampften Am(OTf)_3 -Rest (8.2 μmol) gegeben und vorsichtig geschüttelt. Die Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen vom Typ J. Young überführt.

3.8 Synthese von PrOH-BPTD

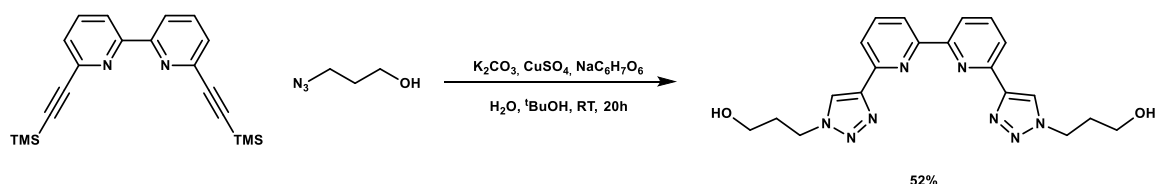
Im ersten Schritt wird 6,6'-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridin mittels einer Sonogashira-Reaktion nach Lang *et al.*^[127] aus 6,6'-Dibromo-2,2'-bipyridin und Trimethylsilylacetylen hergestellt.



Dann wird ein Azidderivat nach Macerata *et al.*^[8] aus dem Alkylbromid mit Natriumazid in einer nukleophilen Substitution synthetisiert.



Anschließend erfolgt über eine Kupfer-Klick-Reaktion nach Muller *et al.*^[128] die Synthese von PrOH-BPTD.



¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400.13 MHz, 300 K): $\delta[\text{ppm}] = 8.88$ (s, 2H), 8.54 (dd, 2H, $J_1 = 1.93$ Hz, $J_2 = 7.07$ Hz), 8.14 – 8.08 (m, 4H), 4.73 (t, 2H, $J = 5.10$ Hz), 4.56 (t, 4H, $J = 7.13$ Hz) 3.49 (q, 4H, $J = 5.10$ Hz), 2.09 (quint., 4H, $J = 6.11$ Hz)

¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 100.63 MHz, 300 K): $\delta[\text{ppm}] = 155$ (2C), 150 (2C), 147 (2C), 138 (2C), 124 (2C), 120 (2C), 119 (2C), 57.4 (2C), 46.9 (2C), 32.8 (2C)

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Selektive Extraktion von Am(III) mit PrOH-BPTD

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben wurde für eine effektive Trennung von Am(III) und Cm(III) der AmSel-Prozess entwickelt.^[7, 11] Hierbei wird Am(III) zusammen mit Cm(III) und den Ln(III) durch TODGA aus dem PUREX-Raffinat koextrahiert. Anschließend findet die selektive Rückextraktion von Am(III) mit SO₃-Ph-BTBP aus der beladenen organischen Phase statt.^[7]

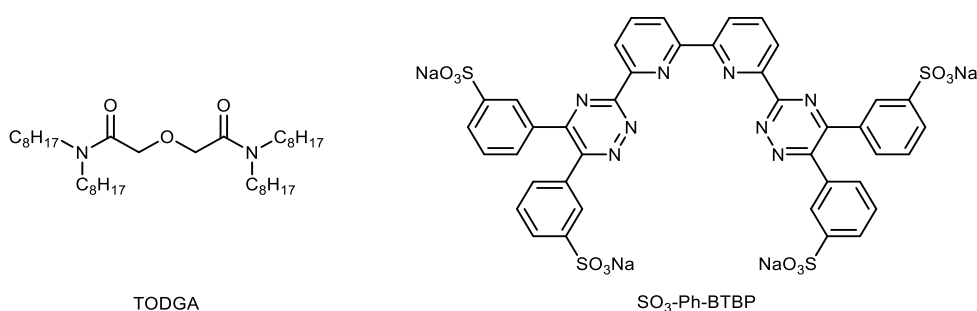


Abbildung 4.1: Strukturformeln von TODGA und SO₃-Ph-BTBP für den AmSel-Prozess.

Für das SO₃-Ph-BTBP/TODGA-System ergibt sich ein Trennfaktor von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} \approx 2.5 - 3$.^[7] Trotz dieser Effektivität besitzt dieser Prozess das Problem, dass das eingesetzte Extraktionsmittel nicht CHON-kompatibel ist. Daher wurde im Rahmen einer Masterarbeit mit PrOH-BPTD (siehe Abbildung 4.2) eine Alternative hierfür entwickelt.^[10] TRLFS Untersuchungen zu PrOH-BPTD zeigten für Cm(III) die Bildung eines 1:1- und 1:2-Komplexes, während für Eu(III) nur die Bildung des 1:2-Komplexes beobachtet wurde, mit Stabilitätskonstanten in 10⁻³ mol/L HClO₄ von $\log \beta_1 = 3.0 \pm 0.1$ und $\log \beta_2 = 6.7 \pm 0.2$ für Cm(III) und $\log \beta_2 = 6.2 \pm 0.4$ für Eu(III). In ersten Extraktionsstudien mit 0.1 mol/L TODGA in THP mit 5 vol.% 1-Octanol und 0.02 mol/L PrOH-BPTD in der wässrigen Phase zeigte sich im Bereich von 0.48 mol/L – 0.55 mol/L HNO₃ eine mögliche Cm(III)/Am(III)-Trennung. Eine effiziente Abtrennung von La(III) ist in diesem Bereich allerdings nicht möglich. Um die Verteilungsverhältnisse von La(III) und den leichten Ln(III) zu erhöhen, wurde die TODGA-Konzentration und die PrOH-BPTD-Konzentration verdoppelt. Daraus resultiert ein Bereich der Salpetersäurekonzentration von 0.33 mol/L – 0.39 mol/L, in dem eine effiziente

Cm(III)/Am(III)-Trennung ohne störende Ln(III) ermöglicht wird.^[11] Der Trennfaktor für das PrOH-BPTD/TODGA-System beträgt $SF_{Am(III)/Cm(III)} = 2.0 - 2.3$.^[11] Es bestehen jedoch im Hinblick auf eine Prozessentwicklung viele offene Fragen zur Extraktionschemie des Liganden, was die Motivation der nachfolgenden Untersuchungen darstellt.

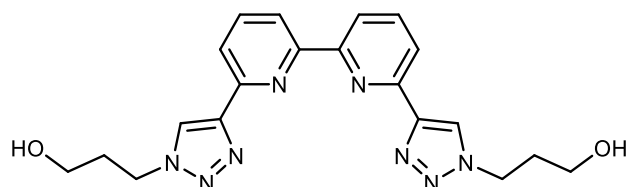


Abbildung 4.2: Strukturformel der CHON-kompatiblen Alternative PrOH-BPTD.

4.1.1 Extraktion in Abhängigkeit der HNO₃-Konzentration

Die Spaltlanthaniden stellen prozentual eine der größten Spaltfraktionen dar. Dabei werden die Lanthaniden Cer bis Dysprosium im Reaktor primär gebildet. Aus diesem Grund ist es nicht nur erforderlich Am(III) von Cm(III) zu trennen, sondern auch eine effektive Abtrennung der Ln(III) zu gewährleisten.^[14, 26] Daher wurden für das PrOH-BPTD/TODGA-System die Verteilungsverhältnisse ($D_{M(III)}$) von den Ln(III) zusammen mit Am(III) und Cm(III) in Abhängigkeit von der HNO₃-Konzentration untersucht. Für die ersten Untersuchungen zur Flüssig-Flüssig-Extraktion mit PrOH-BPTD wurde TPH als Lösungsmittel verwendet.^[11] Im Rahmen des europäischen Projekts PATRICIA sollte allerdings ISANE als Alternative zu dem zuvor genutzten Kerosin verwendet werden. Daher wurden neue Extraktionsdaten in dieser Arbeit mit ISANE bestimmt. Abbildung 4.3 zeigt die Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III), La(III) und den leichten Ln(III) (Ce – Eu) in Abhängigkeit der HNO₃-Konzentration unter Verwendung von ISANE. Mit zunehmender HNO₃-Konzentration steigen die Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III), La(III) und den leichten Ln(III) (Ce – Eu) an. Nitrationen werden für den Ladungsausgleich der gebildeten TODGA-Komplexe in der organische Phase benötigt, wodurch es zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des $[M(TODGA)_3](NO_3)_3$ -Komplexes und somit zu einer zunehmenden Extraktion der M(III)-Ionen kommt (siehe Gleichung (1)).^[36] Verteilungsverhältnisse $D_{M(III)} > 1$ bedeuten dabei, dass die Extraktion in die organische Phase erfolgt. Sind die Verteilungsverhältnisse dahingegen $D_{M(III)} < 1$ bedeutet dies eine Rückhaltung in der

wässrigen Phase. Bei niedrigen HNO_3 -Konzentrationen liegen die Verteilungsverhältnisse der Lanthaniden, inklusive La(III) , über den Verteilungsverhältnissen von Am(III) und Cm(III) , wobei alle Ln(III) in die organische Phase extrahiert werden ($D_{\text{M(III)}} > 1$).

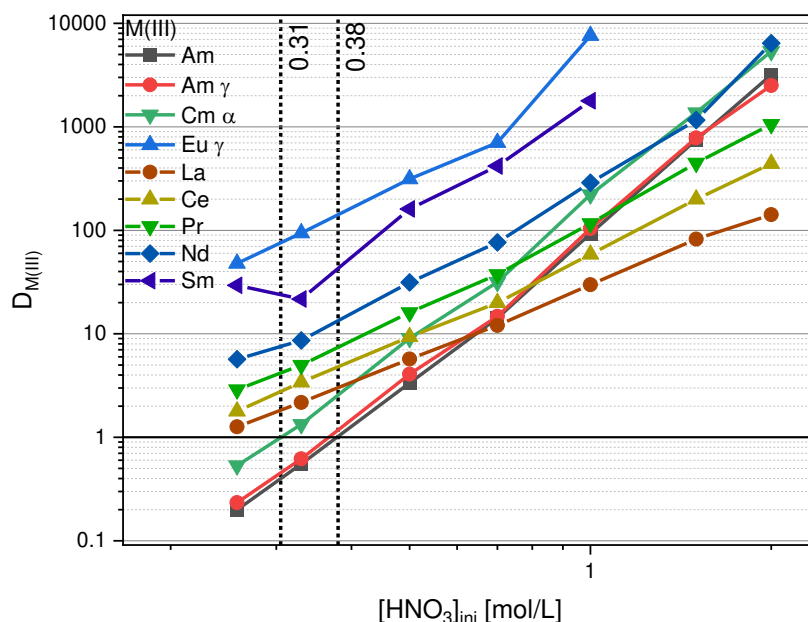


Abbildung 4.3: Verteilungsverhältnisse von Am(III) , Cm(III) , La(III) und den Ln(III) ($\text{Ce} - \text{Eu}$) in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in ISANE + 5 Vol.% 1-Octanol. Wässrige Phase: je 1 kBq/mL $^{241}\text{Am(III)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$, $^{154}\text{Eu(III)}$ + je 6 mg/mL der Ln(III) und 40 mmol/L PrOH-BPTD in verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen. $A/O = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Mit steigender HNO_3 -Konzentration liegen die Verteilungsverhältnisse einiger leichter Ln(III) -Ionen dagegen unterhalb der Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Cm(III) . Eine effektive Am(III)/Cm(III) -Trennung kann daher nur im Bereich $[\text{HNO}_3] = 0.31 - 0.38$ mol/L realisiert werden. Hierbei ist $D_{\text{Am(III)}} < 1$ und $D_{\text{Cm(III)}} > 1$. Bei $[\text{HNO}_3] = 0.33$ mol/L liegt der Trennfaktor von Am(III) und Cm(III) bei $\text{SF}_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.4$. Im Vergleich zu dem $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -System^[7] hat sich das Trennfenster zu niedrigeren HNO_3 -Konzentrationen verschoben. Eine Trennung von Am(III) von allen leichten Ln(III) -Ionen und Cm(III) ist jedoch ebenfalls gewährleistet. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 6 die Trennfaktoren $\text{SF}_{\text{M(III)/Am(III)}}$ für das PrOH-BPTD/TODGA-System sowie für das Referenzsystem $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ aufgeführt.

Die Trennung von Am(III) und Cm(III) liegt damit in einem vergleichbaren Bereich wie für $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$. La(III) und die Ln(III) werden mit deutlich kleineren Trennfaktoren

($SF_{Eu(III)/Am(III)} = 170$ in $[HNO_3] = 0.33$ mol/L) von Am(III) abgetrennt im Vergleich zu SO_3 -Ph-BTBP ($SF_{Eu(III)/Am(III)} = 600$ in $[HNO_3] = 0.5$ mol/L). Den niedrigsten Trennfaktor weist die Trennung von La(III)/Am(III) mit einem Trennfaktor $SF_{La(III)/Am(III)} = 3.9$ in $[HNO_3] = 0.33$ mol/L auf. Auch im SO_3 -Ph-BTBP/TODGA-System stellt diese Trennung die mit dem niedrigsten Trennfaktor ($SF_{La(III)/Am(III)} = 44$ in $[HNO_3] = 0.5$ mol/L) dar.^[7, 129] Insgesamt kann festgehalten werden, dass es trotz der etwas geringeren Trennfaktoren mit dem CHON-kompatiblen Liganden PrOH-BPTD möglich ist, eine effektive Trennung von Am(III) von Cm(III) und den leichten Ln(III) zu erreichen. Auch führt die Verwendung von ISANE anstelle von TPH zu keinem negativen Einfluss auf die Trennung der An(III) und Ln(III).

Tabelle 6: Übersicht über die Trennfaktoren $SF_{M(III)/Am(III)}$ für das PrOH-BPTD/TODGA-System ($[HNO_3] = 0.33$ mol/L) und das SO_3 -Ph-BTBP/TODGA-System ($[HNO_3] = 0.5$ mol/L).

	$SF_{M(III)/Am(III)}$		
	PrOH-BPTD		SO_3 -Ph-BTBP ^[7, 129]
Kerosin	ISANE	TPH ^[10]	
$[HNO_3]$	0.33 mol/L	0.3 mol/L	0.5 mol/L
Cm	2.4	1.8	2.4-3.6
Eu	170	111	600
La	3.9	5.5	44
Ce	6.2	8.1	-
Pr	9.0	11	-
Nd	16	17	-
Sm	39	28	-

Die schweren Ln(III) kommen nur in sehr geringen Mengen im PUREX-Raffinat vor. Um allerdings ein umfassendes Verständnis für die Extraktionseigenschaften von PrOH-BPTD mit den Ln(III) zu erhalten, wurden die schweren Ln(III) ebenfalls untersucht. In Abbildung 4.4 sind die Verteilungsverhältnisse von Y(III) und den schweren Ln(III) (Eu – Lu) gezeigt. Zunächst ist eine Zunahme der Verteilungsverhältnisse von Y(III) und den schweren Ln(III) (Eu – Lu) mit steigender HNO_3 -Konzentration zu erkennen. Ab $[HNO_3] = 0.5$ mol/L weichen die Verteilungsverhältnisse vom erwarteten linearen Trend

ab. Dabei ist ein leichtes Abknicken der $D_{M(III)}$ zu beobachten. Bei Lu(III) und Yb(III) beobachtet man sogar eine Verringerung der Verteilungsverhältnisse.

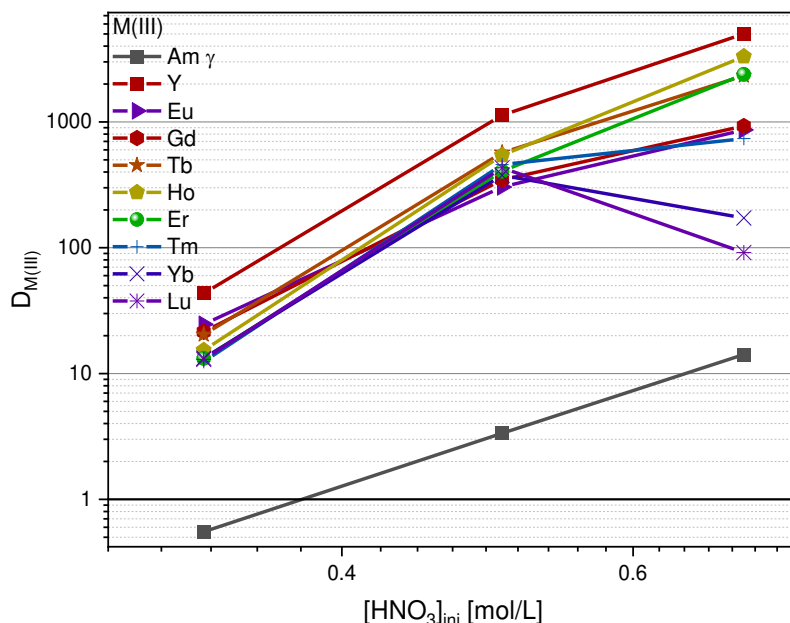


Abbildung 4.4: Verteilungsverhältnisse von Y(III) und den schweren Ln(III) (Eu – Lu) in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration. Organische Phase: 0,2 mol/L TODGA in ISANE + 5 Vol.% 1-Octanol. Wässrige Phase: je 1 kBq/mL $^{241}\text{Am(III)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$, $^{154}\text{Eu(III)}$ + je 6 mg/mL der Ln(III) und 40 mmol/L PrOH-BPTD in verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen. A/O = 1, T = 20 °C.

Dieses Verhalten wurde auch für $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ beobachtet.^[7, 129] Durch Komplexierungsstudien konnte belegt werden, dass bei hohen Salpetersäurekonzentrationen $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ die schweren Ln(III) koordiniert. Die Dekomplexierung ist jedoch kinetisch gehemmt und unterliegt einer längeren Reaktionskinetik, die in den Extraktionsexperimenten nicht berücksichtigt wurde. Die molekularen Hintergründe, wie sich die Säurekonzentration auf die Komplexstabilität auswirkt, ist weiterhin Gegenstand aktueller Arbeiten. Das in Abbildung 4.4 beobachtete Abknicken der Verteilungsverhältnisse ist möglicherweise auf vergleichbare Effekte zurückzuführen. Dennoch besitzen die schweren Ln(III) Verteilungsverhältnisse $D_{\text{Ln(III)}} > 1$, daher ist eine Trennung von Am(III) und den schweren Ln(III) auch bei höheren Salpetersäurekonzentrationen gegeben.

4.1.2 Extraktion in Abhängigkeit der PrOH-BPTD-Konzentration

Ein wichtiger Aspekt für die Prozessentwicklung ist zu klären, inwiefern sich die Ligandkonzentration in der wässrigen Phase auf die Verteilungsverhältnisse auswirkt. Abbildung 4.6 zeigt die Verteilungsverhältnisse in Abhängigkeit der PrOH-BPTD-Konzentration bei einer konstanten HNO_3 -Konzentration von 0.33 mol/L. Mit steigender PrOH-BPTD-Konzentration nehmen die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Cm(III) deutlich ab, was auf einer zunehmenden Komplexierung durch PrOH-BPTD in der wässrigen Phase beruht. Am(III) wird erst ab einer PrOH-BPTD-Konzentration von 0.03 mol/L in der wässrigen Phase zurückgehalten ($D_{\text{Am(III)}} < 1$), wodurch sich eine Mindestkonzentration von 0.03 mol/L PrOH-BPTD für die selektive Abtrennung von Am(III) ergibt. Höhere Ligandkonzentrationen begünstigen den Rückhalt von Am(III) in der wässrigen Phase, führen jedoch auch zur Verringerung der Verteilungsverhältnisse von Cm(III). Für die Trennung von Cm(III) und Am(III) werden Trennfaktoren von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.3 - 2.8$ erhalten. Diese Trennfaktoren liegen in guter Übereinstimmung mit denen für das $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -System.^[7] Die Verteilungsverhältnisse der leichten Ln(III) bleiben hingegen nahezu konstant.

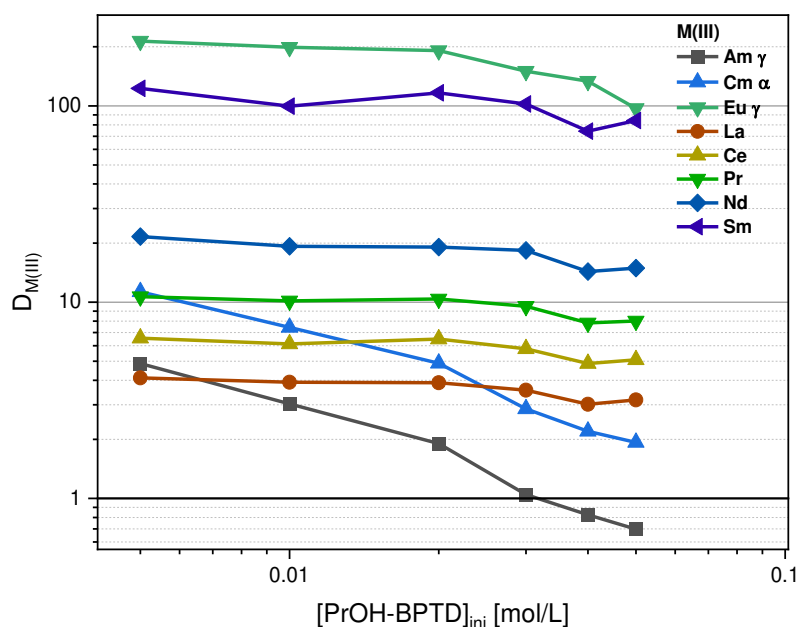


Abbildung 4.5: Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III), La(III) und den Ln(III) (Ce – Eu) in Abhängigkeit der PrOH-BPTD-Konzentration. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in ISANE + 5 vol.% 1-Octanol. Wässrige Phase: je 1 kBq/mL $^{241}\text{Am(III)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$, $^{154}\text{Eu(III)}$ + je 6 mg/mL der Ln(III) und verschiedener PrOH-BPTD-Konzentrationen, $[\text{HNO}_3] = 0.33 \text{ mol/L}$. A/O = 1, T = 20 °C.

Erst die schweren Ln(III) (siehe Abbildung 4.6) zeigen eine Veränderung in den Verteilungsverhältnissen bei steigender Ligandkonzentration. Dabei ist auffallend, dass mit abnehmendem Ionenradius der Einfluss der PrOH-BPTD-Konzentration zunimmt. Dies deutet auf eine zunehmende Komplexierung dieser Ln(III) durch PrOH-BPTD hin.

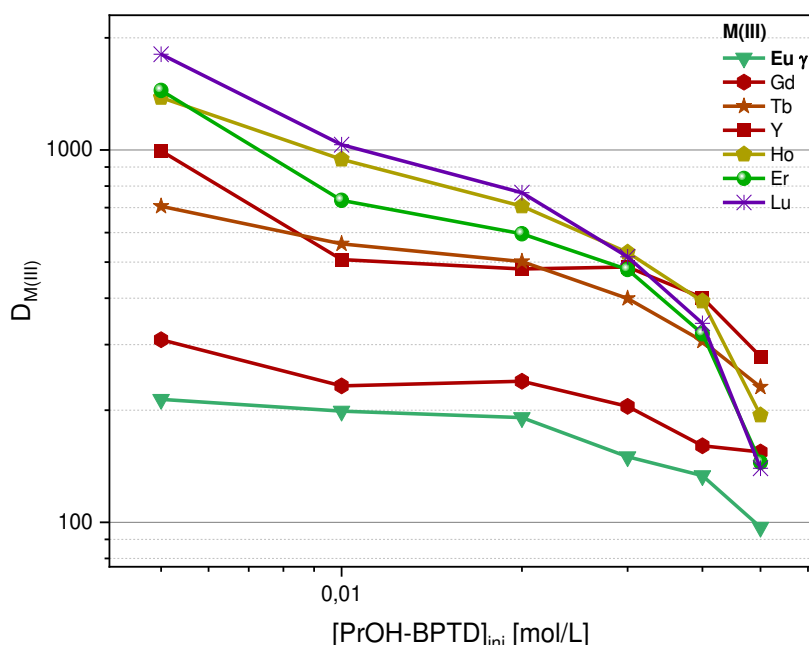
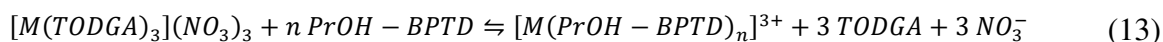


Abbildung 4.6: Verteilungsverhältnisse von den Ln(III) (Eu – Lu) (unten) in Abhängigkeit der PrOH-BPTD-Konzentration. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in ISANE + 5 vol.% 1-Octanol. Wässrige Phase: je 1 kBq/mL $^{241}\text{Am(III)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$, $^{154}\text{Eu(III)}$ + je 6 mg/mL der Ln(III) und verschiedener PrOH-BPTD-Konzentrationen, $[\text{HNO}_3] = 0.33 \text{ mol/L}$, A/O = 1, T = 20 °C.

Durch eine Steigungsanalyse kann die während der Extraktion vorliegende Stöchiometrie der Komplexe bestimmt werden. Hierfür wird die von der Gleichgewichtsreaktion in Gleichung (13) ausgehende Gleichgewichtskonstante K (Gleichung (14)) definiert.



$$K = \frac{[M(\text{PrOH} - \text{BPTD})_n]^{3+} + [\text{TODGA}]^3 + [\text{NO}_3^-]^{3+}}{[M(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3 + [\text{PrOH} - \text{BPTD}]^n} \quad (14)$$

Durch Logarithmieren und Umformen der Gleichung (14) wird Gleichung (15) erhalten.

$$\log(D_{M(\text{III})}) = -n \cdot \log([\text{PrOH} - \text{BPTD}]) + 3 \cdot \log([\text{TODGA}]) + 3 \cdot \log \text{NO}_3 - \log K \quad (15)$$

Aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der Verteilungsverhältnisse von Cm(III) und Am(III) gegen die PrOH-BPTD-Konzentration ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit

der Steigung $-n$. Aus dieser Steigung geht die Anzahl der koordinierenden PrOH-BPTD-Liganden hervor. Hier wird eine Steigung von $n = -0.9 \pm 0.06$ für Am(III) und $n = -0.8 \pm 0.06$ für Cm(III) erhalten. Dies spräche für die Bildung eines 1:1-Komplexes. Spektroskopische Untersuchungen mittels TRLFS belegen jedoch die Bildung von 1:2-Komplexen.^[11] Ähnliche Abweichungen in den Steigungen wurden auch für das SO₃-Ph-BTBP beobachtet. Der Grund für diese Diskrepanz ist noch nicht ausreichend geklärt, es wird jedoch die Bildung von heteroleptischen Komplexen diskutiert.^[7, 129]

4.1.3 Extraktionsverhalten des PrOH-BPTD/TODGA-Systems bei hoher Metallionenbeladung

Neben der Selektivität ist auch das Extraktionsverhalten der Liganden in Anwesenheit hoher Metallionenkonzentrationen bedeutend für eine erfolgreiche Umsetzung des AmSel-Prozesses. Deshalb wurden zunächst Untersuchungen zur Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse bei steigenden Nd(III)-Konzentrationen durchgeführt. Hierfür wurde die organische Phase (0.2 mol/L TODGA in ISANE + 5 vol.% 1-Octanol) mit Nd(III) im Konzentrationsbereich von $[Nd(III)] = 0.01 - 0.16$ mol/L beladen und mit ²⁴¹Am und ¹⁵²Eu gespikt. Die organische Phase wurde anschließend mit einer wässrigen PrOH-BPTD-Phase kontaktiert. Die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) in Abhängigkeit der Nd(III)-Konzentration sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

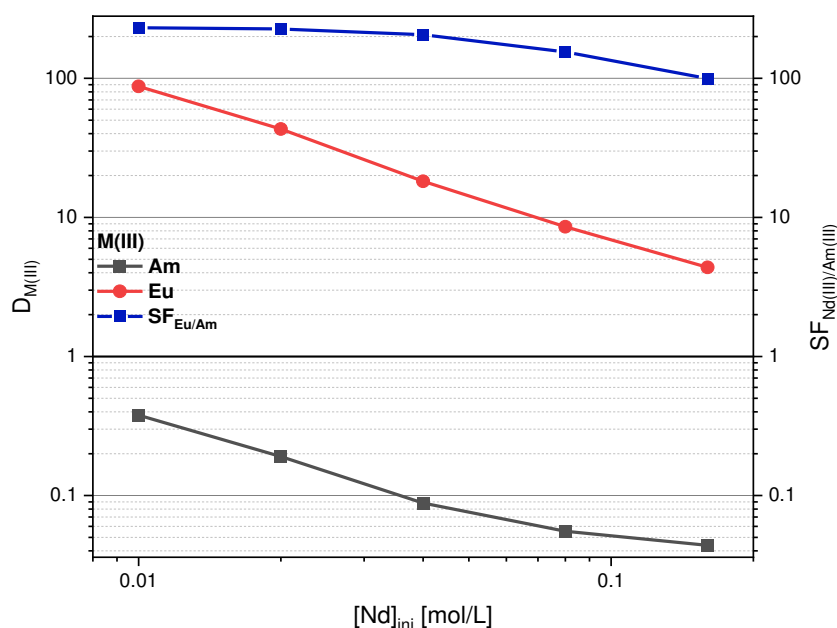


Abbildung 4.7: Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) in Abhängigkeit der Nd(III)-Konzentration. Organische Phase: 0,2 mol/L TODGA in ISANE + 5 vol.% 1-Octanol, je 1 kBq/mL ^{241}Am und ^{152}Eu und unterschiedliche Nd(III)-Konzentrationen. Wässrige Phase: 0,04 mol/L PrOH-BPTD. $[\text{HNO}_3] = 0,33$ mol/L, A/O = 1, $T = 20^\circ\text{C}$.

Mit steigender Nd(III)-Konzentration nehmen die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) ab. Daraus resultiert eine Abnahme des Trennfaktors $SF_{Eu(III)/Am(III)}$ von 231 ($[\text{Nd(III)}] = 0,01$) auf 99,7 ($[\text{Nd(III)}] = 0,16$). Die Abnahme der Verteilungsverhältnisse lässt sich durch das zugrundeliegende Komplexierungsmodell erklären. TODGA bildet in der organischen Phase $[\text{M}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexe, d. h. für die Komplexierung der Ln(III) werden drei Äquivalente TODGA benötigt. Somit nimmt die freie TODGA-Konzentration in der organischen Phase ab und die Verteilungsverhältnisse für Am(III) und Eu(III) sinken. Trotz Abnahme des Separationsfaktors weist PrOH-BPTD eine gute Selektivität für die An(III) auch bei höheren Nd(III)-Beladungen auf.

Da zusätzlich zu Am(III), Cm(III), Nd(III) und den bisher untersuchten Ln(III) noch weitere Elemente im PUREX-Raffinat vorhanden sind, wurde im nächsten Schritt das Extraktionsverhalten aus einer HAR-beladenen organischen Phase untersucht.

Die HAR-Lösung enthält die nicht radioaktiven Elemente des PUREX-Raffinats in 4 mol/L HNO_3 . In Abbildung 4.8 ist die Zusammensetzung der HAR-Lösung dargestellt.

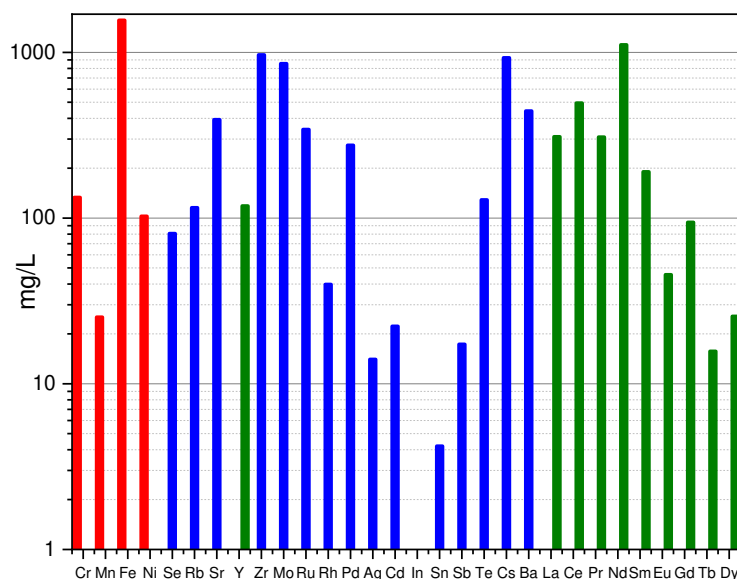


Abbildung 4.8: Zusammensetzung der HAR-Lösung in 4 mol/L HNO₃. In Blau sind die Spaltprodukte, in Grün die Spaltlanthaniden und in Rot die Korrosionsprodukte dargestellt.

Für die Extraktion wurden eine wässrige Phase, bestehend aus ²⁴¹Am, ¹⁵⁴Eu, ²⁴⁴Cm sowie HEDTA und Oxalsäure als Maskierungsmittel in der HAR-Lösung, und eine organische Phase, bestehend aus TODGA in ISANE +5 vol.% 1-Octanol, kontaktiert. Abbildung 4.9 zeigt die Extraktionslösungen vor und nach dem Schütteln der Probe. Vor der Extraktion ist deutlich die braune Farbe der HAR-Ausgangslösung in der wässrigen Phase zu erkennen. Nach der Extraktion hat sich die wässrige Phase gelbliche verfärbt, während die organische Phase eine pinke Färbung aufweist. Die pinke Farbe wird durch extrahiertes Nd(III) hervorgerufen.^[72] Zudem ist zu erkennen, dass sich weder eine dritte Phase noch ein Niederschlag gebildet hat.

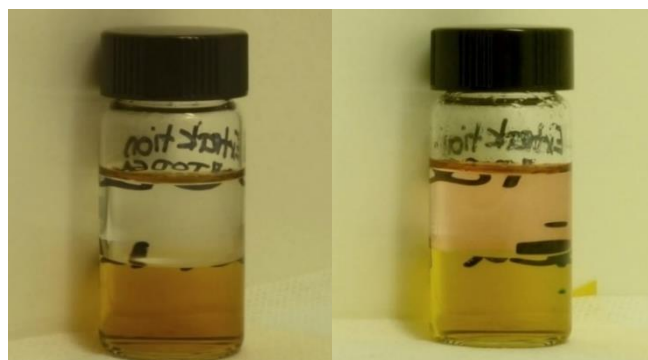


Abbildung 4.9: Links: Extraktionslösungen vor der Extraktion. **Rechts:** Extraktionslösungen nach dem Schütteln bei 500 rpm. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in ISANE + 5 vol.% 1-Octanol. Wässrige Phase: je 1 kBq/mL ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu und 0.5 kBq/mL ²⁴⁴Cm, 0.02 mol/L HEDTA und 0.2 mol/L Oxalsäure in der HAR-Lösung in 4 mol/L HNO₃. A/O = 1, T = 20 °C.

Anschließend wurde ein Scrubbing der organischen Phase mit 0.5 mol/L HNO_3 durchgeführt, um die durch TODGA extrahierte HNO_3 aus der organischen Phase zu waschen. In Abbildung 4.10 ist die Probe vor und nach dem ersten Scrubbing-Schritt gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die organische Phase nach dem Schütteln weiterhin die pinke Färbung aufweist. Dementsprechend folgt daraus, dass sich Nd(III) weiterhin in der organischen Phase befindet. Die wässrige Phase ist als klare und farblose Lösung zu erkennen. Darüber hinaus ist hier ebenfalls keine dritte Phase oder ein Niederschlag zu beobachten. Das Scrubbing wurde daraufhin wiederholt, wobei die pinke Färbung der organischen Phase erhalten blieb.



Abbildung 4.10: **Links:** Probe vor dem ersten Scrubbing-Schritt. **Mitte:** Probe nach dem ersten Scrubbing-Schritt mit 0.5 mol/L HNO_3 . **Rechts:** Probe nach dem zweiten Scrubbing-Schritt mit 0.5 mol/L HNO_3 . Organische Phase: aus der zuvor durchgeführten Extraktion. Wässrige Phase: 0.5 mol/L HNO_3 . A/O = 1, T = 20 °C.

Die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) wurden nach jedem Scrubbing-Schritt mittels γ -Counter bestimmt und in Abbildung 4.11 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine leichte Abnahme der Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) vom ersten zum zweiten Scrubbing-Schritt stattfindet. Dies ist darauf zurück zu führen, dass geringe Anteile an Am(III) und Eu(III) beim Scrubbing mit 0.5 mol/L HNO_3 in die wässrige Phase übergehen. Allerdings sind sowohl für Am(III) als auch Eu(III) die Verteilungsverhältnisse deutlich oberhalb von $D_{\text{M(III)}} > 1$, was bedeutet, dass sich sowohl Am(III) als auch Eu(III) vorwiegend in der organischen Phase befinden.

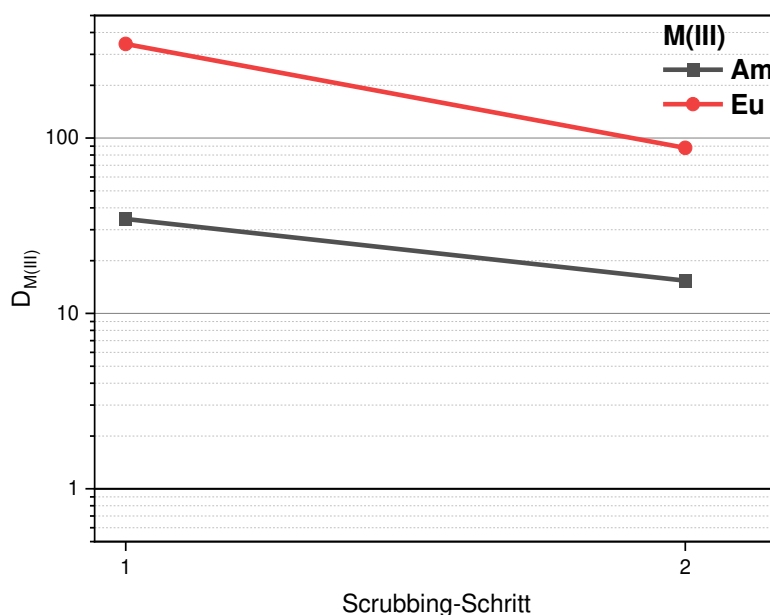


Abbildung 4.11: Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) nach dem ersten und zweiten Scrubbing-Schritt. Organische Phase: aus der HAR-Extraktion. Wässrige Phase: für die Scrubbing-Schritte verwendete 0.5 mol/L HNO_3 , A/O = 1, T = 20 °C.

Anschließend erfolgte die Rückextraktion des Am(III) mit PrOH-BPTD aus der HAR-beladenen organischen Phase in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration. In Abbildung 4.12 sind die Extraktionslösungen vor und nach der Extraktion gezeigt. Dabei wurden $[\text{HNO}_3] = 0.25, 0.35, 0.4, 0.5$ mol/L gewählt. Hier ist sowohl vor als auch nach der Extraktion zu erkennen, dass die wässrige Phase eine gelbliche Farbe aufweist. Dies ist auf PrOH-BPTD zurückzuführen, das eine leicht gelbliche Färbung besitzt. Die pinke Farbe der organischen Phase bleibt ebenfalls vor und nach der Extraktion erhalten. Dies deutet daraufhin, dass Nd(III) überwiegend in der organischen Phase verbleibt.

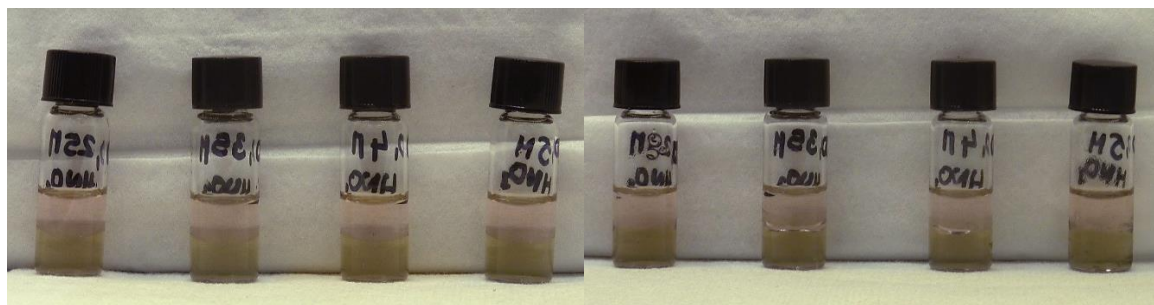


Abbildung 4.12: Proben vor der Rückextraktion (links) und nach der Rückextraktion (rechts) von ^{241}Am . Organische Phase: aus dem zweiten Scrubbing-Schritt. Wässrige Phase: 0.04 mol/L PrOH-BPTD in verschieden konzentrierten HNO_3 -Lösungen. A/O = 1, T = 20 °C.

Die Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III) und Eu(III) nach der Rückextraktion aus der HAR-beladenen organischen Phase sind im Vergleich zu den Verteilungsverhältnissen der Extraktion (siehe Kapitel 4.1.1) in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III) und Eu(III) nehmen mit steigender HNO_3 -Konzentration zu, da durch die steigende Nitratkonzentration das Gleichgewicht zugunsten der $[\text{M}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexe in der organischen Phase verschoben wird. Zudem liegen die Verteilungsverhältnisse aus der Rückextraktion unterhalb der Verteilungsverhältnisse aus der Extraktion bei unterschiedlichen HNO_3 -Konzentrationen.

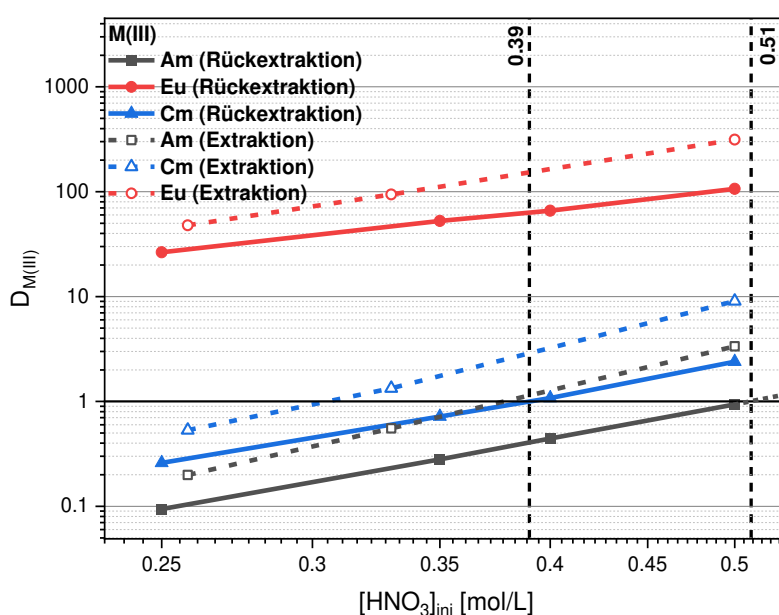


Abbildung 4.13: Verteilungsverhältnisse von ^{241}Am , ^{244}Cm und ^{154}Eu aus der Rückextraktion der HAR-beladenen organischen Phase (volle Symbole) im Vergleich zu den Verteilungsverhältnissen von ^{241}Am , ^{244}Cm und ^{154}Eu aus den Extraktionsversuchen in Kapitel 4.1.1 (hohle Symbole). $\text{A/O} = 1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Die Abnahme der Verteilungsverhältnisse wird durch die hohen Ln(III)-Konzentrationen in der organischen Phase (siehe Tabelle 7) und der damit verbundenen Abnahme der freien TODGA Konzentration verursacht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die für die Nd(III)-Beladung erhalten wurden. Durch die kleineren Verteilungsverhältnisse kommt es zu einer Verschiebung des Bereichs in dem die selektive Abtrennung von Am(III) möglich ist. Dieser liegt nun in einem Bereich zwischen $0,39 - 0,51 \text{ mol/L HNO}_3$. Für die Trennung von Am(III) und Eu(III) wird hier ein Trennfaktor von $\text{SF}_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 114$ bei $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol/L}$ bestimmt. Im Vergleich dazu

wurde für diese Trennung in Kapitel 4.1.1 ein Trennfaktor von $SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 170$ erhalten. Die Trennung von Am(III) und Cm(III) unter diesen Bedingungen erfolgt mit einem Trennfaktor von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} \approx 2$, der damit nur geringfügig kleiner ist als der Trennfaktor in Kapitel 4.1.1 ($SF_{\text{Cm/Am(III)}} = 2.4$ bei $[\text{HNO}_3] = 0.33 \text{ mol/L}$). Damit besteht auch bei hohen Metallionenkonzentrationen eine sehr gute Selektivität für Am(III) durch PrOH-BPTD.

Tabelle 7: Konzentration einiger ausgewählter Ln(III) in der organischen Phase bei der Rückextraktion mit PrOH-BPTD.

Ln(III)	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
[Ln(III)] [mmol/L]	3.4	2.1	7.4	1.2	0.29	0.57	0.094	0.15

4.1.4 Extraktionsverhalten von PrOH-BPTD bei prozessrelevanten Americiumkonzentrationen

Aufbauend auf den vorherigen Ergebnissen wurde das Extraktionsverhalten bei sehr hohen ^{243}Am -Konzentrationen untersucht. Dabei wurde die Extraktion mit PrOH-BPTD in 0.35 mol/L HNO_3 in Anwesenheit von 3 g/L ^{243}Am durchgeführt. Abbildung 4.14 zeigt die Probe vor und nach der Extraktion.



Abbildung 4.14: Proben vor (links) und nach (rechts) der Extraktion. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in ISANE mit 5 vol.% 1-Octanol. Wässrige Phase: 0.04 mol/L PrOH-BPTD, $[\text{HNO}_3] = 0.35 \text{ mol/L}$ und 3 g/L ^{243}Am . A/O = 1, T = 20 °C.

Für Am(III) ist eine pinke Farbe in Lösung charakteristisch, weshalb der Verbleib des Americiums sehr gut nachverfolgt werden kann.^[80] Demnach ist erkennbar, dass sich das

$^{243}\text{Am}(\text{III})$ sowohl vor als auch nach der Extraktion in der wässrigen Phase befindet. Während der Extraktion wurde keine dritte Phase oder ein Feststoff gebildet.

Zur Bestimmung des Am(III)-Verteilungsverhältnisses wurde eine 1:100000-Verdünnung hergestellt und die Am(III)-Konzentration mittels ICP-MS bestimmt. Abbildung 4.15 zeigt das Verteilungsverhältnis bei hoher Am(III)-Beladung im Vergleich zu den Verteilungsverhältnissen, die bei Extraktionen mit gespikten Am(III)-Konzentrationen erhalten wurden.

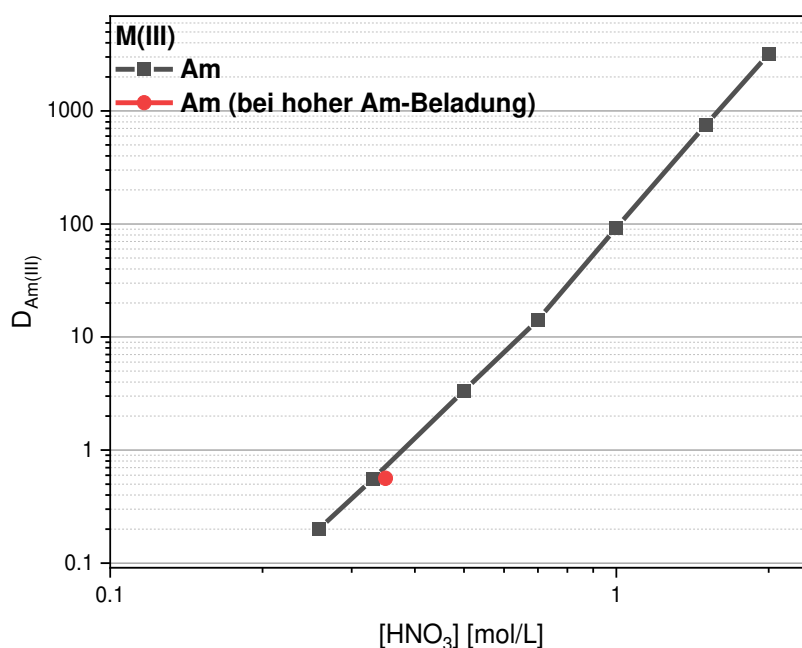


Abbildung 4.15: Schwarz: Verteilungsverhältnisse von Am(III) aus der Extraktion von gespikten Am(III)-Lösung. Wässrige Phase: 0.04 mol/L PrOH-BPTD, 1 kBq/mL ^{241}Am und verschiedene $[\text{HNO}_3]$. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in ISANE + 5 Vol.% 1-Octanol. **Rot:** Verteilungsverhältnis von Am(III) aus der Extraktion mit 3 g/L Am(III). Wässrige Phase: 0.04 mol/L PrOH-BPTD, $[\text{HNO}_3] = 0.35$ mol/L und 3 g/L $^{243}\text{Am}(\text{III})$. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in ISANE + 5 Vol.% 1-Octanol. A/O = 1, T = 20 °C.

Das Verteilungsverhältnis für Am(III) bei hoher Beladung liegt bei $D_{\text{Am(III)}} = 0.56$ und stimmt damit sehr gut mit den Ergebnissen bei niedriger Am-Konzentration überein. Eine Extraktion von Am(III) bei hohen Am(III)-Konzentrationen stellt demnach für PrOH-BPTD kein Problem dar, was PrOH-BPTD als CHON-kompatiblen Extraktionsliganden für den AmSel-Prozess qualifiziert.

4.2 Bestimmung des pK_s -Wertes von PrOH-BPTD

Die Komplexierung von Ln(III) und An(III) wird durch eine Protonierung der komplexierenden Einheit des Liganden beeinträchtigt. Dabei ist ein Zusammenhang zwischen der Protonenkonzentration und den Stabilitätskonstanten zu erkennen. Mit steigender Protonenkonzentration werden tendenziell kleinere Stabilitätskonstanten erhalten, da durch die zunehmende Protonierung der komplexierenden Einheit weniger Ligand für die Komplexierung zur Verfügung steht. Um die freie Ligandkonzentration zu berechnen ist die Kenntnis des pK_s -Wertes wichtig. Daher wurde der pK_s -Wert von PrOH-BPTD mittels Absorptionsspektroskopie ermittelt. Die Absorptionsspektren von PrOH-BPTD in Abhängigkeit des pH-Wertes sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

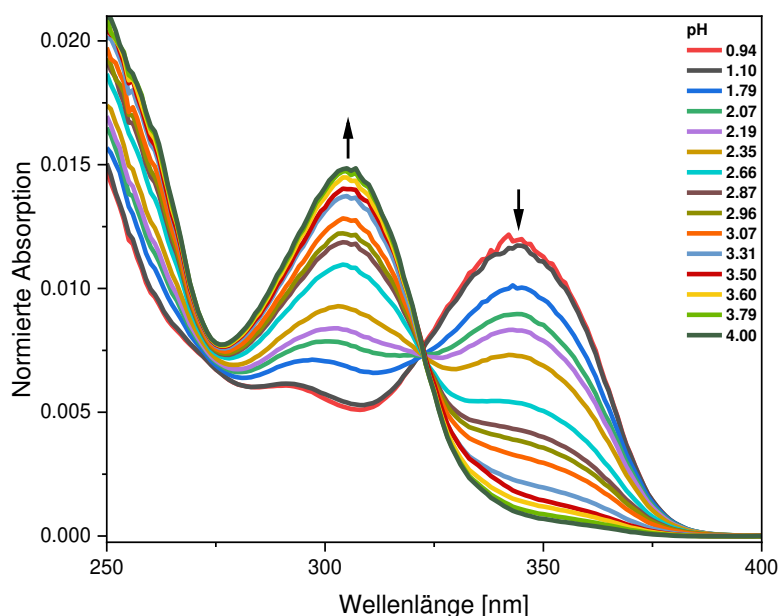


Abbildung 4.16: Normierte UV-Vis-Spektren von PrOH-BPTD in Abhängigkeit des pH-Wertes. $[\text{PrOH-BPTD}] = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ in einem KCl/HCl-Puffer.

Mit steigendem pH-Wert ist eine Abnahme der protonierten Spezies ($\lambda_{\text{max}} = 344.3 \text{ nm}$) bei gleichzeitiger Zunahme der deprotonierten Spezies ($\lambda_{\text{max}} = 305.4 \text{ nm}$) zu erkennen. Zur Bestimmung der Speziesanteile wurde eine Peakentfaltung durchgeführt. Abbildung 4.17 zeigt die dafür verwendeten Einzelkomponentenspektren. Eine exemplarische Entfaltung am Beispiel von $\text{pH} = 3.31$ ist ebenfalls dargestellt.

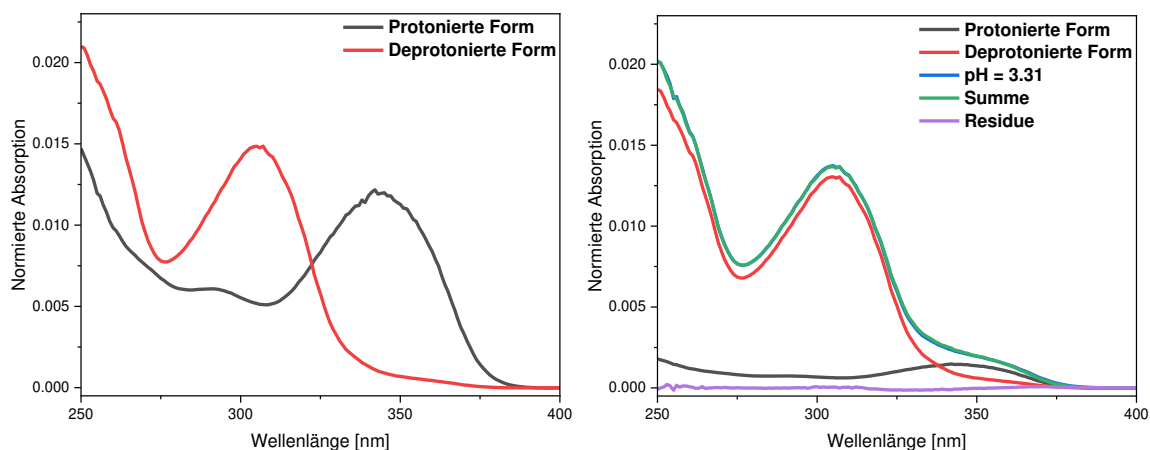


Abbildung 4.17: Links: Normierte Einzelkomponentenspektren der protonierten und deprotonierten Form von PrOH-BPTD. $[\text{PrOH-BPTD}] = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ in einem KCl/HCl-Puffer. **Rechts:** Beispielhafte Entfaltung des Absorptionsspektrums von PrOH-BPTD bei $\text{pH} = 3.31$. $[\text{PrOH-BPTD}] = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ in einem KCl/HCl-Puffer.

Gleichung (16) stellt die zugrunde liegende Reaktionsgleichung dar.



Aus der Reaktionsgleichung ergibt sich das in Gleichung (17) dargestellte Massenwirkungsgesetz.

$$K = \frac{[\text{HBPTD}]}{[\text{BPTD}] \cdot [\text{H}^+]} \quad (17)$$

Durch Logarithmieren und Umstellen wird die folgende Gleichung (18) erhalten.

$$\log\left(\frac{[\text{HBTPD}]}{[\text{BPTD}]}\right) = \log K + \log(\text{H}^+) \quad (18)$$

Bei Auftragung von $\log([\text{HBTPD}]/[\text{BPTD}])$ gegen den pH-Wert kann aus der linearen Regression die Anzahl der verbrauchten H^+ -Ionen bestimmt werden. Abbildung 4.18 zeigt die Steigungsanalyse mit der Steigung der linearen Regression von $m = -1.17$. Dies verdeutlicht, dass es sich bei der protonierten Spezies von PrOH-BPTD um eine einfach protonierte Spezies handelt.

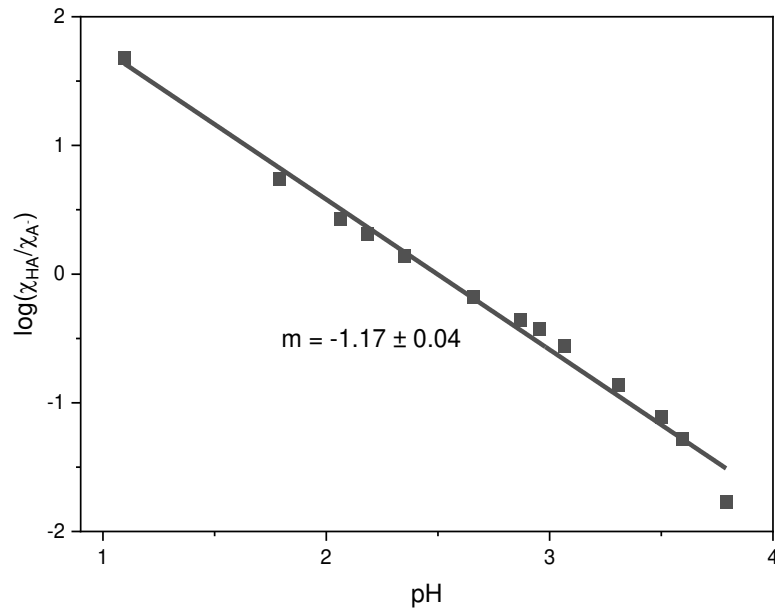


Abbildung 4.18: Logarithmische Auftragung von χ_{HA}/χ_{A^-} in Abhängigkeit des pH-Wertes. $[\text{PrOH-BPTD}] = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ in einem KCl/HCl-Puffer.

Die aus der Peakentfaltung erhaltene Speziation ist in Abbildung 4.19 gezeigt. Der pK_s -Wert kann nun graphisch aus dem Speziationsdiagramm bestimmt werden. Nach Gleichung (19) entspricht der pK_s -Wert dem pH-Wert an dem die protonierte und deprotonierte Form zu je 50% vorliegen.

$$pH = pK_s + \log\left(\frac{[L^-]}{[LH]}\right) \quad (19)$$

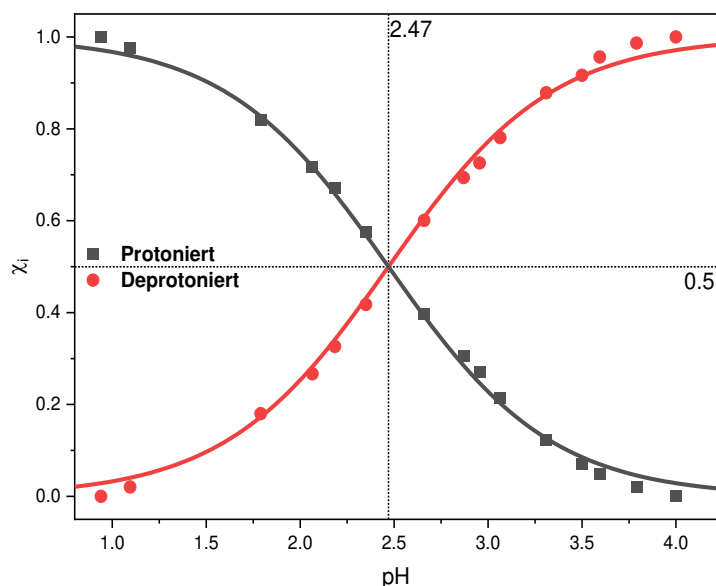


Abbildung 4.19: Speziation von PrOH-BPTD in Abhängigkeit des pH-Wertes. $[\text{PrOH-BPTD}] = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ in einem KCl/HCl-Puffer. Die Punkte stellen die experimentell ermittelten Daten dar, die Linien die berechneten Kurven.

Für das System wurde ein pK_s -Wert von 2.47 ± 0.1 bestimmt. Der pK_s -Wert für PrOH-BPTD liegt in derselben Größenordnung wie der pK_s -Wert für $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$, der einen pK_s -Wert von 2.2 ± 0.2 besitzt.^[129]

4.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Ln(III) mit PrOH-BPTD

Die Ergebnisse der Extraktionsuntersuchungen zeigen, dass sich die leichten und schweren Ln(III)-Ionen in ihrem Extraktionsverhalten unterscheiden. Um diesen Effekt besser zu verstehen, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Ln(III)-Ionen (Lu, Yb, Nd, Sm und La) mit PrOH-BPTD in 0.25 mol/L DNO_3 durchgeführt. Die Spektren sind im Bereich von 0.5 – 9.5 ppm in Abbildung 4.20 gezeigt. Es fällt auf, dass bereits bei einem M:L-Verhältnis von 1:0.5 mehrere Signale mit unterschiedlichen Intensitäten zu beobachten sind. Die intensiveren Signale sind in ihrer chemischen Verschiebung nahezu identisch mit denen des freien Liganden. Die weniger intensiven Signale weisen eine größere Verschiebung zum freien Liganden auf und können

einer Komplexspezies zugeordnet werden. Diese sind vor allem im aliphatischen Bereich (4.8 – 1.5 ppm) bei 4.1 ppm, 3.0 ppm und 1.7 ppm zu erkennen.

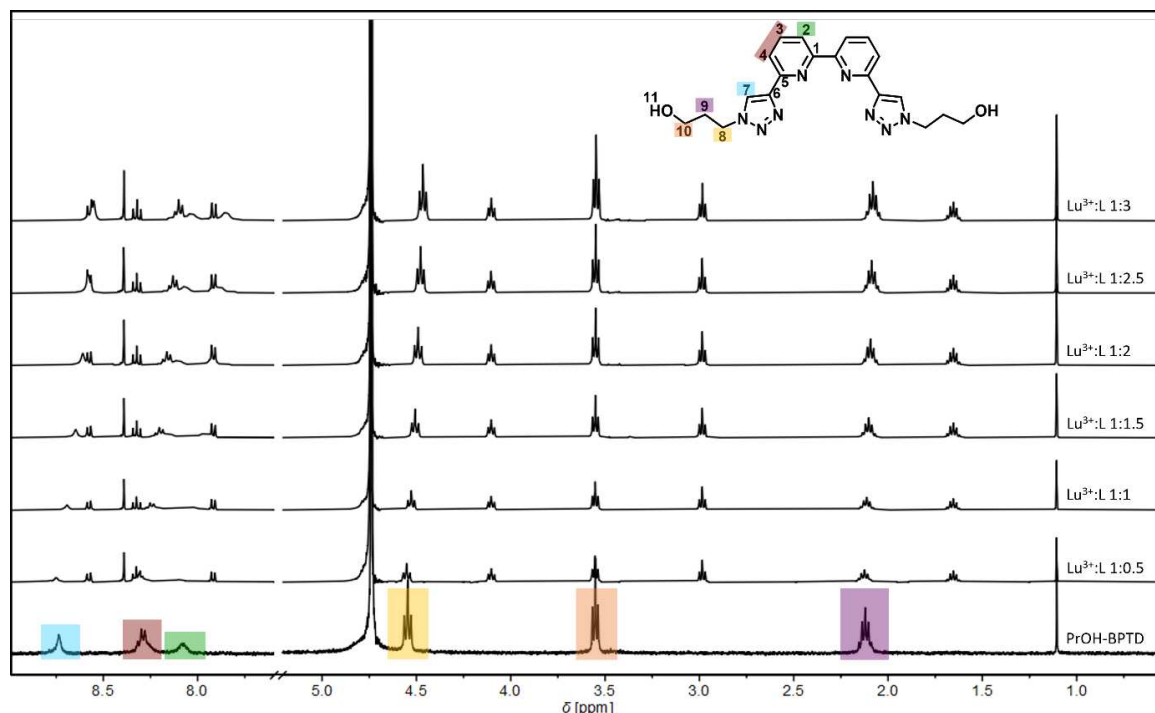


Abbildung 4.20: ¹H-NMR-Spektren (400.18 MHz, 300 K) von ProH-BPTD und Lu(III) in 0.25 mol/L DNO₃ bei verschiedenen M:L-Verhältnissen.

Die Komplexstöchiometrie lässt sich allerdings nicht eindeutig bestimmen. Aus diesem Grund wurde in einer weiteren Studie die Titration umgekehrt durchgeführt, d. h. die Lu(III)-Konzentration wurde schrittweise erhöht. Die dazugehörigen NMR-Spektren sind im Anhang (Abbildung A 1) gezeigt. Auch hier ist die Bildung einer Komplexspezies beobachtbar, jedoch ist die Komplexstöchiometrie mit dieser Methode ebenfalls nicht auflösbar. Da bei 0.25 mol/ DNO₃ der Ligand nahezu vollständig protoniert vorliegt, kommt es zu einer Abnahme der Stabilitätskonstanten, was in geringeren Speziesanteilen resultiert.

Um die Komplexanteile zu erhöhen, wurden die Untersuchungen in MeOD mit 20 vol.% 1 mol/L DNO₃ durchgeführt. Für Lu(III) ist der Verlauf der Spektren im aromatischen Bereich (9.00 – 8.00 ppm) in Abbildung 4.21 dargestellt. Ab einem M:L-Verhältnis von 1:0.5 sind bereits mehrere Signale, die eine unterschiedlich starke Verschiebung zum freien Liganden aufweisen, zu sehen. Diese können demnach zwei unterschiedlichen Komplexspezies zugeordnet werden. Während die Signale mit der geringeren

Verschiebung ab einem M:L-Verhältnis von 1:2 nicht mehr zu sehen sind, nehmen die Signale mit der größeren Verschiebung im Verlauf der Titration in ihrer Intensität zu. Ab einem M:L-Verhältnis von 1:2 sind dann auch die Signale des freien PrOH-BPTD in den NMR-Spektren zu erkennen. Auf Grundlage dieser Beobachtungen wurden die Signale mit der geringeren Verschiebung dem 1:1-Komplex (rot) und die mit der größeren Verschiebung dem 1:2-Komplex (grün) zugeordnet.

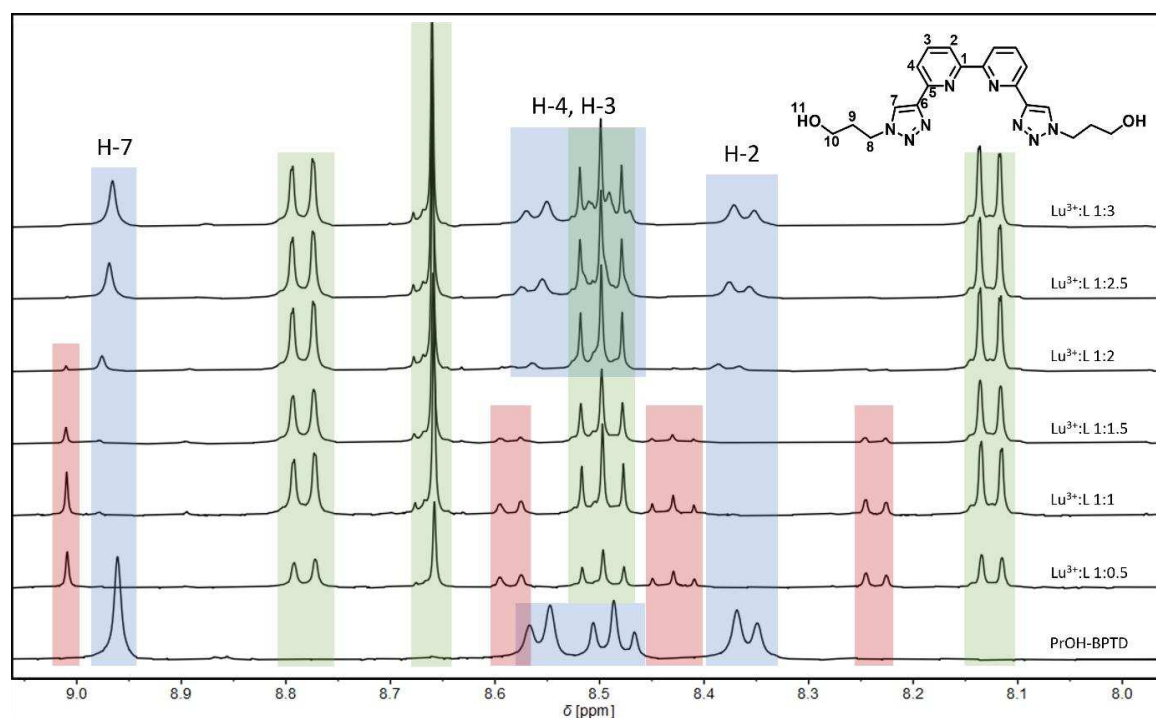


Abbildung 4.21: ^1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300 K) von PrOH-BPTD und $\text{Lu}(\text{III})$ in MeOD mit 20 vol. % 1 mol/L DNO_3 bei verschiedenen M:L-Verhältnissen im Bereich von 9.00 – 8.00 ppm. Blau: Signale des freien PrOH-BPTD, Rot: Signale des 1:1-Komplexes, Grün: Signale des 1:2-Komplexes.

Für $\text{Yb}(\text{III})$ und $\text{Sm}(\text{III})$ wurden ähnliche Ergebnisse beobachtet. Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 4.22 für $\text{Yb}(\text{III})$ nur der aromatische Bereich und für $\text{Sm}(\text{III})$ nur der aliphatische Bereich gezeigt. Wie auch schon für $\text{Lu}(\text{III})$ sind für $\text{Yb}(\text{III})$ und $\text{Sm}(\text{III})$ ab einem M:L-Verhältnis von 1:0.5 verschiedene Signale zu erkennen, die sich in ihrer Intensität und Verschiebung von denen des freien PrOH-BPTD unterscheiden. Die in der Abbildung rot unterlegten Signale nehmen mit steigender Ligandenkonzentration in ihrer Intensität ab und sind für $\text{Yb}(\text{III})$ ab einem M:L-Verhältnis von 1:2 nicht mehr in den Spektren vorhanden. Im Fall von $\text{Sm}(\text{III})$ sind diese Signale bis zu einem M:L-Verhältnis von 1:3 sichtbar. Für die grün unterlegten Signale ist für $\text{Yb}(\text{III})$ und $\text{Sm}(\text{III})$ eine leichte

Zunahme der Intensität zu erkennen. Die Signale des freien ProOH-BPTD sind für Yb(III) und Sm(III) während der gesamten Titration zu erkennen, wobei diese bei Sm(III) deutlich intensiver sind. Im Vergleich zu Lu(III) ist die Komplexbildung von Yb(III) und Sm(III) mit ProOH-BPTD deutlich geringer.

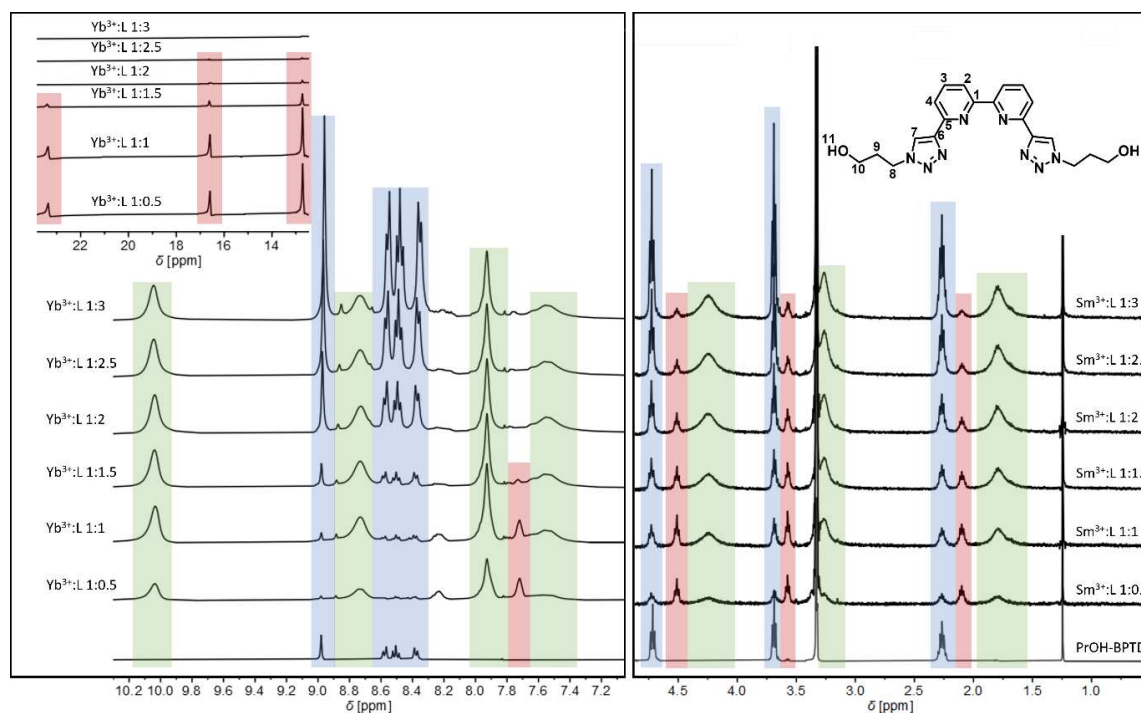


Abbildung 4.22: Links: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300 K) von Yb(III) in MeOD mit 20 vol.% 1 mol/L DNO_3 bei verschiedenen ProOH-BPTD-Konzentrationen. **Rechts:** Aliphatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300 K) von Sm(III) in MeOD mit 20 vol.% 1 mol/L DNO_3 bei verschiedenen ProOH-BPTD-Konzentrationen. Blau: Signale des freien ProOH-BPTD, Rot: Signale des 1:1-Komplexes, Grün: Signale des 1:2-Komplexes.

In Abbildung 4.23 sind die Spektren für Nd(III) und La(III) im aliphatischen Bereich gezeigt. Im Vergleich zu den vorherigen Spektren lässt sich jedoch keine saubere Aufspaltung der blau unterlegten Signale in ein Triplett erkennen. Dies kann durch Austauschreaktionen zustande kommen und schließt die Bildung des 1:1-Komplexes nicht aus. Die grünunterlegten Signale werden aufgrund ihrer Verschiebung auch hier dem 1:2-Komplex zugeordnet. Ein Vergleich der Intensitäten dieser Signale für Nd(III) und La(III) zeigt, dass Nd(III) durch ProOH-BPTD stärker komplexiert wird als La(III).

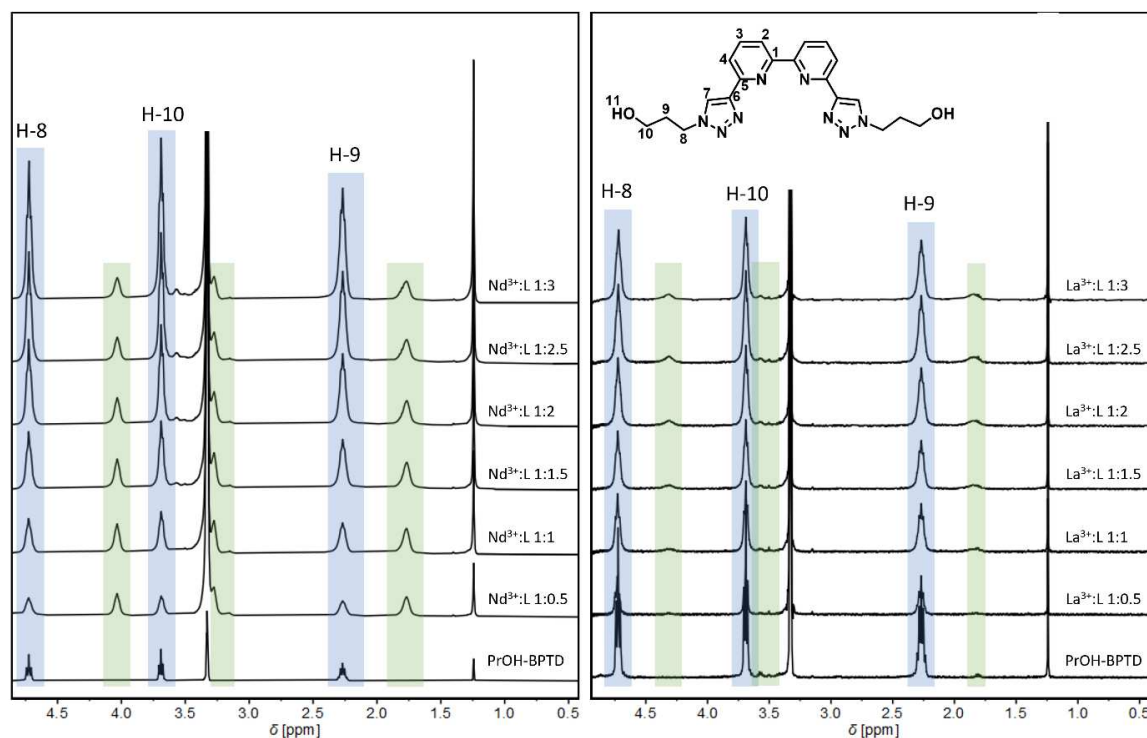


Abbildung 4.23: Links: ^1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300 K) von Nd(III) in MeOD mit 20 vol.% 1 mol/L DNO_3 bei verschiedenen ProOH-BPTD-Konzentrationen. **Rechts:** ^1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300 K) von La(III) in MeOD mit 20 vol.% 1 mol/L DNO_3 bei verschiedenen ProOH-BPTD-Konzentrationen. Blau: Signale des freien ProOH-BPTD, Grün: Signale des 1:2-Komplexes.

Durch Integrieren der Signale, die dem H-8 zugeordnet werden können, wurden die Speziesanteile für Lu(III), Nd(III), Sm(III) und La(III) bestimmt und gegen die ProOH-BPTD-Konzentration aufgetragen. Die hierbei erhaltenen Speziationsdiagramme sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Wie bereits erwähnt zeigen die Speziationsdiagramme große Unterschiede in der Speziation zwischen den großen, leichten und kleinen, schweren Ln(III). Während bei Lu(III) über den gesamten Konzentrationsbereich von ProOH-BPTD der 1:2-Komplex dominiert, werden für La(III) nur geringe Anteile von bis zu 5% des 1:2-Komplexes gebildet. Demnach nimmt die Komplexbildungsstärke mit abnehmendem Ionenradius zu. Der beobachtete Trend steht scheinbar im Widerspruch zu den Extraktionsstudien, bei denen sehr niedrige Verteilungsverhältnisse für die frühen Ln(III) erhalten wurden. Mit abnehmendem Ionenradius wurden zunehmende Verteilungsverhältnisse erhalten (siehe Kapitel 4.1.1). Allerdings lässt sich das Abknicken der Verteilungsverhältnisse für die schweren, kleinen Ln(III) bei der Extraktion mit steigender ProOH-BPTD-Konzentration auf die steigende Komplexbildung mit ProOH-BPTD

zurückführen. Da ein ähnlicher Trend auch bei der Extraktion mit TODGA in Abwesenheit eines wasserlöslichen Liganden in der wässrigen Phase beobachtet wurde, scheint bei der Extraktion TODGA einen dominierenden Einfluss zu haben. Die Extraktion der leichten, großen Ln(III) wird durch höhere PrOH-BPTD-Konzentrationen nicht beeinflusst.

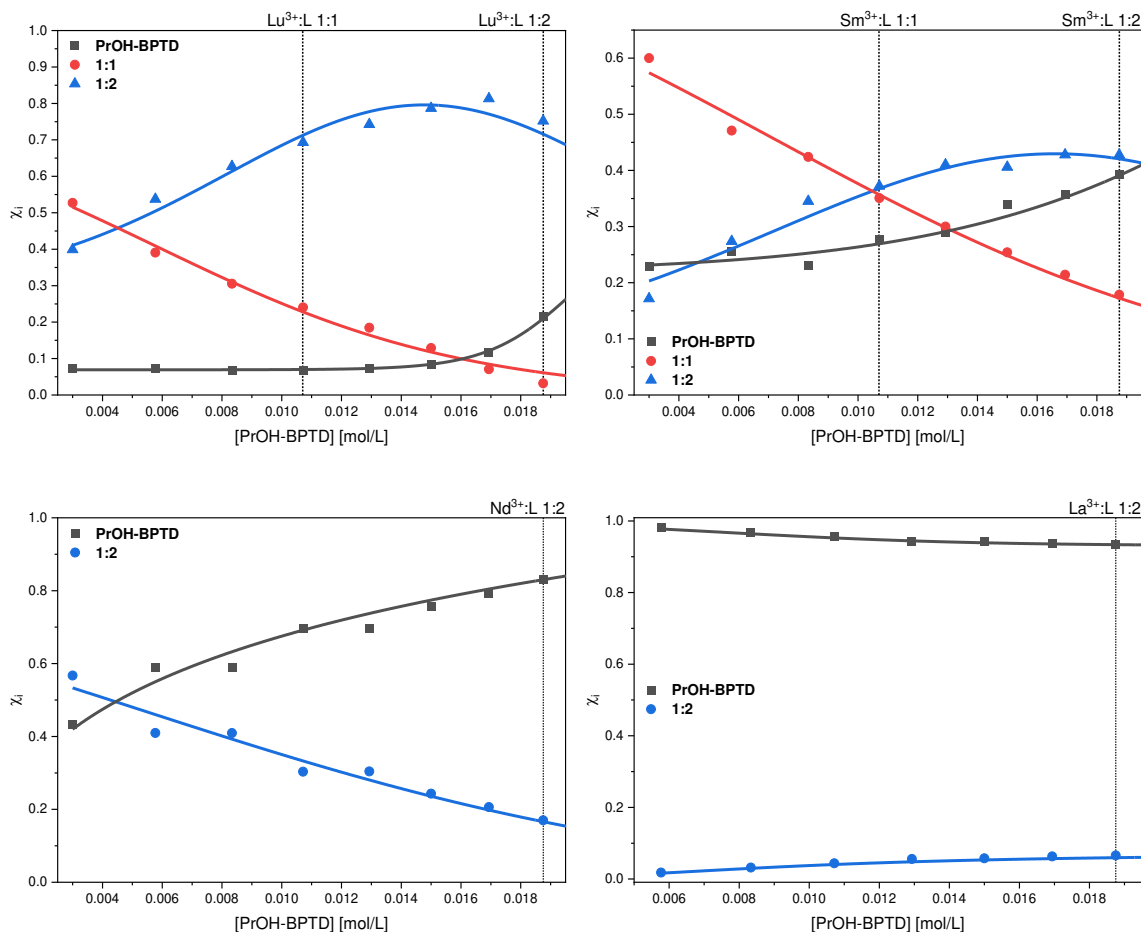


Abbildung 4.24: Speziesverteilung vom freien PrOH-BPTD und der 1:1- und 1:2-Komplexe von Lu(III) (links oben), Sm(III) (rechts oben), Nd(III) (links unten) und La(III) (rechts unten) in Abhängigkeit der PrOH-BPTD-Konzentration.

4.4 Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit Octaacid-BTBP

Mit PrOH-BPTD wurde bereits ein CHON-kompatibler Ligand für den AmSel-Prozess entwickelt. Allerdings besitzt PrOH-BPTD im Vergleich zu SO₃-Ph-BTBP einige Nachteile: Leicht niedrigere Am(III) Selektivität gegenüber Cm(III) und den Ln(III), sowie eine geringere Löslichkeit in Wasser und Säuren. Aus diesem Grund besteht weiterhin ein großes Interesse an CHON-kompatiblen Alternativen zu PrOH-BPTD und SO₃-Ph-BTBP. Eine mögliche Alternative, die auf dem BTBP-Grundgerüst basiert, ist das in Abbildung 4.25 gezeigte Octaacid-BTBP.

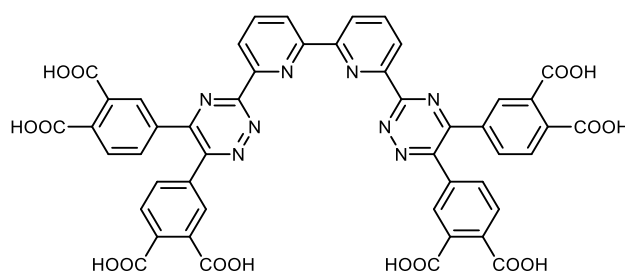


Abbildung 4.25: Struktur von Octaacid-BTBP.

Dieser Ligand zeigt eine bessere Wasserlöslichkeit als das zuvor untersuchte PrOH-BPTD. Die Arbeiten mit diesem Liganden fanden in Kooperation mit dem Institut für Fusionsenergie und Nukleare Entsorgung am Forschungszentrum Jülich statt. Am FZJ wurden die Extraktionseigenschaften untersucht, während in dieser Arbeit mittels Speziationsuntersuchungen geklärt werden sollte, inwieweit sich die Vielzahl der COOH-Gruppen sowie die generell räumlich anspruchsvollen Seitenketten des BTBP-Gerüsts auf die Komplexierungseigenschaften auswirken.

4.4.1 Komplexierung von Cm(III) mit Octaacid-BTBP in HClO₄ und HNO₃

Zunächst wurden TRLFS-Untersuchungen mit Cm(III) in HClO₄ durchgeführt. Die Cm(III)-Emissionsspektren in 10⁻³ mol/L und 10⁻² mol/L HClO₄ in Abhängigkeit der Octaacid-BTBP-Konzentration sind in Abbildung 4.26 gezeigt. Bei 593.8 nm ist die Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions zu sehen.^[81, 91] Diese nimmt mit steigender Octaacid-BTBP-Konzentration ab. Gleichzeitig ist die Bildung von zwei bathochrom

verschobenen Emissionsbanden bei 605.6 nm bzw. 617.1 nm in 10^{-3} mol/L HClO_4 und bei 605.1 nm bzw. 616.8 nm in 10^{-2} mol/L HClO_4 zu beobachten. Diese bathochrome Verschiebung ist auf die Komplexierung des Cm(III) durch Octaacid-BTBP zurückzuführen und ist in guter Übereinstimmung mit der von anderen bereits untersuchten vierzähligen N-Donorliganden.^[12-13, 130]

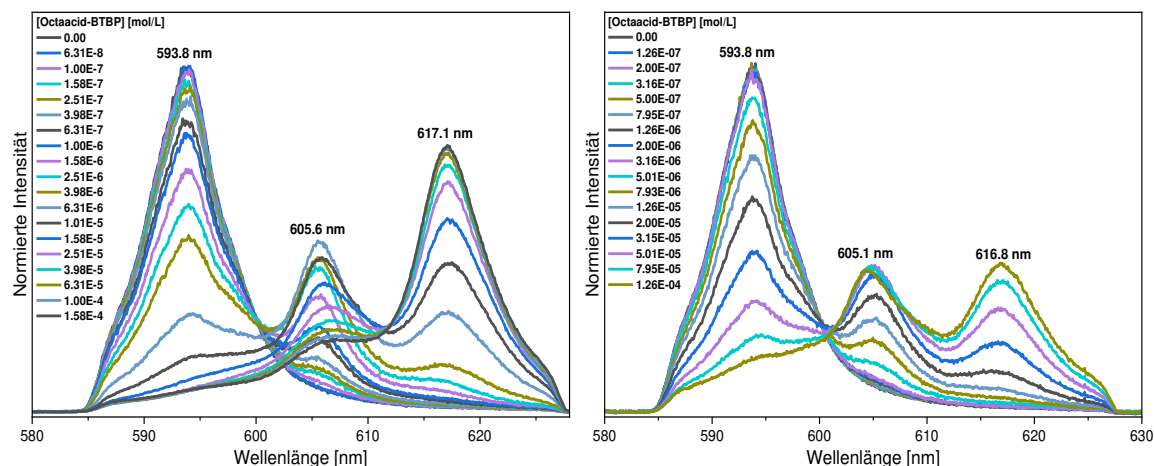


Abbildung 4.26: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in 10^{-3} mol/L HClO_4 (links) und 10^{-2} mol/L HClO_4 (rechts) in Abhängigkeit der Octaacid-BTBP-Konzentration. $[\text{Cm}] = 10^{-7}$ mol/L.

Die Emissionsbanden bei 617.1 nm und 616.8 nm zeigen des Weiteren auf der hypsochromen Seite eine sogenannte heiße Bande, die durch die Emissionsbanden bei 605.6 nm bzw. 605.1 nm teilweise überlagert wird. Anhand des Spektrenverlaufs und der Bandenform sowie -lage, die charakteristisch für BTBP Liganden ist,^[12-13] lassen sich diese Emissionsbanden den $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_n]^{3+}$ -Komplexen ($n = 1, 2$) zuordnen.

Zur Bestimmung der einzelnen Speziesanteile χ_i wurde eine Peakentfaltung mithilfe der in Abbildung 4.27 (oben) gezeigten Einzelkomponentenspektren durchgeführt. Dabei wurden zunächst die Flächenanteile der einzelnen Spezies bestimmt. Beispiele für Peakentfaltungen sind in Abbildung 4.27 (unten) gezeigt.

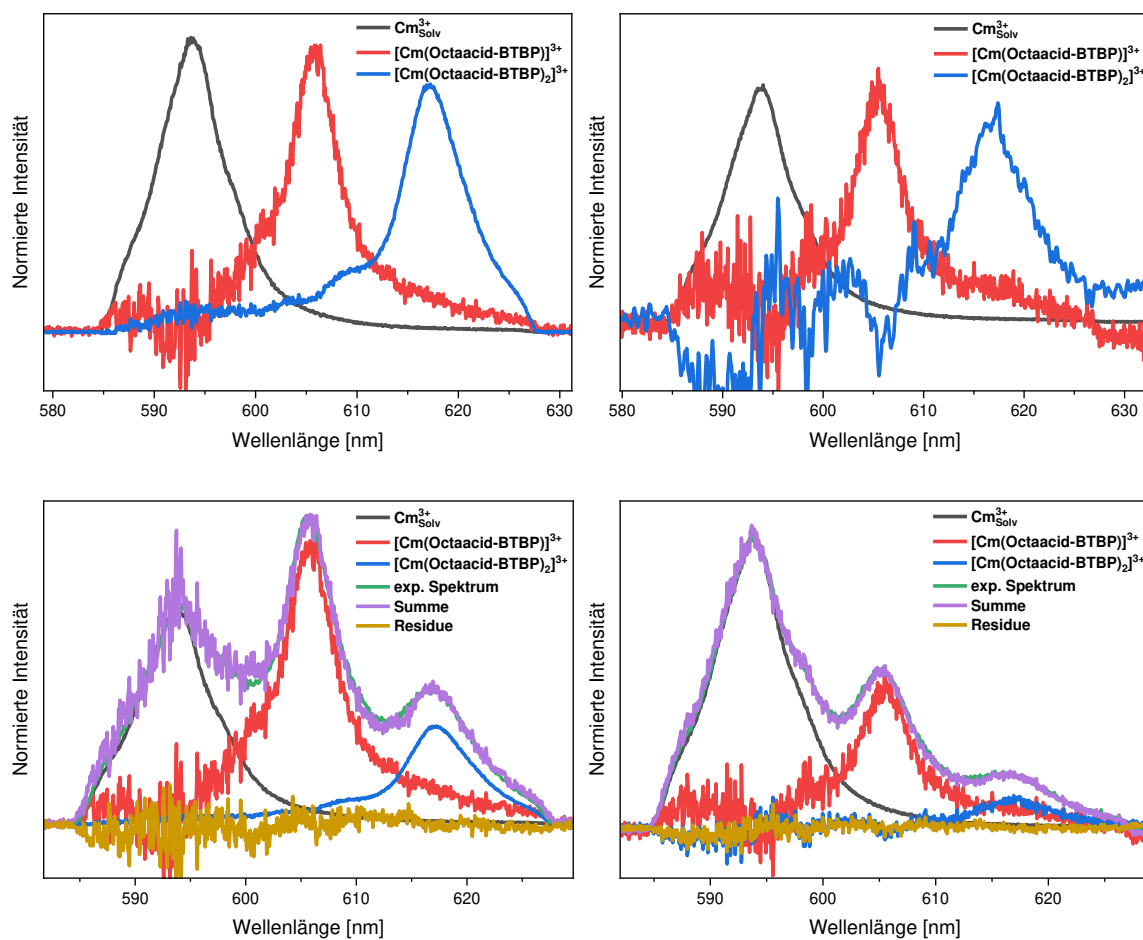


Abbildung 4.27: Links oben: Normierte Einzelkomponentenspektren des Cm(III)-Aquoions und der $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in 10^{-3} mol/L HClO_4 . Rechts oben: Normierte Einzelkomponentenspektren des Cm(III)-Aquoions und der $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in 10^{-2} mol/L HClO_4 . Links unten: Exemplarische Peakentfaltung, $[\text{Octaacid-BTBP}] = 5.01 \cdot 10^{-6}$ mol/L in 10^{-3} mol/L HClO_4 . $[\text{Cm(III)}] = 10^{-7}$ mol/L. Rechts unten: Exemplarische Peakentfaltung, $[\text{Octaacid-BTBP}] = 2.00 \cdot 10^{-5}$ mol/L in 10^{-2} mol/L HClO_4 . $[\text{Cm(III)}] = 10^{-7}$ mol/L.

Die Fluoreszenzintensität der gebildeten Komplexspezies nimmt aufgrund des Antenneneffekts im Verlauf der Komplexbildung stark zu. Um daher aus den bestimmten Flächenanteilen die entsprechenden Molenbrüche zu erhalten, muss eine Korrektur mithilfe der Fluoreszenzintensitätsfaktoren (f_i -Faktor) vorgenommen werden. Bei dem f_i -Faktor handelt es sich um das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenz der einzelnen Spezies I_i zu der Fluoreszenz einer Referenz I_{ref} (Gleichung (20)). Der f_i -Faktor der Referenz, in diesem Fall das Cm(III)-Aquoion, wird als $f_{i(ref)} = 1$ definiert.

$$f_i^{rel} = \frac{I_i}{I_{ref}} \quad (20)$$

Nach Gleichung (21) wurde die Entwicklung der relativen Fluoreszenzintensität angepasst. In Abbildung 4.28 ist die Auftragung der relativen Fluoreszenz gegen die freie Octaacid-BTBP-Konzentration dargestellt.

$$\frac{I_i}{I_{ref}} = \sum_{i=1}^n f_i^{rel} \cdot X_i \quad (21)$$

Für den $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplex ist der f_i -Faktor $f_{i(1:1)} = 1$ und für den $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ -Komplex $f_{i(1:2)} = 35$ in 10^{-3} mol/L HClO_4 . In 10^{-2} mol/L HClO_4 wurden f_i -Faktoren für $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ von $f_{i(1:1)} = 1$ und für $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ von $f_{i(1:2)} = 12$ bestimmt.

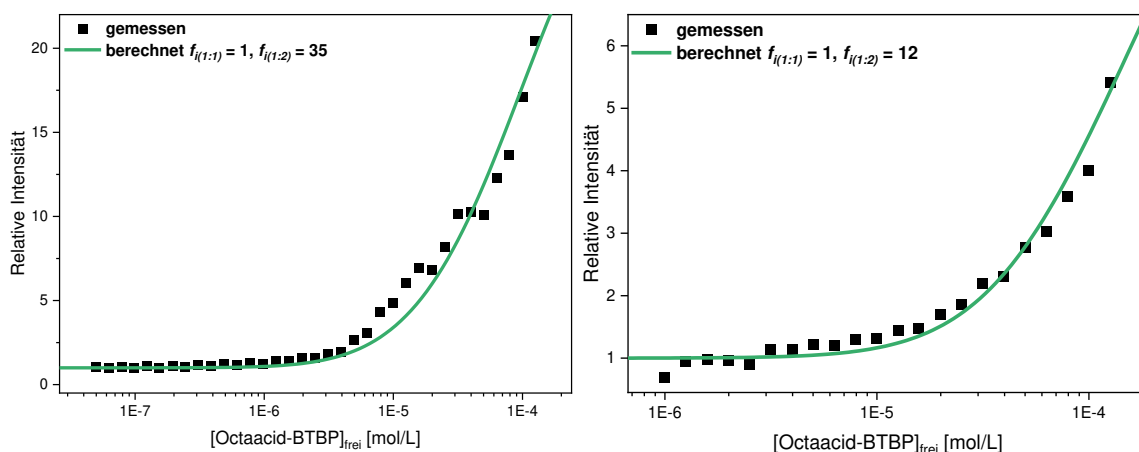


Abbildung 4.28: Entwicklung der relativen Fluoreszenz im Verlauf der Cm(III)-Komplexierung mit Octaacid-BTBP in 10^{-3} mol/L HClO_4 (links) und 10^{-2} mol/L HClO_4 (rechts). $[\text{Cm(III)}] = 10^{-7}$ mol/L. Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die nach Gleichung (21) berechneten Kurven.

Unter Berücksichtigung der f_i -Faktoren werden aus den Flächenanteilen die entsprechenden Molenbrüche erhalten. In Abbildung 4.29 sind die Molenbrüche χ_i gegen die freie Octaacid-BTBP-Konzentration aufgetragen. In 10^{-3} mol/L HClO_4 bildet sich bereits ab $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L Octaacid-BTBP der $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplex. Dieser erreicht bei $3 \cdot 10^{-5}$ mol/L Octaacid-BTBP sein Maximum mit ca. 80%. Ab $7 \cdot 10^{-6}$ mol/L Octaacid-BTBP kommt es zur Bildung des $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ -Komplexes. Die für die Komplexe bestimmten konditionalen Stabilitätskonstanten sind für $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ $\log \beta_1' = 5.5 \pm 0.3$ und für $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ $\log \beta_2' = 9.0 \pm 0.5$. In 10^{-2} mol/L HClO_4 hingegen bildet sich der $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplex erst ab $2 \cdot 10^{-6}$ mol/L Octaacid-BTBP und erreicht bei $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L

Octaacid-BTBP sein Maximum mit ca. 70%. Die Bildung des $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ -Komplexes erfolgt ab einer Octaacid-BTBP-Konzentration von $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Die hierbei erhaltenen Stabilitätskonstanten sind $\log \beta'_1 = 4.5 \pm 0.2$ für den $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplex und $\log \beta'_2 = 7.9 \pm 0.4$ für den $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ -Komplex. Die hier bestimmten Stabilitätskonstanten sind deutlich niedriger als in $10^{-3} \text{ mol/L HClO}_4$.

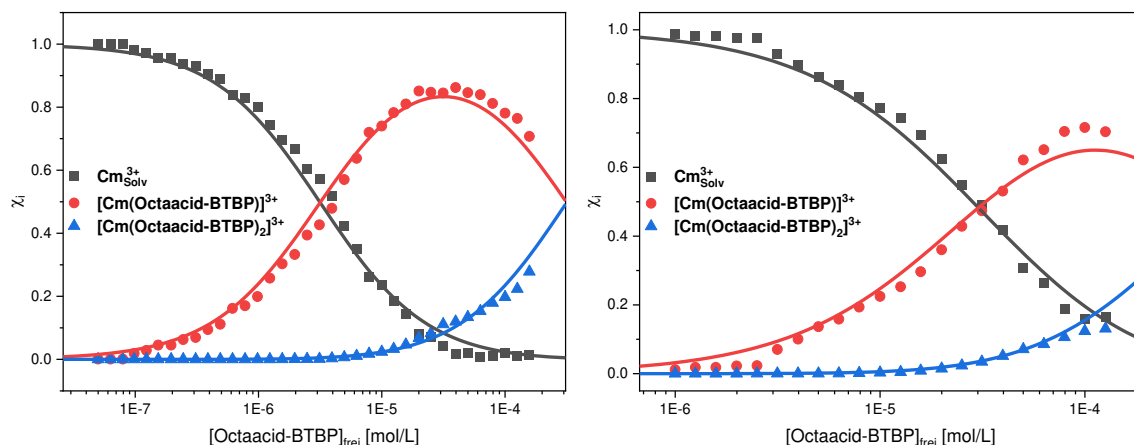
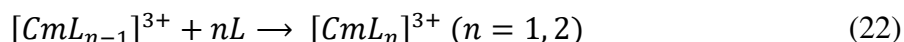


Abbildung 4.29: Links: Speziesverteilung von Cm^{3+} und der $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in $10^{-3} \text{ mol/L HClO}_4$. Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log \beta'_1 = 5.5$ und $\log \beta'_2 = 9.0$. **Rechts:** Speziesverteilung vom Cm^{3+} und der $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in $10^{-2} \text{ mol/L HClO}_4$. Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log \beta'_1 = 4.5$ und $\log \beta'_2 = 7.9$.

Zur Bestätigung der Stöchiometrie der gebildeten Komplexe wurden Steigungsanalysen durchgeführt. Dafür wurde das folgende Komplexierungsmodell angenommen:



Durch Aufstellen und anschließendem Logarithmieren der zu Gleichung (22) gehörenden Massenwirkungsgesetze (Gleichung (23) bzw. Gleichung(24)) werden Gleichung (25) bzw. (26) erhalten.

$$K'_n = \frac{[\text{CmL}_n]^{3+}}{[\text{CmL}_{n-1}]^{3+} \cdot [L_{\text{frei}}]} \quad (23)$$

$$\beta'_n = \frac{[\text{CmL}_n]^{3+}}{[\text{Cm}]^{3+} \cdot [L_{\text{frei}}]^n} \quad (24)$$

$$\log \left(\frac{[CmL_n]^{3+}}{[CmL_{n-1}]^{3+}} \right) = \log([L_{frei}]) + \log K'_n \quad (25)$$

$$\log \left(\frac{[CmL_n]^{3+}}{[Cm]^{3+}} \right) = n \cdot \log([L_{frei}]) + \log \beta'_n \quad (26)$$

Durch Auftragen von $\log([Cm(\text{Octaacid-BTBP})_n]^{3+}/[Cm(\text{Octaacid})_{n-1}]^{3+})$ gegen den Logarithmus der freien Ligandkonzentration werden die in Abbildung 4.30 gezeigten Diagramme erhalten. Durch die Steigungen m der linearen Regression $m_1 = 1.06 \pm 0.02$ und $m_2 = 0.92 \pm 0.05$ (10^{-3} mol/L HClO_4) und $m_1 = 1.11 \pm 0.03$ und $m_2 = 0.88 \pm 0.06$ (10^{-2} mol/L HClO_4) wird bestätigt, dass es sich bei den gebildeten Komplexen um $[Cm(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ und $[Cm(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ handelt. Über die Lebensdauer $\tau = 289 \mu\text{s}$ des $[Cm(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ -Komplexes in 10^{-3} mol/L HClO_4 wurde mithilfe der Kimura-Gleichung (Gleichung (4)) eine Zahl von 1.4 ± 0.5 Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre bestimmt. Dies bestätigt ebenfalls die Stöchiometrie des 1:2-Komplexes, da durch die zwei Liganden acht Koordinationsstellen des Cm(III) besetzt sind und somit nur eine freie Koordinationsstelle für ein Wassermolekül verbleibt.

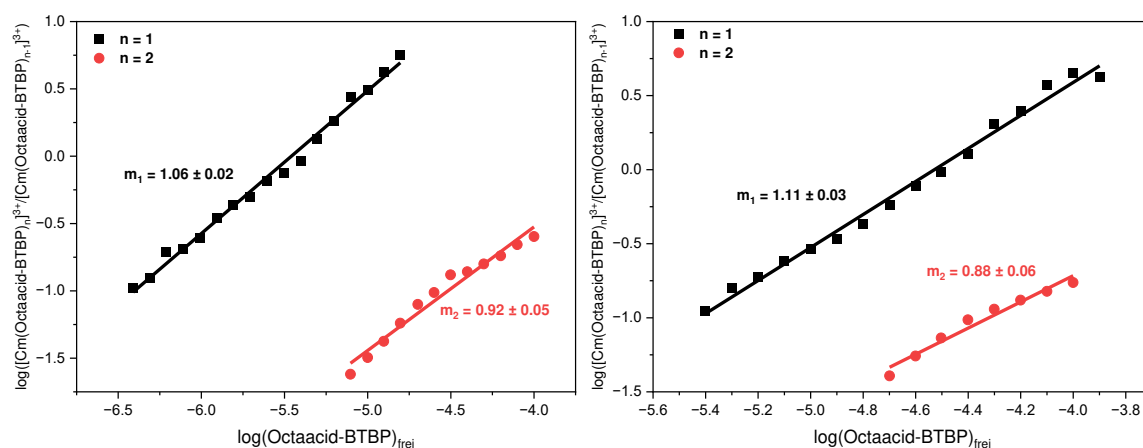


Abbildung 4.30: Doppeltlogarithmische Auftragung von $[Cm(\text{Octaacid-BTBP})_n]^{3+}/[Cm(\text{Octaacid-BTBP})_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie Octaacid-BTBP-Konzentration. Links in 10^{-3} mol/L HClO_4 und rechts in 10^{-2} mol/L HClO_4 .

Da Extraktionen zumeist unter salpetersauren Bedingungen erfolgen, wurde die Komplexierung von Cm(III) mit Octaacid-BTBP ebenfalls in 10^{-3} mol/L HNO_3 untersucht.

Die Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion der Ligandkonzentration sind in Abbildung 4.31 (links) gezeigt. In den Cm(III)-Emissionsspektren ist bei Abwesenheit von Octaacid-BTBP das Cm(III)-Aquoion bei 593.8 nm mit einer leichten Schulter bei 597.6 nm zu sehen. Diese Schulter resultiert aus der Koordination des Nitrats an Cm(III) unter Bildung des $[\text{Cm}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ -Komplexes und ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[9, 131] Mit zunehmender Octaacid-BTBP-Konzentration werden Emissionsbanden analog den Untersuchungen in 10^{-3} mol/L HClO_4 bei 605.9 nm und 617.2 nm beobachtet, die dem $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ und $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ entsprechen.

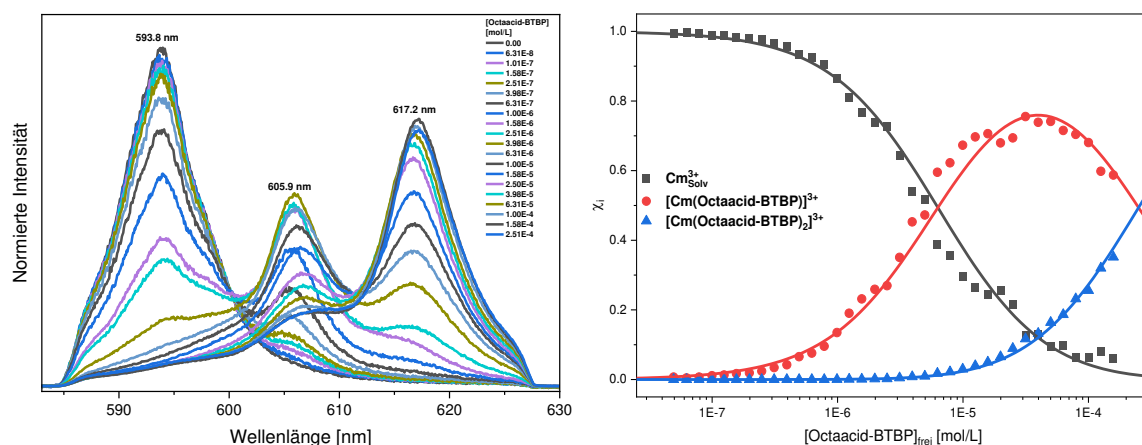


Abbildung 4.31: Links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in 10^{-3} mol/L HNO_3 in Abhängigkeit der Octaacid-BTBP-Konzentration. $[\text{Cm(III)}] = 10^{-7}$ mol/L. **Rechts:** Speziesverteilung von Cm^{3+} und der $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in 10^{-3} mol/L HNO_3 . Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta_1 = 5.2$ und $\log\beta_2 = 8.8$.

Für den $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplex wurden ein f_i -Faktor von $f_{i(1:1)} = 4$ und für den $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ -Komplex von $f_{i(1:2)} = 110$ (siehe Abbildung A 2) bestimmt. Unter Berücksichtigung dieser f_i -Faktoren wurde das in Abbildung 4.31 (rechts) gezeigte Speziationsdiagramm erhalten. Der Verlauf ähnelt dabei der Speziation für Cm(III) in 10^{-3} mol/L HClO_4 . Dies spiegelt sich ebenfalls in den Stabilitätskonstanten wider. Dabei wurden für den $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplex eine Stabilitätskonstante von $\log\beta_1 = 5.2 \pm 0.3$ und für den $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})_2]^{3+}$ -Komplex von $\log\beta_2 = 8.8 \pm 0.5$ bestimmt. Die Steigungsanalyse (siehe Abbildung A 2) bestätigt dabei die Komplexstöchiometrie.

4.4.2 Komplexierung von Eu(III) mit Octaacid-BTBP in HClO₄ und HNO₃

Im Vergleich zu der Komplexierung von Cm(III) wurde auch die Komplexierung von Eu(III) mit Octaacid-BTBP in 10⁻³ mol/L und 10⁻² mol/L HClO₄ untersucht. Abbildung 4.32 (oben) zeigt die flächennormierten Eu(III)-Emissionsspektren des ⁵D₀ → ⁷F₄-Übergangs in 10⁻³ mol/L HClO₄ in Abhängigkeit der Octaacid-BTBP-Konzentration. Für 10⁻² mol/L HClO₄ sind in Abbildung 4.32 (unten) die flächennormierten Eu(III)-Emissionsspektren des ⁵D₀ → ⁷F₁- und ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergangs zu sehen. Ebenso abgebildet sind die für die Peakentfaltung verwendeten Einzelkomponentenspektren. Bei Abwesenheit von Octaacid-BTBP zeigt die ⁷F₄-Emissionsbande des Eu(III)-Aquoion in 10⁻³ mol/L HClO₄ ein Maximum bei 698.3 nm mit zwei Schultern bei 694.9 nm und 691.3 nm. Mit steigender Octaacid-BTBP-Konzentration verändert sich das Spektrum und es bilden sich Maxima bei 686.6 nm und 692.6 nm. Ab einer Octaacid-BTBP-Konzentration von 2·10⁻⁴ mol/L ist eine Zunahme in der Intensität bei 702.8 nm und 694.6 nm zu beobachten. Diese Veränderungen basieren auf der Bildung von mindestens einer Eu(III)-Octaacid-BTBP-Komplexspezies mit steigender Octaacid-BTBP-Konzentration.

In 10⁻² mol/L HClO₄ zeigen die ⁷F₁- und ⁷F₂-Emissionsbanden des Eu(III)-Aquoions Maxima bei 592.0 nm mit einer Schulter auf der hypsochromen Seite und bei 616.2 nm mit einer Schulter bei 612.3 nm. Mit steigender Octaacid-BTBP-Konzentration nimmt die ⁷F₁-Emissionsbande bei 592.0 nm in ihrer relativen Intensität ab. Die Intensität der ⁷F₂-Emissionsbande nimmt hingegen zu, dabei verschwindet das Maximum bei 612.3 nm und zwei Maxima bei 615.7 nm und 618.6 nm werden sichtbar. Diese Änderungen resultieren aus der zunehmenden Komplexierung mit steigender Ligandkonzentration. Die Ermittlung der Einzelkomponentenspektren zeigt, dass in beiden Fällen nur eine Komplexspezies gebildet wird (siehe Abbildung 4.32).

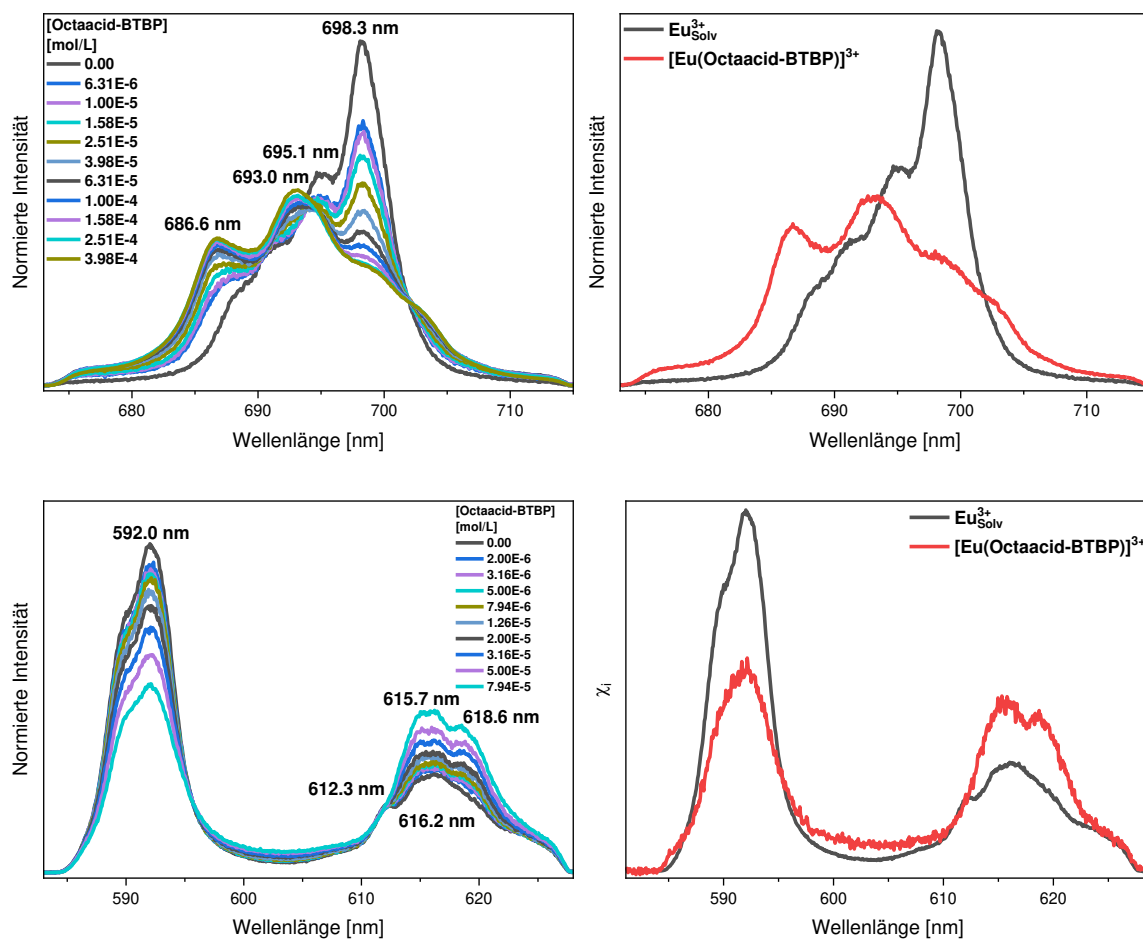


Abbildung 4.32: Links oben: Flächennormierte Eu(III)-Emissionsspektren des $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergangs in 10^{-3} mol/L HClO_4 in Abhängigkeit der Octaacid-BTBP-Konzentration. $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5}$ mol/L. Rechts oben: Normierte Einzelkomponentenspektren des Eu(III)-Aquoions und des $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplexes in 10^{-3} mol/L HClO_4 . Links unten: Flächennormierte Eu(III)-Emissionsspektren des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs in 10^{-2} mol/L HClO_4 in Abhängigkeit der Octaacid-BTBP-Konzentration. $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5}$ mol/L. Rechts unten: Normierte Einzelkomponentenspektren des Eu(III)-Aquoions und des $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplexes in 10^{-2} mol/L HClO_4 .

Für die Komplexspezies wurde in 10^{-3} mol/L HClO_4 ein f_i -Faktor von $f_{i(1:1)} = 5$ und in 10^{-2} mol/L HClO_4 ein f_i -Faktor von $f_{i(1:1)} = 2.3$ ermittelt. Unter Berücksichtigung der f_i -Faktoren wurden die Speziesanteile bestimmt. Diese sind in Abbildung 4.33 gezeigt.

Die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe wurde mittels Steigungsanalysen (siehe Anhang Abbildung A 3) überprüft. Dabei bestätigen die Steigungen von $m = 1.07 \pm 0.03$ (10^{-3} mol/L HClO_4) und $m = 1.07 \pm 0.06$ (10^{-2} mol/L HClO_4), dass die gebildete Komplexspezies der $[\text{Cm}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplex ist.

Die für $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ berechneten Stabilitätskonstanten sind $\log \beta_1 = 4.3 \pm 0.8$ (10^{-3} mol/L HClO_4) und $\log \beta_1 = 4.4 \pm 0.8$ (10^{-2} mol/L HClO_4).

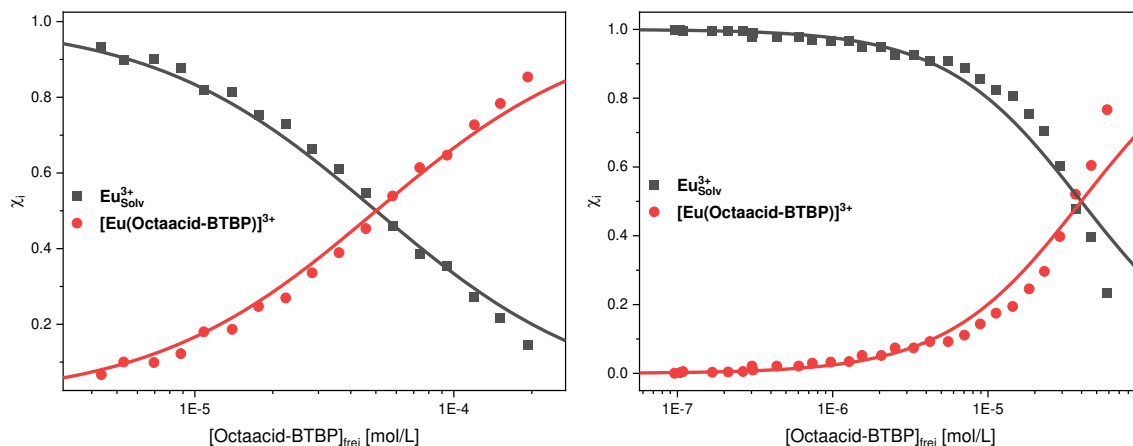


Abbildung 4.33: Links: Speziesverteilung des Eu(III)-Aquoions und des $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplexes in 10^{-3} mol/L HClO_4 . Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log \beta_1 = 4.3$. **Rechts:** Speziesverteilung des Eu(III)-Aquoion und des $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplexes in 10^{-2} mol/L HClO_4 . Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log \beta_1 = 4.4$.

Ebenso wurde auch hier die Komplexbildung von Eu(III) mit Octaacid-BTBP in 10^{-3} mol/L HNO_3 untersucht. Abbildung 4.34 (links) zeigt die Eu(III)-Emissionsspektren des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergangs in Abhängigkeit der Octaacid-BTBP-Konzentration. Der Verlauf der Spektren ähnelt dabei dem Verlauf in 10^{-3} mol/L HClO_4 und zeigt die Bildung einer Komplexspezies, die ebenfalls dem $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplex zugeordnet wird. Ein zusätzliches Maximum bei 699.5 nm lässt jedoch auf die Bildung von geringer Menge einer zweiten Komplexspezies schließen. Für den $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplex wurde ein f_i -Faktor von $f_{i(1:1)} = 5$ bestimmt. Hiermit wurde das Speziationsdiagramm in Abbildung 4.34 rechts erhalten. Ab einer Octaacid-BTBP-Konzentration von $6 \cdot 10^{-7}$ mol/L wird die Bildung von $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ beobachtet. Die Stöchiometrie der gebildeten Komplexspezies wurde durch die Steigungsanalyse (siehe Abbildung A 4) bestätigt. Die für $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ bestimmte Stabilitätskonstante ist $\log \beta_1 = 4.7 \pm 0.2$.

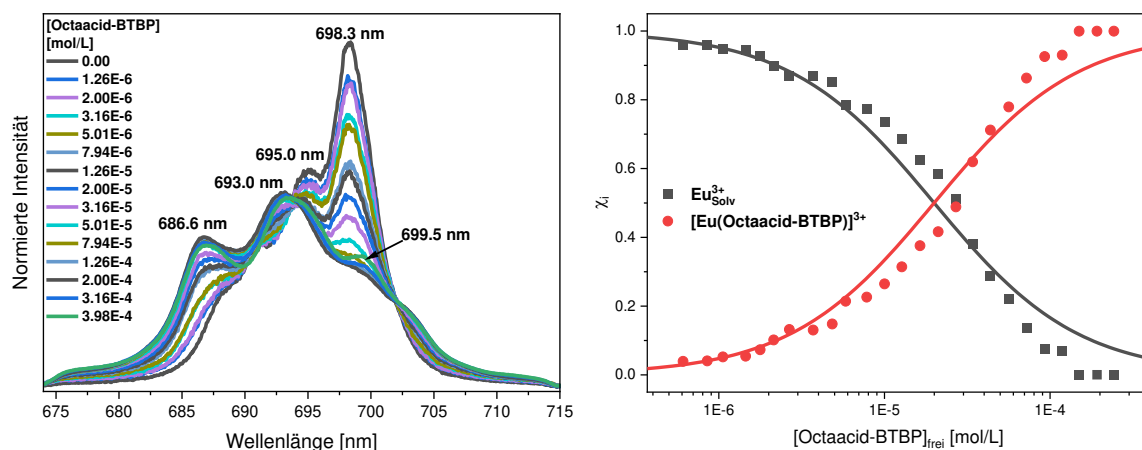


Abbildung 4.34: Links: Flächennormierte Eu(III)-Emissionsspektren des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergangs in 10^{-3} mol/L HNO_3 in Abhängigkeit der Octaacid-BTBP-Konzentration. $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5}$ mol/L. **Rechts:** Speziesverteilung des Eu(III)-Aquoions und des $[\text{Eu}(\text{Octaacid-BTBP})]^{3+}$ -Komplexes in 10^{-3} mol/L HNO_3 . Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log \beta_1 = 4,7$.

Da die Eu(III)-Emissionsspektren Hinweise auf eine zweite Komplexspezies liefern, wurde bei $[\text{Octaacid-BTBP}] = 1,55 \cdot 10^{-4}$ mol/L der pH-Wert variiert. Die erhaltenen Eu(III)-Emissionsspektren sind in Abbildung 4.35 gezeigt.

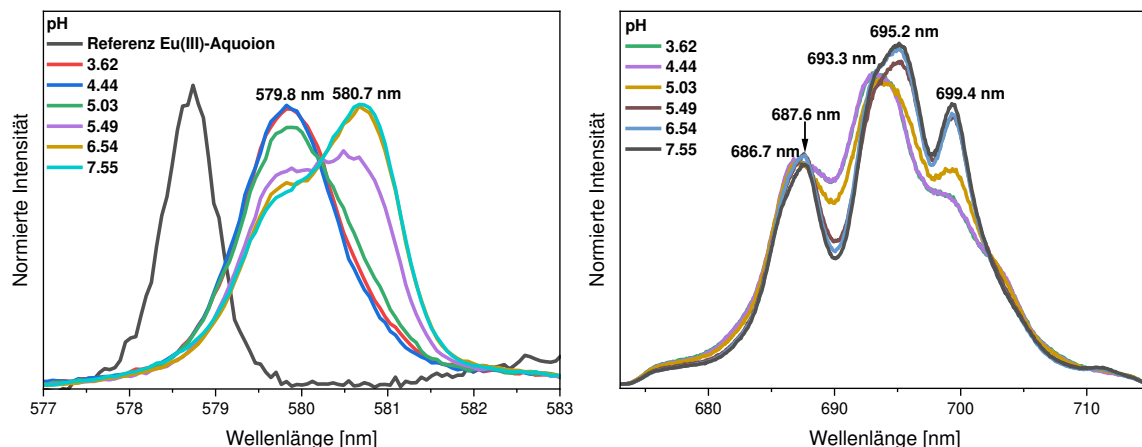


Abbildung 4.35: Flächennormierte Eu(III)-Emissionsspektren in H_2O in Abhängigkeit des pH-Wertes. Links ist der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergang und rechts der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergang des Eu(III) dargestellt. $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5}$ mol/L, $[\text{Octaacid-BTBP}] = 1,55 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Für Eu(III) wird in den Emissionsspektren des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergangs bei pH 3,62 eine Emissionsbande bei 579,8 nm beobachtet, die mit höheren pH-Werten abnimmt. Gleichzeitig wird eine neue Emissionsbande bei 580,7 nm sichtbar. Aus den vorherigen Ergebnissen geht hervor, dass die Emissionsbande bei 579,8 nm dem

[Eu(Octaacid-BTBP)]³⁺-Komplex entspricht. Die Emissionsbande bei 580.7 nm kann nach einem Vergleich mit Literaturdaten zu BTBP-Komplexen dem [Eu(Octaacid-BTBP)₂]³⁺-Komplex zugeordnet werden.^[129, 132] Auch die Eu(III)-Emissionsspektren des ⁵D₀ → ⁷F₄-Übergangs zeigen zunächst das Spektrum des [Eu(Octaacid-BTBP)]³⁺-Komplexes. Mit steigendem pH (ab 4.44) werden Änderungen in den Emissionsspektren sichtbar. Diese Änderungen (siehe Abbildung 4.34) beruhen ebenfalls auf der Bildung des 1:2-Komplexes. Da die Bildung des 1:2-Komplexes in Anwesenheit von Säure nicht beobachtet wurde, ist die Bildung dieses Komplexes auf eine Deprotonierung des Liganden (am Stickstoff) zurückzuführen. Durch die zunehmende Deprotonierung mit steigendem pH-Wert nimmt die effektive Ligandkonzentration zu, wodurch die 1:2-Komplexbildung gefördert wird. Aufgrund des hohen *f_i*-Faktors ist eine quantitative Auswertung der Spektren jedoch nicht möglich.

4.4.3 Vergleich der Cm(III) und Eu(III)-Stabilitätskonstanten mit Octaacid-BTBP

In Tabelle 8 sind alle in Kapitel 4.4 bestimmten konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit Octaacid-BTBP sowie die Stabilitätskonstanten der entsprechenden Cm(III)/Eu(III)-Komplexe mit SO₃-Ph-BTBP und PrOH-BPTD in 10⁻³ mol/L HClO₄ zusammengefasst.

Tabelle 8: Konditionale Stabilitätskonstanten $\log \beta_n$ der [M(Octaacid-BTBP)_n]³⁺-Komplexe (M = Cm(III), Eu(III) und n = 1,2) in verschiedenen Medien sowie die konditionalen Stabilitätskonstanten $\log \beta_n$ der M(III)-SO₃-Ph-BTBP und PrOH-BPTD-Komplexe in 10⁻³ mol/L HClO₄.

Ligand	n	10 ⁻² mol/L HClO ₄		10 ⁻³ mol/L HClO ₄		10 ⁻³ mol/L HNO ₃	
		Cm(III)	Eu(III)	Cm(III)	Eu(III)	Cm(III)	Eu(III)
Octaacid-BTBP	1	4.5 ± 0.2	4.4 ± 0.8	5.5 ± 0.3	4.3 ± 0.8	5.2 ± 0.3	4.7 ± 0.8
	2	7.9 ± 0.4	-	9.0 ± 0.5	-	8.8 ± 0.5	-
SO ₃ -Ph-BTBP ^[13]	1	-	-	5.3 ± 0.2	4.9 ± 0.3	-	-
	2	-	-	10.4 ± 0.4	8.4 ± 0.4	-	-
PrOH-BPTD ^[11]	1	-	-	3.0 ± 0.1	-	-	-
	2	-	-	6.7 ± 0.2	6.2 ± 0.4	-	-

Im Falle von Cm(III) ist eine Abhängigkeit der Komplexierung mit Octaacid-BTBP von der Protonenkonzentration erkennbar. Bei höherer Protonenkonzentration werden für die Komplexierung kleinere Stabilitätskonstanten erhalten. Dies geht auf die zunehmende Protonierung des Liganden zurück und ist bereits aus der Literatur bekannt.^[13] Eine solche Abhängigkeit ist für die Bildung des 1:1-Komplexes von Eu(III) mit Octaacid-BTBP nicht zu erkennen. Die Daten für Eu(III) sind jedoch aufgrund der sehr hohen f_i -Faktoren mit einer größeren Unsicherheit behaftet als die Daten für Cm(III). Sowohl für Cm(III) als auch für Eu(III) lässt sich kein Einfluss von Nitrat auf die Komplexierung feststellen. Dies wurde ebenfalls für PrOH-BPTD beobachtet.^[11]

Im Vergleich zu weiteren wasserlöslichen vierzähligen BTBP-basierten Donorliganden wie SO₃-Ph-BTBP (Cm(III): $\log \beta_2 = 10.4 \pm 0.4$ und Eu(III): $\log \beta_1 = 4.9 \pm 0.3$)^[13] oder dem dazu sturkturähnlichen SO₃-Ph-BTPhen (Cm(III): $\log \beta_2 = 10.7$)^[133] ist Octaacid-BTBP ein leicht schwächerer Ligand. Im Vergleich jedoch mit dem vierzähligen N-Donorligand PrOH-BPTD (Cm(III): $\log \beta_2 = 6.7 \pm 0.2$)^[11] (Kapitel 4.1) weist Octaacid-BTBP die besseren Komplexierungseigenschaften auf.

4.4.4 Bestimmung thermodynamischer Daten der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit Octaacid-BTBP in 10⁻³ mol/L HClO₄ und HNO₃

Da durch thermodynamische Daten grundlegende Informationen über den Mechanismus von Komplexierungsreaktionen erhalten werden, wurde in Ergänzung zu den Komplexierungsuntersuchungen bei Raumtemperatur die temperaturabhängige Komplexierung mittels TRLFS untersucht. In Abbildung 4.36 sind die temperaturabhängigen Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 20°C und 80°C gezeigt. Mit steigender Temperatur nimmt die Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions bei 594.0 nm ab. Der [Cm(PPTMP)]³⁺-Komplex nimmt zunächst mit steigender Temperatur zu. Ab 50°C ist eine Abnahme des 1:1-Komplexes unter Bildung des [Cm(PPTMP)₂]³⁺-Komplexes zu beobachten. Eu(III) zeigt bei der Erhöhung der Temperatur nur geringfügige Änderungen in den Emissionsspektren. Bei 70°C wurde für Eu(III) die Bildung eines gelblichen Feststoffes beobachtet.

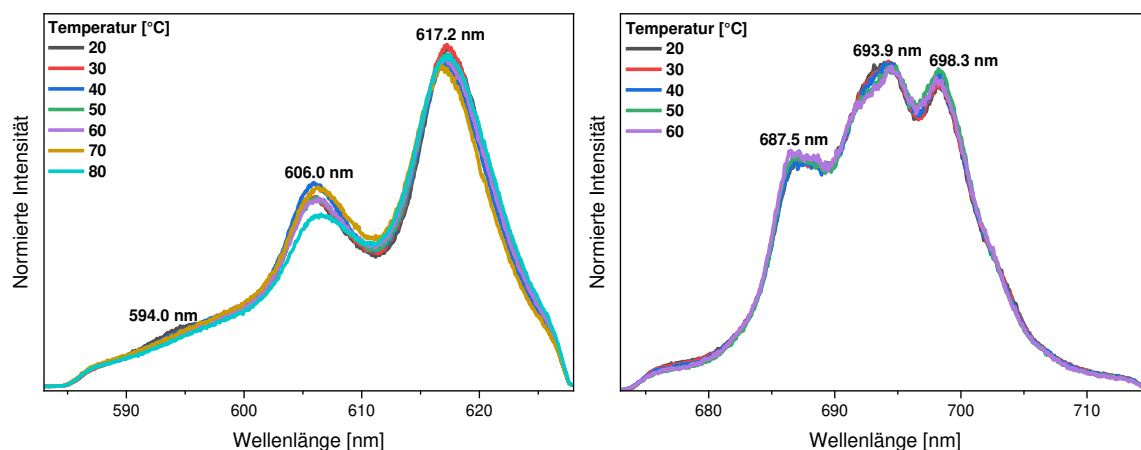


Abbildung 4.36: Links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in 10^{-3} mol/L HClO_4 in Abhängigkeit der Temperatur. $[\text{Cm(III)}] = 10^{-7}$ mol/L, $[\text{Octaacid-BTBP}] = 2.00 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Rechts: Flächennormierte Eu(III)-Emissionsspektren des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergangs in 10^{-3} mol/L HClO_4 in Abhängigkeit der Temperatur. $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5}$ mol/L, $[\text{Octaacid-BTBP}] = 5.01 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Mithilfe der in Kapitel 4.4.1 erhaltenen Einzelkomponentenspektren wurde eine Peakentfaltung durchgeführt, um die temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten zu bestimmen (siehe Abbildung 4.37).

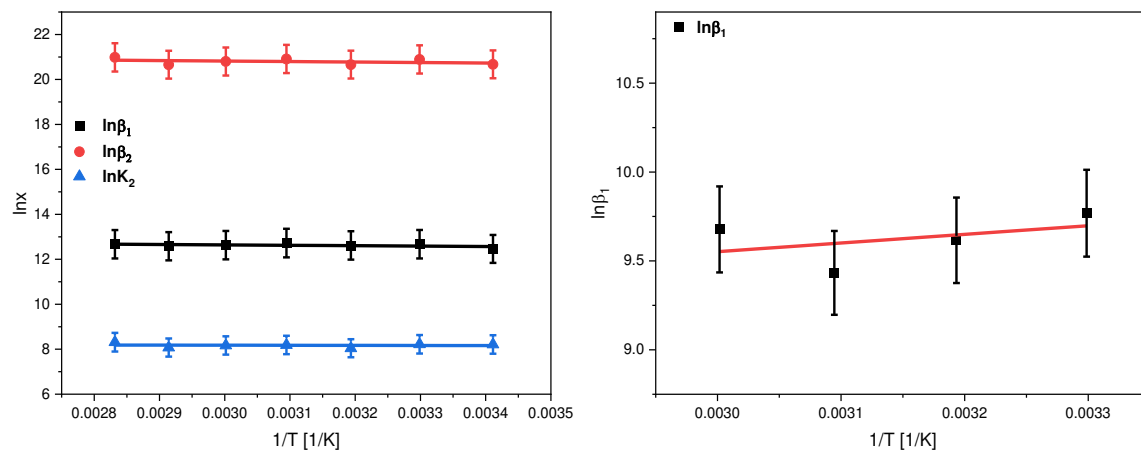


Abbildung 4.37: Links: Logarithmische Auftragung der konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Cm(III) mit Octaacid-BTBP in 10^{-3} mol/L HClO_4 gegen die inverse Temperatur. $[\text{Cm(III)}] = 10^{-7}$ mol/L, $[\text{Octaacid-BTBP}] = 2.00 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Rechts: Logarithmische Auftragung der konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Eu(III) mit Octaacid-BTBP in 10^{-3} mol/L HClO_4 gegen die inverse Temperatur. $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5}$ mol/L, $[\text{Octaacid-BTBP}] = 5.01 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Durch doppeltlogarithmische Auftragung der Stabilitätskonstanten als Funktion der reziproken Temperatur werden mit der integrierten Van't-Hoff-Gleichung (Gleichung (27)) sowie der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gleichung (28)) die Reaktionsenthalpie ($\Delta_R H$), Reaktionsentropie ($\Delta_R S$) und die freie Reaktionsenthalpie ($\Delta_R G$) für die Bildung der Komplexe ermittelt.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (27)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (28)$$

$\Delta_R H$ wird dabei aus der Steigung und $\Delta_R S$ aus dem y-Achsenabschnitt der linearen Anpassung erhalten. $\Delta_R G$ wird anhand der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnet. Nach Gleichung (29) können mit $\Delta_R G$ konditionale Stabilitätskonstanten für jede beliebige Temperatur berechnet werden. Die Werte für 298 K können mit den konditionalen Stabilitätskonstanten aus den TRLFS-Untersuchungen bei Raumtemperatur verglichen werden.

$$\Delta G = -RT\ln(K) \quad (29)$$

Die Reaktionsenthalpien $\Delta_R H$, Reaktionsentropien $\Delta_R S$ und freie Reaktionsenthalpien $\Delta_R G$ sowie die konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit Octaacid-BTBP in 10^{-3} mol/L HClO_4 sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Da Extraktionsprozesse in Anwesenheit von Nitrat stattfinden, wurden auch thermodynamische Daten für die Komplexierung in 10^{-3} mol/L HNO_3 ermittelt. In Abbildung 4.38 sind die Cm(III)- und Eu(III)-Emissionsspektren im Bereich von $20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ sowie die temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten dargestellt. Die hieraus erhaltenen thermodynamischen Daten und die konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit Octaacid-BTBP sind zusammen mit den Daten in 10^{-3} mol/L HClO_4 in Tabelle 9 dargestellt.

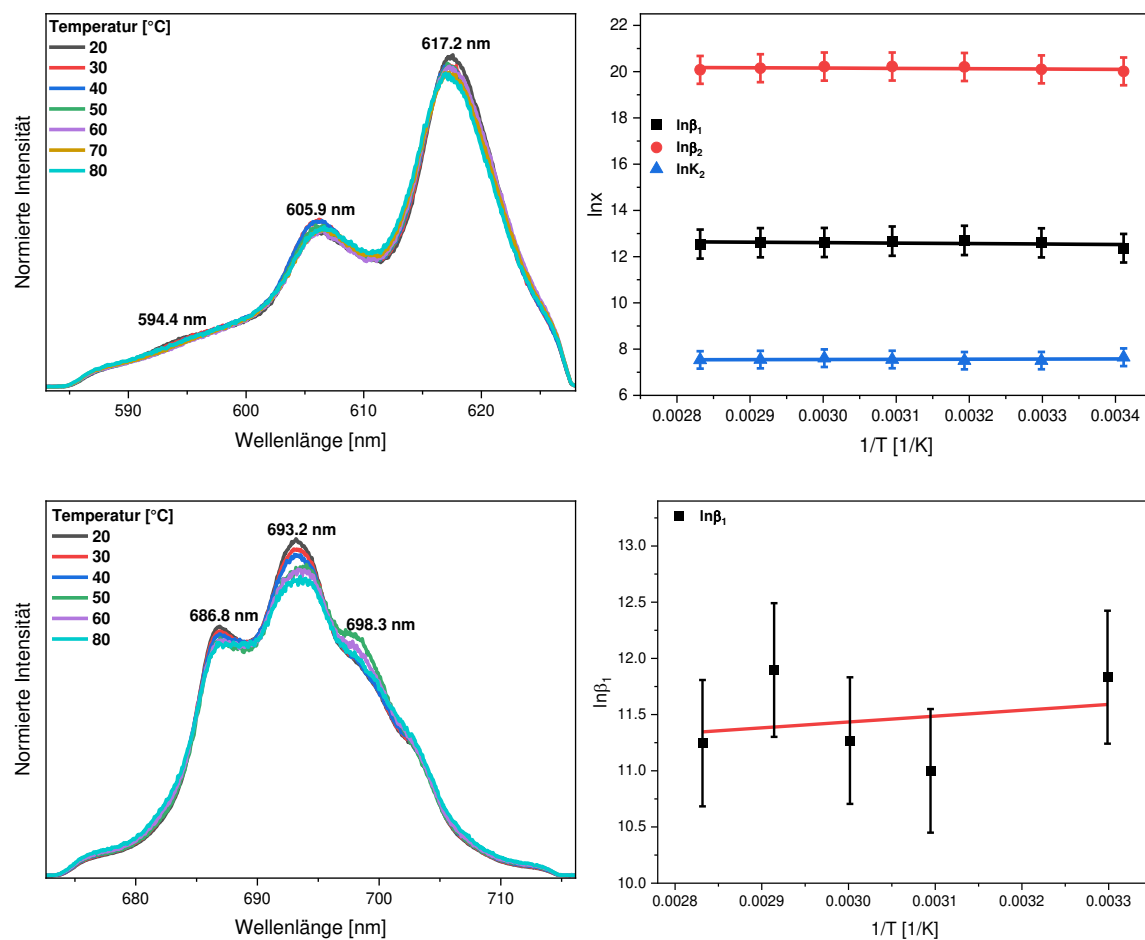


Abbildung 4.38: Oben: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in 10^{-3} mol/L HNO_3 in Abhängigkeit der Temperatur (links). Logarithmische Auftragung der konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Cm(III) mit Octaacid-BTBP in 10^{-3} mol/L HNO_3 gegen die inverse Temperatur (rechts). $[\text{Cm(III)}] = 10^{-7}$ mol/L, $[\text{Octaacid-BTBP}] = 2.00 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Unten: Flächennormierte Eu(III)-Emissionsspektren des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergangs in 10^{-3} mol/L HNO_3 in Abhängigkeit der Temperatur (links). Logarithmische Auftragung der konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Eu(III) mit Octaacid-BTBP in 10^{-3} mol/L HNO_3 gegen die inverse Temperatur (rechts). $[\text{Eu(III)}] = 10^{-5}$ mol/L, $[\text{Octaacid-BTBP}] = 5.01 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

In 10^{-3} mol/L HClO_4 und 10^{-3} mol/L HNO_3 sind für Cm(III) die Reaktionsenthalpien $\Delta_R H > 0$, somit sind alle Komplexbildungsreaktionen unabhängig vom Medium schwach endotherm. Damit handelt es sich um entropiegetriebene Reaktionen. Für Eu(III) hingegen ist die $\Delta_R H < 0$, d. h. die Komplexbildung von Eu(III) mit Octaacid-BTBP unter Bildung des 1:1-Komplexes ist eine leicht exotherme Reaktion, die ebenfalls entropiegetriebene ist. Allerdings unterliegen hier die Werte aufgrund der hohen f_i -Faktoren großen Schwankungen, somit ergeben sich größere Unsicherheiten für die ermittelten thermodynamischen Daten. Insgesamt zeigt sich, dass die Werte für $\Delta_R H$, $\Delta_R S$ und $\Delta_R G$ in HClO_4 und HNO_3 sowohl für Cm(III) als auch für Eu(III) sehr ähnlich sind. Die

Komplexierungsreaktionen zeigen zudem nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur.

Die berechneten Stabilitätskonstanten bei 298 K sind dabei sowohl für 10^{-3} mol/L HClO_4 als auch 10^{-3} mol/L HNO_3 in guter Übereinstimmung mit den Stabilitätskonstanten, die aus den TRLFS-Titrations bei Raumtemperatur erhalten wurden.

Tabelle 9: Reaktionsenthalpien ($\Delta_R H$), Reaktionsentropien ($\Delta_R S$) und die freie Reaktionsenthalpien ($\Delta_R G$) für die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) durch Octaacid-BTBP in 10^{-3} mol/L HClO_4 und 10^{-3} mol/L HNO_3 .

M(III)	$\Delta_R H$ [kJ/mol]	$\Delta_R S$ [J/mol·K]	$\Delta_R G$ (298 K) [kJ/mol]	Berechnete $\log n$ (298 K)	Experimentelle $\log n$
10^{-3} mol/L HClO_4					
$\log \beta_1$					
Cm	1.5 ± 1.0	109.6 ± 10	-31.2 ± 6.0	5.5 ± 0.3	5.5 ± 0.3
Eu	-4.1 ± 2.0	67.3 ± 7.0	-24.1 ± 5.0	4.2 ± 0.2	4.3 ± 0.2
$\log \beta_2$					
Cm	1.8 ± 1.5	178.6 ± 17	-54.1 ± 10	9.0 ± 0.5	9.0 ± 0.5
Eu	–	–	–	–	–
$\log K_2$					
Cm	0.3 ± 0.5	69.0 ± 7.0	-20.2 ± 4.0	3.6 ± 0.2	3.5 ± 0.2
Eu	–	–	–	–	–
10^{-3} mol/L HNO_3					
$\log \beta_1$					
Cm	1.6 ± 1.0	109.7 ± 10	-31.1 ± 6.0	5.5 ± 0.3	5.2 ± 0.3
Eu	-4.3 ± 2.0	82.1 ± 8.0	-28.8 ± 6.0	5.1 ± 0.3	4.7 ± 0.2
$\log \beta_2$					
Cm	1.1 ± 1.0	171.0 ± 17	-49.9 ± 10	8.7 ± 0.4	8.8 ± 0.5
Eu	–	–	–	–	–
$\log K_2$					
Cm	-0.5 ± 0.5	61.3 ± 6.0	-18.8 ± 4.0	3.3 ± 0.2	3.2 ± 0.2
Eu	–	–	–	–	–

4.5 Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP

Die Untersuchungen zur Trennung der An(III)/Ln(III) und vor allem der Am(III)/Cm(III)-Trennung haben sich bislang auf bekannte Strukturtypen bezogen. Für die Entwicklung von neuen Extraktionsliganden werden zunächst lipophile Extraktionsmittel entwickelt. Sollten sich diese Liganden in der An(III)/Ln(III) Selektivität bewähren, werden diese Liganden dann umfunktionalisiert, um hydrophile Extraktionsmittel zu erhalten. Neben reinen Anwendungsaspekten sind für die vierzähligen Liganden auch grundlegende Aspekte in der Koordinationschemie interessant. Im Gegensatz zu den dreizähligen Liganden sind nur wenige Beispiele zur Koordinationschemie von Actiniden und Lanthaniden mit vierzähligen Liganden bekannt.^[6, 9, 11-13, 88] Aus diesem Grund ist es von Bedeutung grundlegende Aspekte von neuartigen, strukturell veränderten vierzähligen Liganden zu untersuchen. Ein möglicher Ligand hierfür ist PPTMP (siehe Abbildung 4.39). PPTMP ist aus Strukturelementen aufgebaut, die bereits von anderen Extraktionsmitteln bekannt sind. Zum einen findet sich die Phenantrolineinheit im PPTMP wieder, die bei Liganden wie CyMe₄-BTPhen verwendet wurde. Neben dieser Struktureinheit lässt sich auch die Struktur des Bipyridins wiederfinden, die bereits bei Extraktionsliganden wie SO₃-Ph-BTBP oder CyMe₄-BTBP das Grundgerüst bildet. Neben diesen beiden Strukturen ist auch eine Triazoleinheit zu erkennen, die sich in Liganden wie PrOH-PTD oder PrOH-BPTD finden lässt. Zudem ist hervorzuheben, dass es sich bei PPTMP um einen unsymmetrischen Liganden handelt. Unsymmetrische dreizählige Liganden sind bereits in der Literatur bekannt. Ein Beispiel dafür ist C5-hemi-BTP.^[134] Bislang sind allerdings keine Untersuchungen zur Koordinationschemie unsymmetrischer vierzähliger Liganden bekannt. Daher wurden in dieser Arbeit erste grundlegende Untersuchungen mit dem unsymmetrischen vierzähligen N-Donorliganden PPTMP mittels TRLFS durchgeführt.

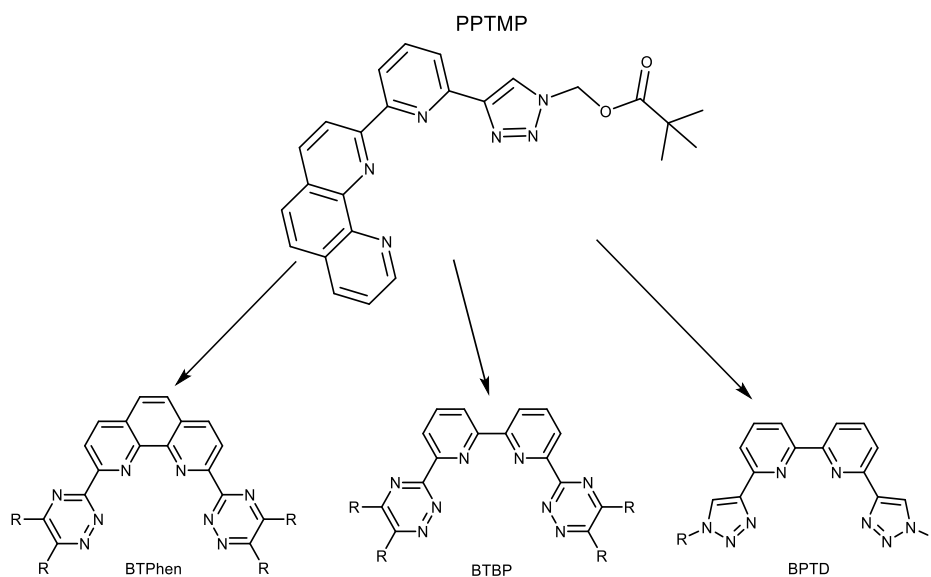


Abbildung 4.39: Struktur von PPTMP und die aufbauenden Strukturelemente.

4.5.1 Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP in Isopropanol/Wasser-Gemischen

Da eine Vielzahl von Speziationsuntersuchungen mit strukturverwandten Liganden in der Literatur in Alkoholen durchgeführt wurden^[6, 12], wurde zunächst die Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP in Isopropanol mit 5 vol.% Wasser untersucht. Die Cm(III)-Emissionsspektren sowie die Speziation sind in Abbildung 4.40 in Abhängigkeit der PPTMP-Konzentration gezeigt. Bei Abwesenheit von PPTMP zeigt das Emissionsspektrum bei 598.3 nm die breite Emissionsbande der Cm(III)-Solvensspezies. Diese ist um 4.5 nm bathochrom zu dem Cm(III)-Aquoion (593.8 nm^[81]) verschoben. Die Lebensdauer der Cm(III)-Solvensspezies beträgt 97 μ s und ist damit länger als die Lebensdauer des Cm(III)-Aquoions (65 ± 2 μ s^[81]). Die bathochrome Verschiebung und die längere Lebensdauer der Cm(III)-Solvensspezies sind durch den Austausch der Wassermoleküle durch Isopropanolmoleküle in der ersten Koordinationssphäre begründet.^[135] Mit zunehmender PPTMP-Konzentration nimmt die Intensität dieser Bande ab und zwei Emissionsbanden bei 608.1 nm und 614.8 nm werden sichtbar. Diese werden den $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexen ($n = 1, 2$) zugeordnet. Wird die PPTMP-Konzentration weiter erhöht, kommt es zu einer weiteren bathochromen Verschiebung der Emissionsbande auf 616.7 nm. Diese Verschiebung könnte durch Lösungsmittelleffekte in der zweiten Koordinationssphäre des Cm(III) verursacht werden. Allerdings ist hierfür der Shift von 1.9 nm zu groß. Für Lösungsmittelleffekte werden Verschiebungen von bis zu

1 nm erwartet.^[136] Eine weitere denkbare Erklärung für diese Verschiebung ist eine Änderung in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III), wobei das Lösungsmittelmolekül an der neunten Koordinationsstelle durch die Carbonylgruppe eines weiteren PPTMP verdrängt wird. Das steht im Einklang mit der Tatsache, dass diese bathochrome Verschiebung erst bei sehr hohen Ligandkonzentrationen auftritt.

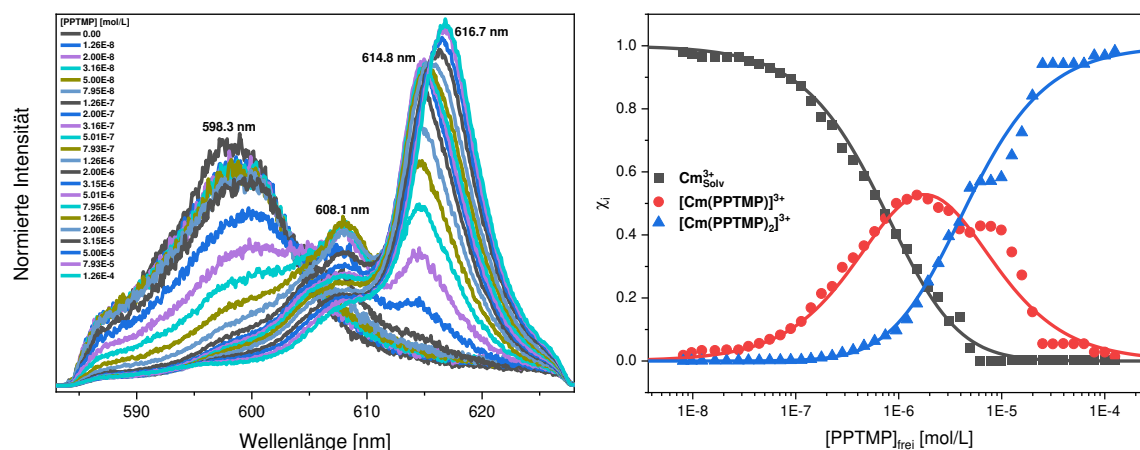


Abbildung 4.40: Links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in Isopropanol + 5 vol.% H₂O in Abhängigkeit der PPTMP-Konzentration. [Cm(III)] = 10⁻⁷ mol/L. **Rechts:** Speziesverteilung von Cm³⁺ und der beiden [Cm(PPTMP)_n]³⁺-Komplexe (n = 1, 2) in Isopropanol + 5 vol.% H₂O. Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta'_1 = 6.1$ und $\log\beta'_2 = 11.5$.

Für die Auswertung der Spektren wurden die durch die Peakentfaltung (Einzelkomponentenspektren siehe Abbildung A 5) erhaltenen Flächenanteile der beiden 1:2-Komplexspezies summiert und als eine 1:2-Komplexspezies behandelt.

Für [Cm(PPTMP)]³⁺ wurde ein f_i -Faktor von $f_{i(1:1)} = 1$ und für [Cm(PPTMP)₂]³⁺ von $f_{i(1:2)} = 16.5$ bestimmt. Abbildung 4.40 (rechts) zeigt die Speziation unter Berücksichtigung der f_i -Faktoren. Bereits ab 4·10⁻⁸ mol/L PPTMP wird die Bildung des [Cm(PPTMP)]³⁺-Komplexes beobachtet. Bei einer PPTMP-Konzentration von 2·10⁻⁶ mol/L wird ein Maximum von ca. 50% erreicht. Ab 4·10⁻⁷ mol/L PPTMP bildet sich der [Cm(PPTMP)₂]³⁺-Komplex. Die Stöchiometrie wurde anhand von Steigungsanalysen (s. Abbildung A 5) bestätigt. Die Stabilitätskonstanten für die gebildeten Komplexe sind für den [Cm(PPTMP)]³⁺-Komplex $\log\beta'_1 = 6.1 \pm 0.3$ und den [Cm(PPTMP)₂]³⁺-Komplex $\log\beta'_2 = 11.5 \pm 0.6$.

Komplexierung in Anwesenheit von HClO_4

Im Hinblick auf extraktionsrelevante Bedingungen wurden in den nachfolgenden Untersuchungen Lösungsmittelleffekte genauer beleuchtet. Dabei wurden der Wassergehalt sowie die Protonenkonzentration variiert. Zunächst wurden TRLFS-Untersuchungen der Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP in Isopropanol mit 5 vol.% Wasser bei zwei HClO_4 -Konzentrationen ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L und 10^{-3} mol/L HClO_4) durchgeführt. Zudem wurde bei $[\text{HClO}_4] = 10^{-3}$ mol/L der Wassergehalt auf 10 vol.% erhöht. Abbildung 4.41 (links) zeigt die Cm(III)-Emissionsspektren in Abhängigkeit der PPTMP-Konzentration für alle drei Systeme. In allen Fällen wird eine ähnliche Speziation in Form der Bildung des 1:1-Komplexes bei 608.1 nm sowie des 1:2-Komplexes bei 615.0 nm beobachtet. Des Weiteren erfolgt in allen Fällen die zusätzliche Verschiebung der Emissionsbande des 1:2-Komplexes mit steigender Ligandkonzentration. Neu hingegen ist das Auftreten einer zusätzlichen Emissionsbande bei 604.3 nm, die bei $[\text{HClO}_4] = 10^{-3}$ mol/L unabhängig vom Wassergehalt beobachtet wird.

Durch die Berücksichtigung der f_i -Faktoren (siehe Anhang Abbildung A 6) wurden die in Abbildung 4.41 (rechts) gezeigten Speziationsdiagramme erhalten. Die Speziationsdiagramme zeigen, dass sich die Bildung des 1:1-, sowie des 1:2-Komplexes mit zunehmender Säurekonzentration und steigendem Wassergehalt zu höheren Ligandkonzentrationen verschiebt. Dies spiegelt sich auch in den Stabilitätskonstanten in Tabelle 10 der Komplexspezies wider. Die durchgeführten Steigungsanalysen (siehe Abbildung A 6) bestätigt die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe.

Tabelle 10: Konditionale Stabilitätskonstanten $\log \beta'_1$ und $\log \beta'_2$ für die $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in Isopropanol mit 5 vol.% bzw. 10 vol.% Wasser und in Anwesenheit von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L HClO_4 bzw. 10^{-3} mol/L HClO_4 .

	Isopropanol + 5 vol.% H_2O	Isopropanol + 10 vol.% H_2O	Isopropanol + 5 vol.% H_2O
	10^{-3} mol/L HClO_4		$5 \cdot 10^{-4}$ mol/L HClO_4
$\log \beta'_1$	6.0 ± 0.3	5.0 ± 0.3	6.3 ± 0.3
$\log \beta'_2$	10.4 ± 0.5	8.1 ± 0.4	11.0 ± 0.6

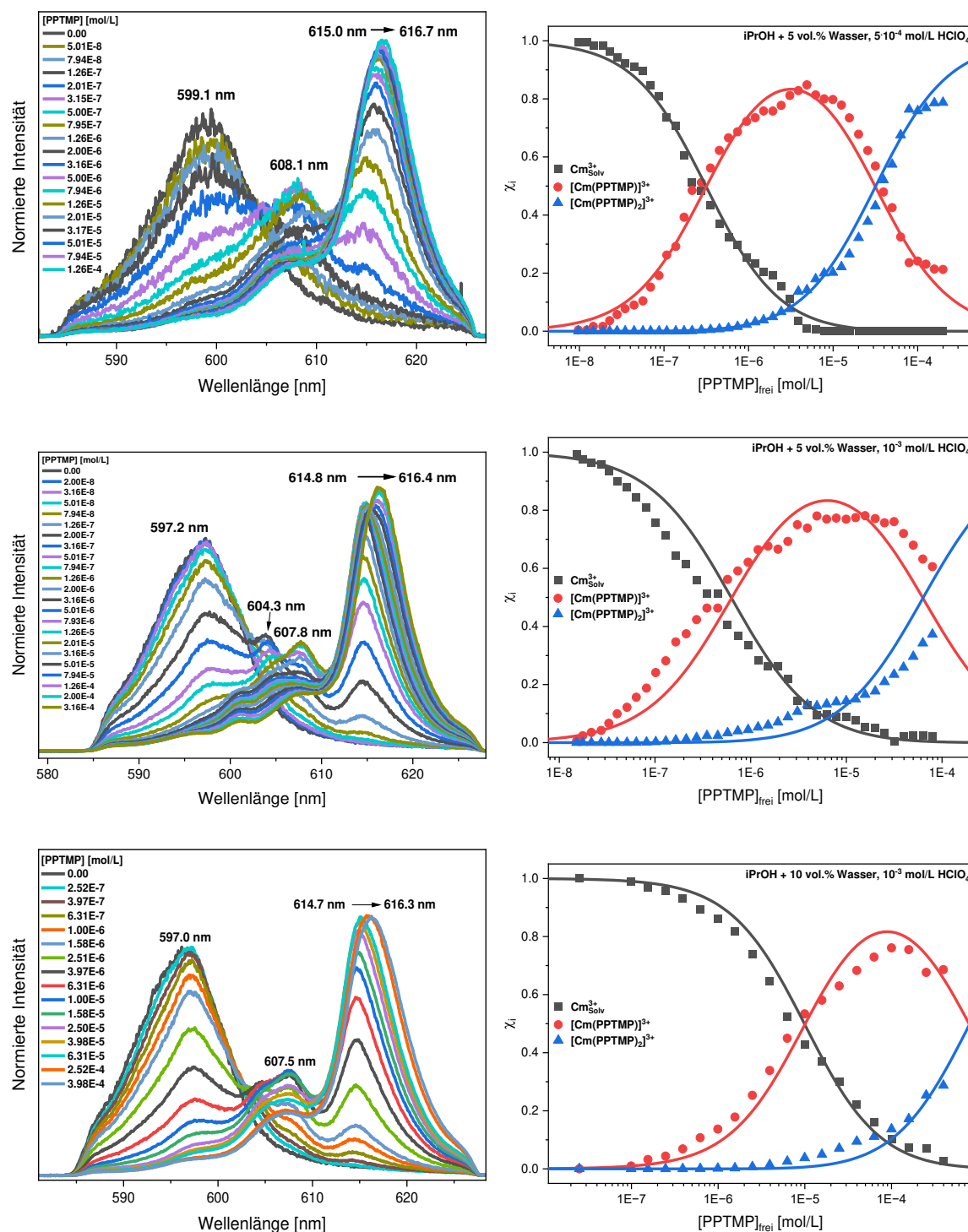


Abbildung 4.41: Links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in Isopropanol/Wasser-Gemischen in Anwesenheit von HClO_4 in Abhängigkeit der PPTMP-Konzentration. $[\text{Cm}(\text{III})] = 10^{-7}$ mol/L. **Rechts:** Speziesverteilung von Cm^{3+} und der $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in Isopropanol mit 5 vol.% H_2O in Anwesenheit von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L HClO_4 mit $\log \beta'_1 = 6.5$ ($f_{i(1:1)} = 1$) und $\log \beta'_2 = 11.0$ ($f_{i(1:2)} = 42$) (oben) bzw. 10^{-3} mol/L HClO_4 mit $\log \beta'_1 = 6.0$ ($f_{i(1:1)} = 1$) und $\log \beta'_2 = 10.4$ ($f_{i(1:2)} = 19.5$) (mitte) und mit 10 vol.% H_2O in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HClO_4 mit $\log \beta'_1 = 5.0$ ($f_{i(1:1)} = 1$) und $\log \beta'_2 = 8.1$ ($f_{i(1:2)} = 44$) (unten). Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechneten Speziesverteilungen mit den entsprechenden Stabilitätskonstanten.

Aus den Stabilitätskonstanten geht hervor, dass sich die Protonenkonzentration nur geringfügig auf die Komplexstabilität auswirkt. Eine Verdopplung des Wasseranteils schlägt sich jedoch in einem Stabilitätsunterschied des 1:2-Komplexes von etwa zwei Größenordnungen nieder. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass das Phänomen der bathochromen Verschiebung der Emissionsbande des 1:2-Komplexes keinem Einfluss der Protonenkonzentration unterliegt. Hohe Protonenkonzentrationen fördert jedoch die Bildung einer zweiten 1:1-Komplexspezies bei steigender Ligandkonzentration, wobei hier ein ähnlicher Effekt vorliegen muss wie für den 1:2-Komplex.

Komplexierung in Anwesenheit von HNO_3

Nachdem gezeigt wurde, dass Lösungsmittelleffekte eher eine untergeordnete Rolle spielen, soll der Einfluss des Anions genauer untersucht werden. ClO_4^- gilt als ein nicht koordinierendes Anion, wodurch ein Lösungsmittelmolekül, vorzugsweise Wasser, die neunte Koordinationsstelle des Cm(III) im 1:2-Komplex besetzt. Aus diesem Grund ist es von großem Interesse die Komplexierung in Anwesenheit eines stärker komplexierenden Anions, wie Nitrat, zu untersuchen. Die Cm(III)-Emissionsspektren in Isopropanol mit 5 vol.% Wasser in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HNO_3 als Funktion der PPTMP-Konzentration sowie das dazugehörige Speziationsdiagramm sind in Abbildung 4.42 dargestellt. Die Cm(III)-Emissionsspektren zeigen bei Abwesenheit von PPTMP eine Emissionsbande bei 601.0 nm mit einer Flanke auf der hypsochromen Seite. Damit ist die Emissionsbande um 7.1 nm zu dem Cm(III)-Aquoion verschoben. Dies resultiert aus der Koordination des Nitrats an Cm(III) und ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[9, 131] Mit steigender PPTMP-Konzentration kommt es zunächst zu dem Auftreten einer Bande bei 609.3 nm (1:1-Komplex), die eine größere bathochrome Verschiebung aufweist als in den HClO_4 -Systemen. Dies kann auf koordiniertes Nitrat zurückgeführt werden. Bei weiterer Erhöhung der PPTMP-Konzentration wird bei 616.4 nm eine weitere Emissionsbande (1:2-Komplex) beobachtet. Im Vergleich zu den zuvor untersuchten Systemen entspricht dies der Verschiebung der Emissionsbande des zweiten 1:2-Komplexes, der bei hohen Ligandkonzentrationen auftritt.

Das Speziationsdiagramm in Abbildung 4.42 (rechts) wurde unter Berücksichtigung der f_i -Faktoren (siehe Abbildung A 7) erhalten. Die Speziation der $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexe

($n = 1, 2$) hat einen ähnlichen Verlauf wie im analogen HClO_4 -System. Mit 65% fällt jedoch der maximale Anteil des 1:1-Komplexes geringer aus. Die Komplexstöchiometrie wurde durch die Steigungsanalyse (siehe Abbildung A 7) bestätigt. Die für die Komplexe bestimmten Stabilitätskonstanten sind für den $[\text{Cm}(\text{PPTMP})(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplex $\log \beta'_1 = 5.8 \pm 0.3$ und für den $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplex $\log \beta'_2 = 10.5 \pm 0.5$ und sind nahezu identisch wie im vergleichbaren HClO_4 System.

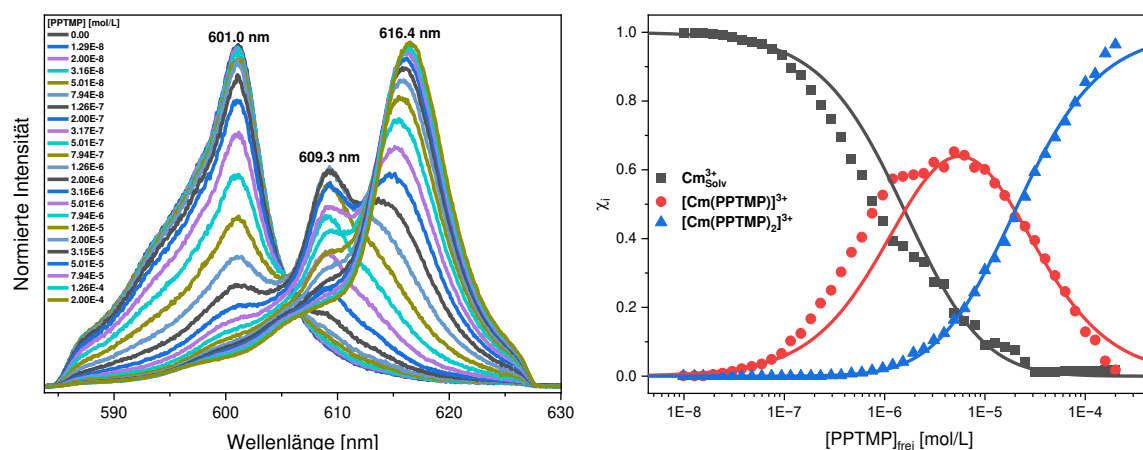


Abbildung 4.42: Links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in Isopropanol + 5 vol.% H_2O in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HNO_3 in Abhängigkeit der PPTMP-Konzentration. $[\text{Cm}(\text{III})] = 10^{-7}$ mol/L. Rechts: Speziesverteilung von Cm^{3+} und den beiden $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexen ($n = 1, 2$) in Isopropanol + 5 vol.% H_2O in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HNO_3 . Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log \beta'_1 = 5.8$ und $\log \beta'_2 = 10.5$ mit $f_{i(1:1)} = 1.6$ und $f_{i(1:2)} = 11.8$.

Die Emissionsspektren zeigen jedoch deutlich den Nitrateneinfluss auf die Komplexbildung des Cm(III)/PPTMP-Systems. Im Falle des 1:1-Komplexes liegt aufgrund der stärkeren bathochromen Verschiebung der Emissionsbande im Vergleich zu den HClO_4 -Systemen eine Koordination des Nitrations vor. Im Falle des 1:2-Komplexes zeigt sich ebenfalls eine stärkere bathochrome Verschiebung, die entsprechend der Verschiebung im HClO_4 -System bei hohen Ligandkonzentrationen ist. Darüber hinaus erfolgt keine weitere Veränderung der Emissionsbande mit zunehmender Ligandkonzentration. Folglich ist die neunte Koordinationsstelle durch Nitrat besetzt, wobei NO_3^- mit hoher Wahrscheinlichkeit monodentat gebunden wird. Die identische Verschiebung der Emissionsbande der 1:2-Komplexe im Nitratsystem und für HClO_4 bei hohen Ligandkonzentrationen bestätigt die Vermutung, dass bei hohen Ligandkonzentrationen die Carbonylgruppe des Pivalatankers eines weiteren PPTMP-Liganden anstelle des Lösungsmittelmoleküls

koordiniert. Daraus folgt eine quasi 1:3-Komplexspezies der Form $[\text{Cm}(\eta_{\text{N}}^4\text{-PPTMP})_2(\eta_{\text{O}}^1\text{-PPTMP})]^{3+}$.

4.5.2 Bestimmung thermodynamischer Daten der Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP in Isopropanol mit 5 vol.% Wasser in Anwesenheit von HClO_4 und HNO_3

Im Weiteren galt es zu klären, inwiefern sich die Komplexstabilität und Speziation bei unterschiedlichen Temperaturen entwickelt. Dazu wurde die Komplexierung von PPTMP mit Cm(III) in Isopropanol mit 5 vol.% Wasser in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HClO_4 bzw. HNO_3 im Temperaturbereich von 25 – 70 °C untersucht. Im HClO_4 -System zeigt sich mit steigender Temperatur eine Abnahme der Komplexierung, was in einer Zunahme der 1:1-Komplexspezies sowie geringfügig der Cm(III)-Solvensspezies resultiert, während die Speziesanteile der 1:2-Komplexspezies abnehmen. Im HNO_3 -System ist Gegenteiliges der Fall: mit steigender Temperatur ist eine zunehmende Bildung des $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_2]^{3+}$ -Komplexes bei gleichzeitiger Abnahme des $[\text{Cm}(\text{PPTMP})]^{3+}$ -Komplexes und der Cm(III)-Solvensspezies zu beobachten.

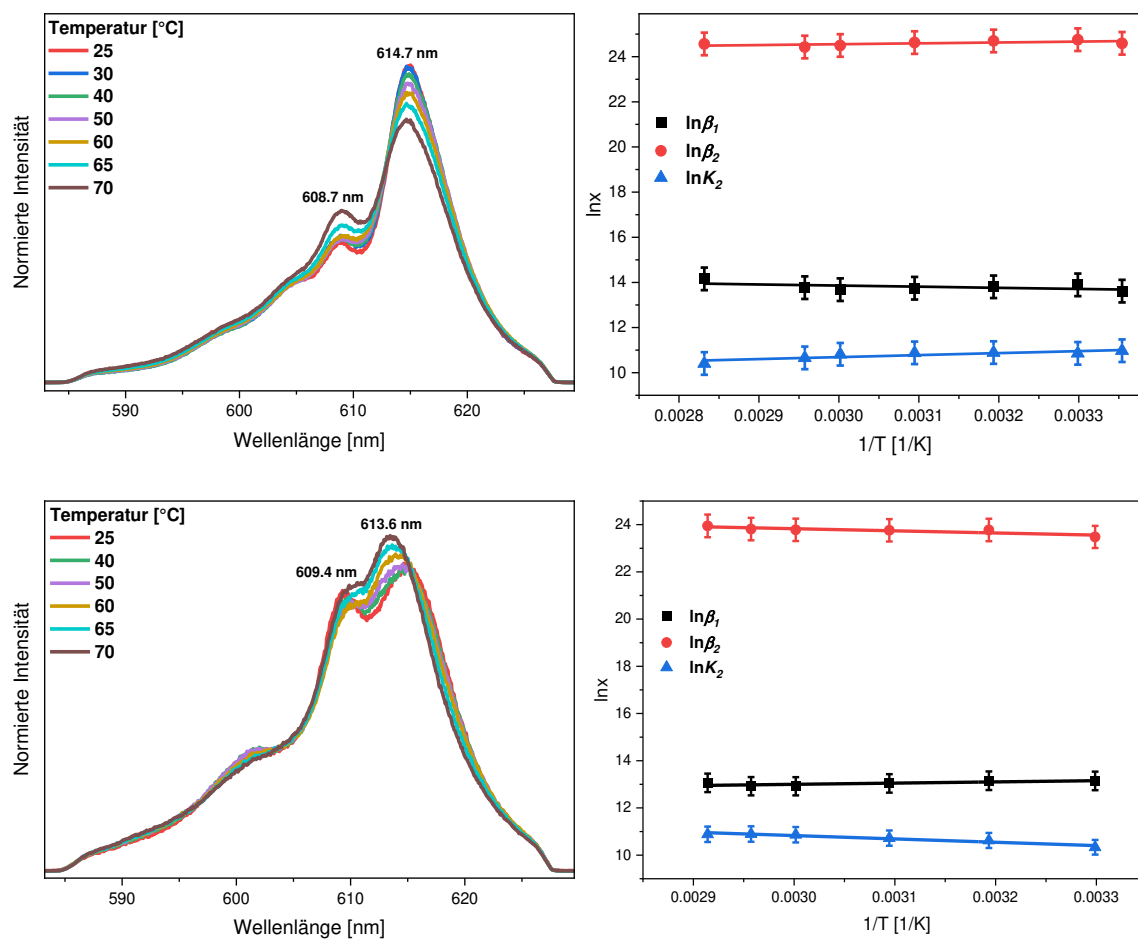


Abbildung 4.43: Links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in Isopropanol mit 5 vol.% H₂O in Anwesenheit von 10⁻³ mol/L HClO₄ (oben) bzw. HNO₃ (unten) in Abhängigkeit der Temperatur. **Rechts:** Logarithmische Auftragung der konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Cm(III) mit PPTMP in Isopropanol mit 5 vol.% H₂O in Abhängigkeit der inverse Temperatur. [Cm(III)] = 10⁻⁷ mol/L, [PPTMP] = 3.98·10⁻⁶ mol/L (HClO₄), [PPTMP] = 2.51·10⁻⁶ mol/L (HNO₃).

Mit Hilfe der Einzelkomponentenspektren wird eine Peakentfaltung durchgeführt, um die temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten zu bestimmen. Dabei wurden die in Abbildung 4.43 gezeigten Van't-Hoff-Auftragungen erhalten. Die hieraus bestimmten Reaktionsenthalpien $\Delta_R H$, Reaktionsentropien $\Delta_R S$ und freie Reaktionsenthalpien $\Delta_R G$ sowie die konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Cm(III) mit PPTMP sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Reaktionsenthalpien ($\Delta_R H$), Reaktionsentropien ($\Delta_R S$) und die freie Reaktionsenthalpien ($\Delta_R G$) für die Komplexierung von Cm(III) durch PPTMP in Isopropanol mit 5 vol.% in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L $HClO_4$ bzw. 10^{-3} mol/L HNO_3 .

$\Delta_R H$ [kJ/mol]	$\Delta_R S$ [J/mol·K]	$\Delta_R G$ (298 K) [kJ/mol]	Berechnete $\log n$ (298 K)	Experimentelle $\log n$
Isopropanol +5 vol.% H_2O und 10^{-3} mol/L $HClO_4$				
$\log \beta_1$				
4.1 ± 2.0	127.7 ± 11	-33.9 ± 3	5.9 ± 0.3	6.0 ± 0.3
$\log \beta_2$				
-3.2 ± 1.5	194.6 ± 17	-61.2 ± 6	10.7 ± 0.5	10.4 ± 0.5
$\log K_2$				
-7.3 ± 3.5	66.9 ± 7	-27.3 ± 3	4.8 ± 0.2	4.6 ± 0.2
Isopropanol +5 vol.% H_2O und 10^{-3} mol/L HNO_3				
$\log \beta_1$				
-4.3 ± 2.0	95.3 ± 10	-32.7 ± 3	5.7 ± 0.3	5.8 ± 0.3
$\log \beta_2$				
7.5 ± 3.5	220.7 ± 19	-58.3 ± 6	10.2 ± 0.5	10.5 ± 0.5
$\log K_2$				
11.8 ± 6.0	125.4 ± 10	-25.6 ± 3	4.5 ± 0.2	4.5 ± 0.2

Die für 298 K berechneten Stabilitätskonstanten sind dabei in guter Übereinstimmung mit den Stabilitätskonstanten, die aus den TRLFS-Untersuchungen bei Raumtemperatur erhalten wurden. Im $HClO_4$ -System ist die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H > 0$ für die Bildung des 1:1-Komplexes, daher ist diese Reaktion schwach endotherm. Der zweite Komplexierungsschritt ist exotherm, wodurch die Gesamtreaktion zur Bildung des 1:2-Komplexes ebenfalls exotherm ist. Im HNO_3 -System hingegen sind die Vorzeichen umgekehrt, woraus folgt, dass es sich bei der Bildung des 1:1-Komplexes um eine schwach exotherme Reaktion handelt. Das ΔH für den zweiten Schritt und somit für die Gesamtreaktion zur Bildung des 1:2-Komplexes ist dagegen positiv. Dabei sind alle Reaktionsschritte in beiden Systemen entropiegetrieben. Insgesamt sind die Komplexierungsreaktionen in beiden Systemen nur sehr gering von der Temperatur abhängig.

4.5.3 Komplexierung von Ln(III) und An(III) in Aceton/Wasser-Gemischen

Die Untersuchungen zur Komplexierung von PPTMP mit dreiwertigen An und Ln wurden in Zusammenarbeit mehrerer Forschungsgruppen durchgeführt. Am Forschungszentrum Jülich wurden die Extraktionseigenschaften, in der Anorganischen Chemie des KITs wurde die Synthese und Funktionalisierung des Liganden sowie Festkörperstrukturen der Ln(III)-Komplexe untersucht. Im Hinblick auf eine mögliche Eignung von PPTMP als Extraktionsligand gedacht ist, ist es von essenzieller Bedeutung mehr über die Komplexierung von Ln(III) und An(III) in Lösung zu erfahren. Daher wurden neben den TRLFS-Untersuchungen in Isopropanol NMR-Untersuchungen zur Komplexierung von Ln(III) und Am(III) mit PPTMP durchgeführt. Hierfür werden jedoch deutlich höhere Ligandkonzentrationen benötigt und Isopropanol bietet hierzu nicht die ausreichende Löslichkeit. Daher wurden die folgenden Komplexierungsstudien in Aceton durchgeführt.

4.5.3.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Ln(III) und Am(III) mit PPTMP

Für ein tieferes Verständnis der Ligand-Metall-Wechselwirkungen wurde die NMR-Spektroskopie herangezogen. Zunächst wurde anhand von Titrationsexperimenten die Speziation der Ln(III) (La, Sm und Lu) sowie Y(III) bestimmt. Abbildung 4.44 zeigt die Spektren der Titrationsreihen von Lu(III) und La(III) mit PPTMP in Aceton- d_6 im Bereich von 5.0 – 10.0 ppm. Für Lu(III) sind bereits bei einem M:L-Verhältnis von 1:0.5 mehrere Signalsätze zu beobachten, die eine unterschiedliche Verschiebung zum freien PPTMP aufweisen. Demnach kommt es zur Bildung von zwei verschiedenen Komplexspezies. Am deutlichsten lässt sich dies an den markierten Signalen erkennen, die der CH_2 -Gruppe der Pivalat-Einheit zugeordnet werden können. Die rot unterlegten Signale werden dabei dem 1:1-Komplex und die grün unterlegten Signale dem 1:2-Komplex zugeordnet. Mit steigender PPTMP-Konzentration ist eine zunehmende Bildung des 1:2-Komplexes zu beobachten. Ab M:L = 1:2.0 sind die Signale des 1:1-Komplexes nicht mehr zu erkennen, allerdings werden nun die Signale des freien Liganden beobachtet.

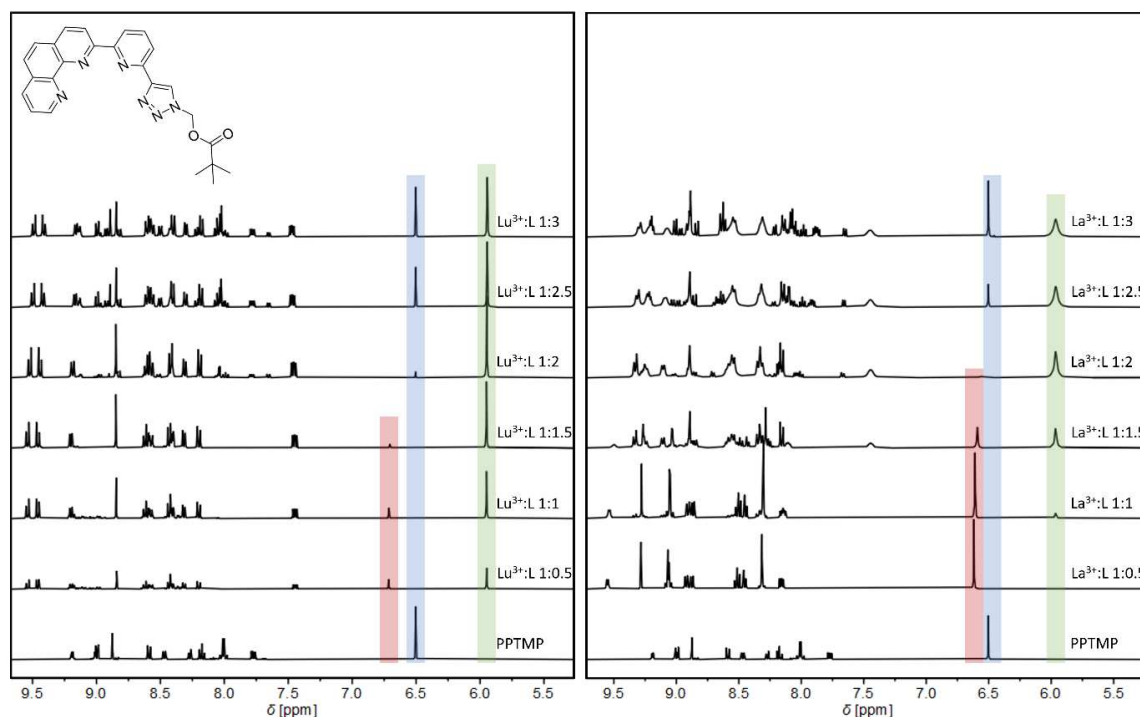


Abbildung 4.44: Links: ^1H -NMR-Spektren (400.13 MHz, 300 K) von Lu(III) in Aceton- d_6 bei verschiedenen PPTMP-Konzentrationen. **Rechts:** ^1H -NMR-Spektren (400.13 MHz, 300 K) von La(III) in Aceton- d_6 bei verschiedenen PPTMP-Konzentrationen. Blau: Signale des freien PPTMP, Rot: Signale des 1:1-Komplexes, Grün: Signale des 1:2-Komplexes.

Für La(III) zeigt sich ein geringfügig anderes Bild als für Lu(III). Hier werden zwar ebenfalls zwei Komplexspezies beobachtet, allerdings wird hier ein deutlich höherer Anteil an 1:1-Komplex gebildet. Dabei zeigt sich bei M:L-Verhältnissen unterhalb von 1:1.0 keine zeitgleiche Bildung beider Komplexspezies. Die Signale des 1:2-Komplexes sind erst ab einem M:L = 1:1.0 zu erkennen. Des Weiteren tritt eine Verbreiterung der Signale des 1:2-Komplexes auf. Dies lässt auf einen Ligandenaustausch oder auf die Bildung einer zweiten 1:2-Komplexspezies schließen. Für Y(III) und Sm(III) wurden ähnliche Ergebnisse erhalten (siehe Abbildung A 8). Die Bildung des 1:2-Komplexes tritt dabei mit abnehmendem Ionenradius bereits bei geringeren Ligandkonzentrationen auf, was auf eine Zunahme der Komplexstabilität entlang der Lanthanidenserie schließen lässt.

Neben den Ln(III)-Komplexen wurde ebenfalls ein Am(III)-Komplex NMR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 4.45 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Am}(\text{PPTMP})]^{3+}$ und PPTMP.

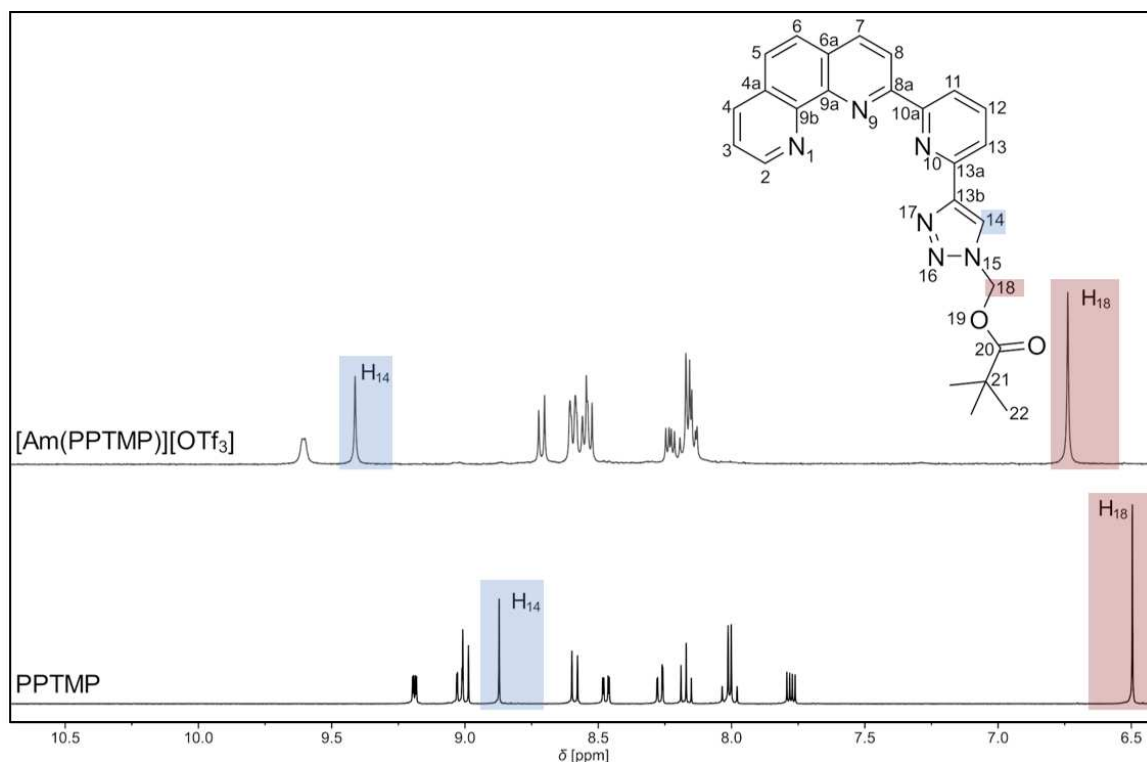


Abbildung 4.45: ^1H -NMR-Spektren (400.13 MHz, 300 K) von $[\text{Am}(\text{PPTMP})][\text{OTf}_3]$ und PPTMP in Aceton-d_6 .

Im Vergleich zu PPTMP lassen sich für H-14 und H-18 des Am(III)-Komplexes Tieffeldverschiebungen von bis zu 0.5 ppm beobachten. Eine weitere Zuordnung der Signale erweist sich aufgrund überlagernder Signale als schwierig.

Im Gegensatz zum 1:1-Komplex zeigt der 1:2-Komplex von Am(III) eine starke Linienverbreiterung (siehe Abbildung A 9), weshalb eine Zuordnung der Signale nicht möglich ist. Die Linienverbreiterung resultiert wahrscheinlich, analog zu den Lanthaniden, aus einem erhöhten Ligandenaustausch und/oder der Bildung einer zweiten 1:2-Komplexspezies. Letztere Schlussfolgerung deckt sich mit einer beobachteten zweiten 1:2-Komplexspezies im Rahmen der TRLFS-Untersuchungen in Isopropanol.

Frühere Studien zeigten, dass sich die chemische Verschiebung der koordinierenden Stickstoffe in Am(III)- und Ln(III)-Komplexen, trotz ähnlicher Komplexstrukturen, deutlich unterscheiden.^[88-89, 137] Diese Unterschiede in der Verschiebung sind auf einen höheren kovalenten Anteil in der Am(III)-N-Wechselwirkung zurückzuführen und erklärt die höhere Stabilität der An(III)-Komplexe und die Selektivität dieser Liganden für die An(III) gegenüber den Ln(III). Da die starke Linienverbreiterung des $[\text{Am}(\text{PPTMP})_2]^{3+}$ -

Komplexes eine Untersuchung der ^1H - ^{15}N -Wechselwirkungen nicht zulässt, wurde lediglich der 1:1-Komplex untersucht. Abbildung 4.46 zeigt die ^1H , ^{15}N -HMQC-Korrelationsspektren für den 1:1-Komplex von Am(III) und die 1:1-Komplexe der Ln(III) (Y, La, Lu). Für den Am(III)-Komplex werden nur zwei Signale bei 255 ppm und 380 ppm beobachtet. Diese beiden Signale wurden den nicht koordinierenden Stickstoffen N-15 und N-16 zugeordnet. Die Signale für die koordinierenden Stickstoffe konnten nicht beobachtet werden. Dies resultiert zum einen aus der geringen Konzentration des Liganden in Lösung und zum anderen aus dem schwachen, aber dennoch vorhandenen, paramagnetischen Einflusses des Am(III).

Für die Ln(III) wurden neben den nicht koordinierenden Stickstoffatomen, die nur minimale Verschiebungen zum freien PPTMP aufweisen (siehe

Tabelle 12), auch die um 20 – 30 ppm verschobenen Signale der koordinierenden Stickstoffatome beobachtet. Dies deckt sich mit Beobachtungen aus früheren NMR-Untersuchungen.^[88, 137]

Tabelle 12: Chemische Verschiebung der Stickstoffe der $[\text{M}(\text{PPTMP})]^{3+}$ -Komplexe (M(III) = Am, Y, La, Lu) und des freien PPTMP.

M(III)	N-1	N-9	N-10	N-15	N-16	N-17
-	312	304	298	252	375	367
Am	-	-	-	253	379	-
Y	267	262	267	257	369	318
La	282	275	275	255	367	331
Lu	266	264	-	255	370	320

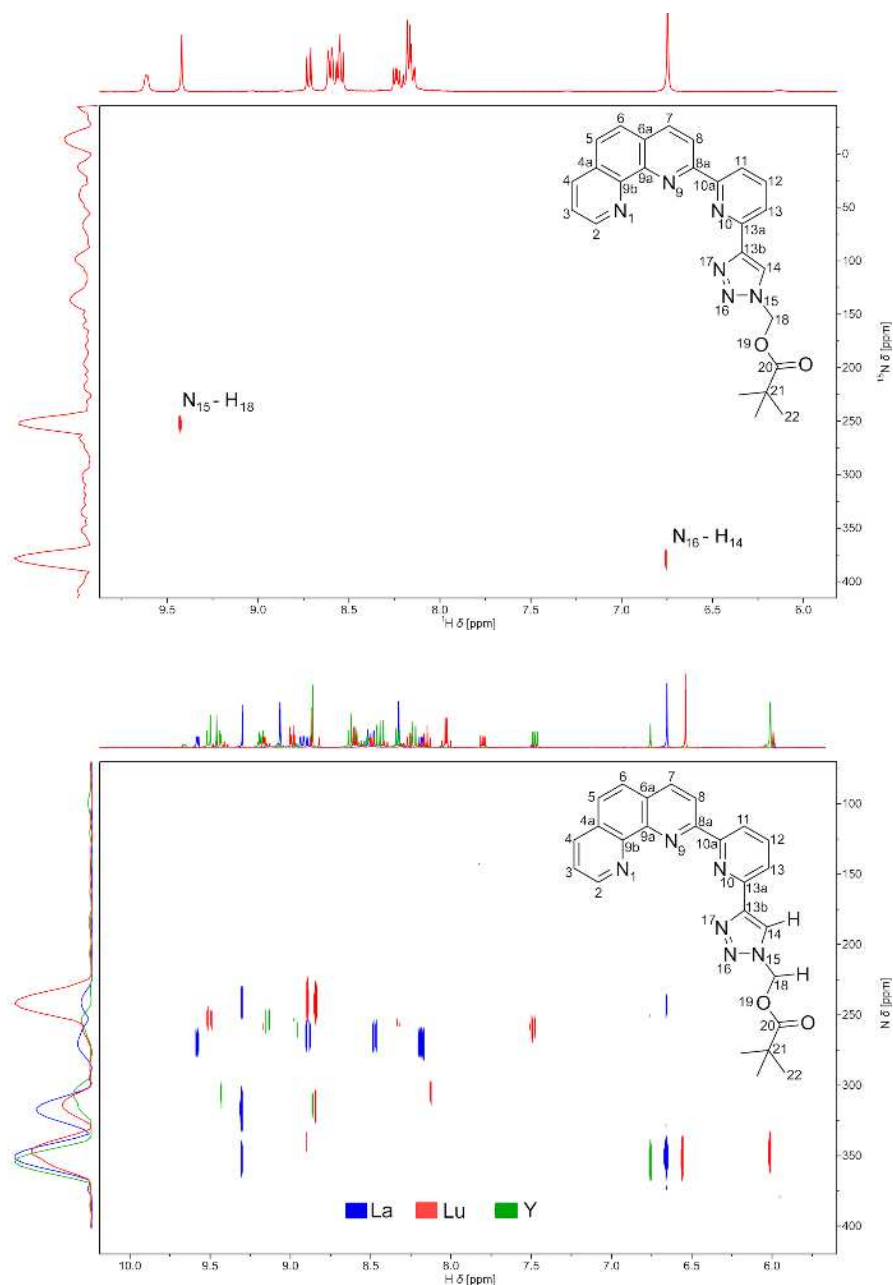


Abbildung 4.46: Links: ¹H, ¹⁵N HMQC-Korrelationsspektrum des [Am(PPTMP)]³⁺-Komplexes in Aceton-d₆. Rechts: Überlagerung von ¹H, ¹⁵N HMQC-Korrektionsspektren von [M(PPTMP)]³⁺-Komplexen (M = Y, La, Lu) in Aceton-d₆.

4.5.3.2 Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP in Aceton/Wasser-Gemischen

Da die Stabilitätskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln sehr unterschiedlich sind, wurden ergänzend zu den NMR-Untersuchungen TRLFS-Studien in Aceton mit unterschiedlichem Wassergehalt durchgeführt. Abbildung 4.47 zeigt die Cm(III)-Emissionsspektren in Aceton mit 5 vol.% (oben), 10 vol.% (mitte) und 50 vol.% (unten) Wasser in Abhängigkeit der PPTMP-Konzentration. Die Cm(III)-Emissionsspektren zeigen in Abwesenheit von PPTMP breite Banden im Bereich von 593.9 – 597.4 nm (siehe Kapitel 4.5.3.3). Mit steigender PPTMP-Konzentration werden die Emissionsspektren breiter, was darauf hindeutet, dass sich der 1:1-Komplex bildet. Bei weiterer Ligandzugabe wird eine Emissionsbande bei 604.5 nm deutlich sichtbar, die bei Wasseranteilen von 10 vol.% bzw. 50 vol.% eine Schulter auf der bathochromen Seite (607.8 nm) aufweist. Wird die PPTMP-Konzentration schrittweise weiter erhöht, wird im System mit 5 vol.% eine Emissionsbande bei 616.9 nm sichtbar, die eine Schulter auf der hypsochromen Seite bei 614.6 nm aufweist. Diese Schulter verschwindet im Verlaufe der Titration. Bei höherem Wassergehalt bildet sich zunächst die 1:2-Komplexspezies mit einem Emissionsmaximum bei 614.8 nm, welches sich auf 616.2 – 616.8 nm verschiebt. Da die Lage der Emissionsbanden in guter Übereinstimmung mit denen in Isopropanol ist, werden diese den $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexen ($n = 1, 2$) zugeordnet. Da ebenfalls die Verschiebung der Emissionsbanden der 1:2-Komplexe von 1.6 nm mit zunehmender Ligandkonzentration in gutem Einklang zu den Ergebnissen in Isopropanol steht, wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um dieselbe $[\text{Cm}(\eta_{\text{N}}^4\text{-PPTMP})_2(\eta_{\text{O}}^1\text{-PPTMP})]^{3+}$ -Spezies handelt. Die Bildung dieser Spezies wird offenbar in Aceton begünstigt.

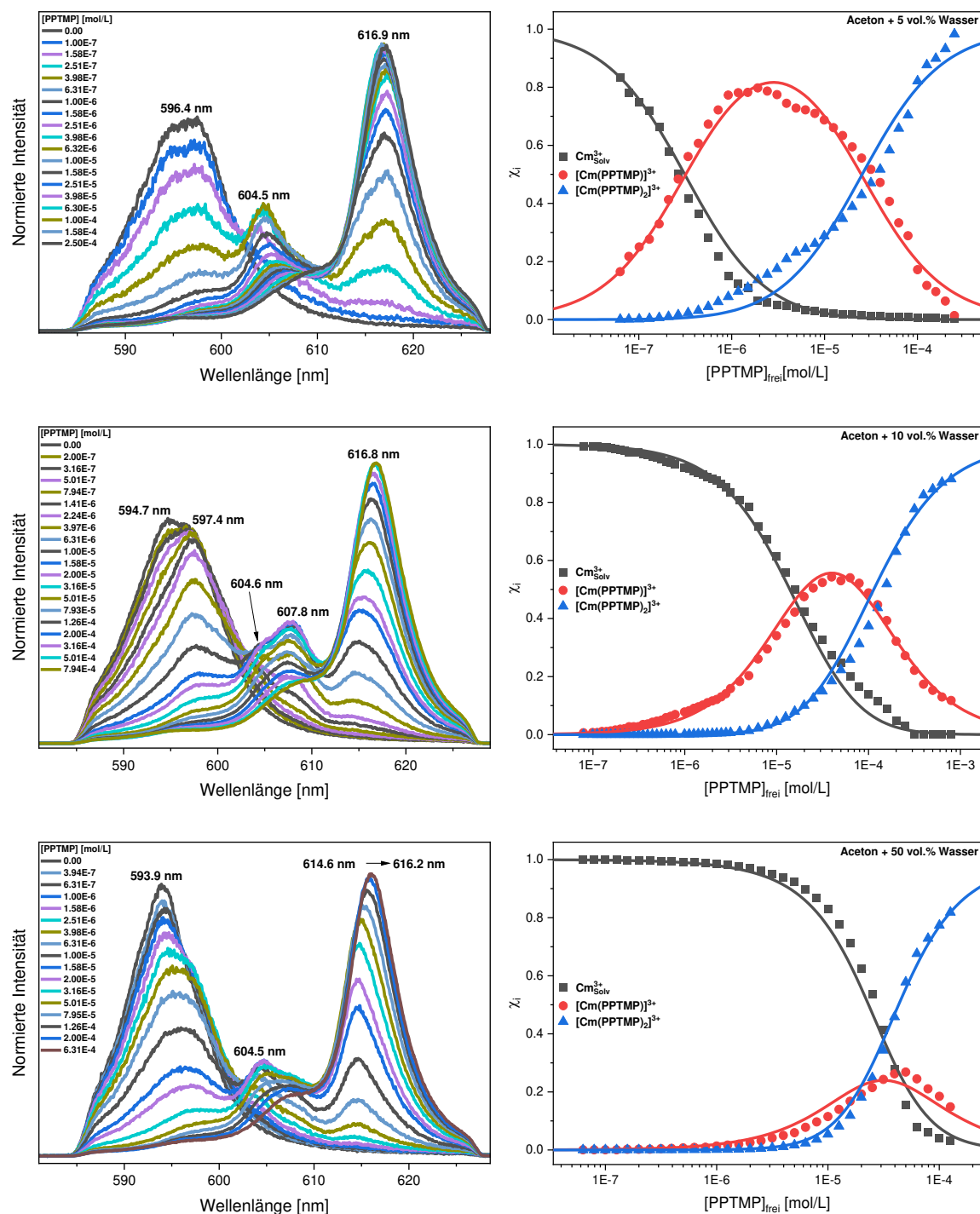


Abbildung 4.47: Links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen in Abhängigkeit der PPTMP-Konzentration. $[\text{Cm}(\text{III})] = 10^{-7} \text{ mol/L}$. Rechts: Speziesverteilung von Cm^{3+} und der $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in Aceton mit 5 vol.% H_2O mit $\log \beta'_1 = 6.5$ ($f_{i(1:1)} = 1.6$) und $\log \beta'_2 = 11.1$ ($f_{i(1:2)} = 29$) (oben), 10 vol.% H_2O mit $\log \beta'_1 = 4.8$ ($f_{i(1:1)} = 1.6$) und $\log \beta'_2 = 8.8$ ($f_{i(1:2)} = 15$) (mitte) und 50 vol.% H_2O mit $\log \beta'_1 = 4.3$ ($f_{i(1:1)} = 1.6$) und $\log \beta'_2 = 9.0$ ($f_{i(1:2)} = 11.5$) (unten). Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechneten Speziesverteilungen mit den entsprechenden Stabilitätskonstanten.

Darüber hinaus wird die Bildung der $[\text{Cm}(\eta_{\text{N}}^4\text{-PPTMP})_2(\eta_{\text{O}}^1\text{-PPTMP})]^{3+}$ -Spezies mit steigendem Wassergehalt zu höheren PPTMP-Konzentrationen verschoben. Dies ist auf die zunehmende Anzahl an Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) zurückzuführen. Da Wasser stärker an das Metallion koordiniert als die organischen Lösungsmittelmoleküle, ist die Bildung der $[\text{Cm}(\eta_{\text{N}}^4\text{-PPTMP})_2(\eta_{\text{O}}^1\text{-PPTMP})]^{3+}$ -Spezies erschwert und höhere PPTMP-Konzentrationen sind erforderlich.

Aus den Speziationsdiagrammen in Abbildung 4.47 (rechts) ist zu erkennen, dass mit steigendem Wassergehalt für die Komplexierung höhere Ligandkonzentrationen benötigt werden. Zudem nehmen die Anteile an 1:1-Komplex ab. Ebenso geht aus den Speziationsdiagrammen und den Stabilitätskonstanten (siehe Tabelle 13) hervor, dass die Komplexstabilität mit steigendem Wassergehalt abnimmt. Dies wurde bereits in den Isopropanol/Wasser-Gemischen beobachtet. Die Steigungsanalysen, die die Komplexstöchiometrie bestätigen sind im Anhang in Abbildung A 10 dargestellt.

Tabelle 13: Konditionale Stabilitätskonstanten $\log\beta'_1$ und $\log\beta'_2$ für die $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in Aceton/Wasser-Gemischen.

	5 vol.% H ₂ O	10 vol.% H ₂ O	50 vol.% H ₂ O
$\log\beta'_1$	6.5 ± 0.3	4.8 ± 0.2	4.3 ± 0.2
$\log\beta'_2$	11.1 ± 0.5	8.8 ± 0.4	9.0 ± 0.5

Komplexierung in Anwesenheit von HClO₄ und HNO₃

Im Hinblick auf Extraktionsbedingungen wurde die Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP in Aceton mit 10 vol.% Wasser auch in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HClO₄ bzw. HNO₃ untersucht. Die Cm(III)-Emissionsspektren in Abhängigkeit der PPTMP-Konzentration sowie die jeweiligen Speziationsdiagramme sind in Abbildung 4.48 dargestellt. In Anwesenheit von HClO₄ wird die Bildung des 1:1-Komplexes (604.4 nm) und des 1:2-Komplexes (614.5 nm) beobachtet. Der 1:2-Komplex verschiebt sich bei hohen Ligandkonzentrationen zu 616.1 nm. Die Cm(III)-Emissionsspektren in Anwesenheit von HNO₃ zeigen auch hier die Bildung des $[\text{Cm}(\text{PPTMP})(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexes (609.3 nm). Des Weiteren wird die Bildung des 1:2-Komplexes mit einer Emissionsbande bei 616.5 nm beobachtet. Hierbei handelt es sich mit aller Wahrscheinlichkeit um die Nitratspezies des 1:2-Komplexes ($[\text{Cm}(\text{PPTMP})(\text{NO}_3)_2]^+$). Die in Abbildung 4.48 (rechts) dargestellten Speziationsdiagramme zeigen, dass in

Anwesenheit von Nitrat deutlich mehr 1:1-Komplex gebildet wird als in Anwesenheit von HClO_4 . Für die Bildung des 1:2-Komplexes wird bei Anwesenheit von HNO_3 eine höhere Ligandkonzentration benötigt als im vergleichbaren HClO_4 -System. Dies zeigt sich auch in den Stabilitätskonstanten für die 1:2-Komplexe. Die Stöchiometrie wird durch die Steigungsanalysen (siehe Abbildung A 11) bestätigt, die hieraus bestimmten Stabilitätskonstanten für die $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

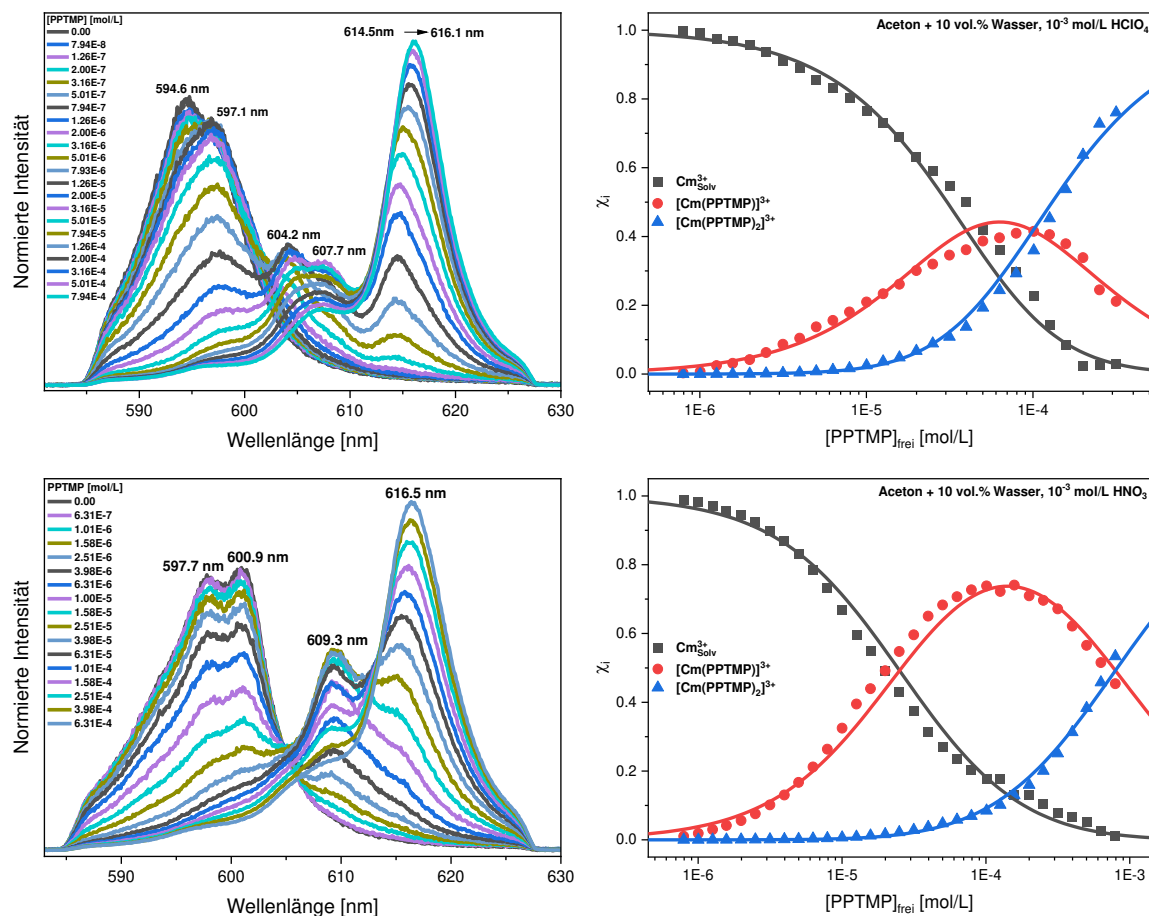


Abbildung 4.48: Links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in Aceton mit 10 vol.% H₂O in Anwesenheit von 10⁻³ mol/L HClO₄ (oben) bzw. HNO₃ (unten) in Abhängigkeit der PPTMP-Konzentration. [Cm(III)] = 10⁻⁷ mol/L. Rechts: Speziesverteilung von Cm³⁺ und den [Cm(PPTMP)_n]³⁺-Komplexen ($n = 1, 2$) in Aceton mit 10 vol.% H₂O in Anwesenheit von 10⁻³ mol/L HClO₄ (oben) mit $\log \beta'_1 = 4.4$ ($f_{i(1:1)} = 1.6$) und $\log \beta'_2 = 8.4$ ($f_{i(1:2)} = 20$) bzw. HNO₃ (unten) mit $\log \beta'_1 = 4.6$ ($f_{i(1:1)} = 1.6$) und $\log \beta'_2 = 7.7$ ($f_{i(1:2)} = 30$). Die Punkte stellen die gemessenen Daten dar, die Linien die berechneten Speziesverteilungen mit den entsprechenden Stabilitätskonstanten.

Tabelle 14: Konditionale Stabilitätskonstanten $\log\beta'_1$ und $\log\beta'_2$ für die $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in Aceton mit 10 vol.% in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HClO_4 .

	10 vol.% H_2O	
	10^{-3} mol/L HClO_4	10^{-3} mol/L HNO_3
$\log\beta'_1$	4.4 ± 0.2	4.6 ± 0.2
$\log\beta'_2$	8.4 ± 0.4	7.7 ± 0.4

Vibronische Seitenbandenspektroskopie von Cm(III) mit PPTMP

Die Verschiebung der Emissionsbande des 1:2-Komplexes auf 616 – 617 nm wird entweder durch die zusätzliche Koordination einer Carbonylgruppe oder bei Anwesenheit von HNO_3 durch die Koordination von NO_3^- verursacht. Allerdings fehlte bisher für diese Annahme der eindeutige experimentelle Nachweis, weshalb die Komplexspezies mittels vibronische Seitenbandenspektroskopie (VSBS) in Aceton untersucht wurden. Hierbei können Schwingungen funktioneller Gruppen, die direkt an das M(III) gebunden sind, detektiert werden. Die Cm(III)-Spektren enthalten die *zero phonon line* (ZPL), die durch den ${}^6\text{D}'_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}'_{7/2}$ -Übergang entsteht. Die vibronischen Seitenbanden entstehen durch Änderungen im Dipolmoment des Ligandenfelds und werden durch die Anregung des Cm(III) erzeugt.^[139-143] Die Energien der vibronischen Seitenbanden können nach Gleichung (30) in die entsprechenden Schwingungsenergien umgerechnet werden.

$$E_{\text{Schwingung}} = E_{\text{ZPL}} - E_{\text{vibronische Seitenbande}} \quad (30)$$

Abbildung 4.49 zeigt die vibronischen Seitenbanden der 1:2-Komplexe in Aceton mit unterschiedlichem Wassergehalt in Anwesenheit von HClO_4 . Mit 10 vol.% Wasser zeigt sich eine leichte Bande im Bereich um 1777 cm^{-1} . In diesem Bereich werden die Streckerschwingungen von Carbonylgruppe in Esterfunktionen erwartet.^[144-146] Diese Bande spricht dafür, dass hier eine Carbonylgruppe an das Metallion koordiniert. Da diese Bande allerdings sehr schwach ausgeprägt ist, wurde der Wassergehalt auf 5 vol.% erniedrigt, wodurch die Bildung der zweiten 1:2-Spezies begünstigt wird. Bei 1777 cm^{-1} zeigt sich nun eine deutliche Bande, die die Existenz und Bildung des $[\text{Cm}(\eta_{\text{N}}^4\text{-PPTMP})_2(\eta_{\text{O}}^1\text{-PPTMP})]^{3+}$ -Komplexes bestätigt.

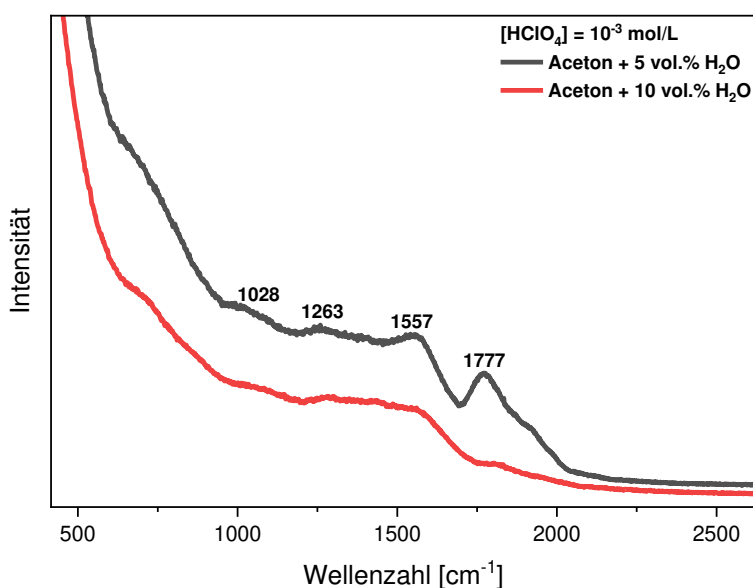


Abbildung 4.49: Cm(III)-Emissionsspektren der vibronischen Seitenbanden des $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_2]^{3+}$ -Komplexes in Aceton mit unterschiedlichem Wassergehalt in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HClO_4 .

4.5.3.3 Speziation von Cm(III) in Aceton/Wasser-Gemischen

Mit Ausnahme der gezeigten Untersuchungen in Kapitel 4.5.3.1 und 4.5.3.2 wurden bisher keine Komplektierungsstudien von Cm(III) in Aceton durchgeführt. Schlussfolgernd bestehen daher offene Fragen zur Speziation der Cm(III)-Solvensspezies in Aceton/Wasser-Gemischen. Diese Informationen sind essenziell für die Startbedingungen jeder Konzentrationsreihe sowie für die darauffolgende Spektrenauswertung mittels Peakentfaltung. Aus diesem Grund wurde die Speziation der Solvensspezies von Cm(III) in Aceton/Wasser-Gemischen untersucht. Wichtige Kenngrößen hierzu sind die Verschiebungen der Emissionsbande sowie die Lebensdauer in Abhängigkeit des Wassergehalts des Gemisches. Abbildung 4.50 (links) zeigt die Cm(III)-Emissionsspektren in verschiedenen Aceton/Wasser-Gemischen. In reinem Aceton weist das Emissionsspektrum eine Bande bei 597.0 nm auf und ist damit um 3.2 nm zu dem Cm(III)-Aquoion, $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, verschoben. Die Cm(III)-Solvensspezies hat mit $150 \pm 6 \mu\text{s}$ eine deutlich längere Fluoreszenzlebensdauer als das Cm(III)-Aquoion mit $65 \pm 2 \mu\text{s}$.^[81] Erwartungsgemäß sind vorwiegend Acetonmoleküle in der ersten Koordinationssphäre vorhanden. Mittels der Gleichung nach Kimura *et al.* (siehe Gleichung (4)) wurden 3.4 ± 0.5 Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre für

diese Cm(III)-Solvensspezies ermittelt. Dies kann daran liegen, dass das Aceton nicht explizit getrocknet wurde, wodurch Wasserreste vorhanden sein können.

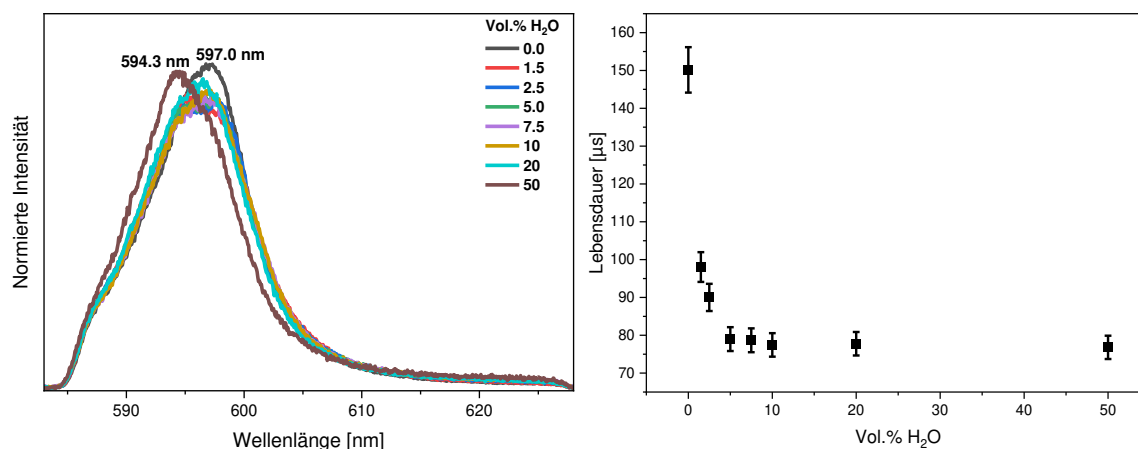


Abbildung 4.50: Links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in Aceton mit unterschiedlichem H₂O-Gehalt. [Cm(III)] = 10⁻⁷ mol/L, [H⁺] = 10⁻³ mol/L. Rechts: Fluoreszenzlebensdauern der Cm(III)-Solvensspezies in Abhängigkeit des H₂O-Gehalts.

Wird der Wassergehalt nun schrittweise erhöht, kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung der Emissionsbande, was aufgrund des Austauschs der Acetonmoleküle durch Wassermoleküle in erster Koordinationssphäre erklärbar ist. Bei einem Wassergehalt von 50% liegt das Maximum der Emissionsbande bei 594.3 nm und ist damit nur noch um 0.6 nm zum Cm(III)-Aquoion verschoben. In Tabelle 15 sind die Fluoreszenzlebensdauern und die daraus berechneten Wassermoleküle in erster Koordinationssphäre zusammengefasst. Mit zunehmendem Wassergehalt ist eine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer zu erkennen, wobei ab 5 vol.% Wasser keine weitere Änderung in der ersten Koordinationssphäre beobachtet wird.

Tabelle 15: Fluoreszenzlebensdauern τ der Cm(III)-Solvensspezies in Aceton mit verschiedenem H₂O-Gehalt und die daraus berechnete Zahl der Wassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre.

Vol.% H ₂ O	Lebensdauer τ [μ s]	n(H ₂ O)
0.0	150 ± 6	3.4 ± 0.5
1.5	98.0 ± 4	5.8 ± 0.5
2.5	90.0 ± 4	6.3 ± 0.5
5.0	79.0 ± 3	7.3 ± 0.5
7.5	78.7 ± 3	7.4 ± 0.5
10	77.5 ± 3	7.5 ± 0.5
20	77.8 ± 3	7.5 ± 0.5
50	76.8 ± 3	7.6 ± 0.5

5 Zusammenfassung

Die Arbeiten dieser Dissertation wurden im Rahmen des europäischen Verbundprojektes PATRICIA durchgeführt. Ziel des Projektes war es, CHON-kompatible Alternativen zum Referenzmolekül $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ für den AmSel-Prozess zu untersuchen. Als Teil dieses Verbundprojektes wurden im Rahmen dieser Arbeit neben anwendungsbezogenen Extraktionsarbeiten verschiedene grundlegende Untersuchungen zur Koordinationschemie der vierzähligen Liganden PrOH-BPTD, Octacid-BTBP und PPTMP durchgeführt.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Extraktionschemie von PrOH-BPTD zur selektiven Trennung von dreiwertigem Americium von Cm(III) und den Spaltlanthaniden. Die Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse der An(III) und Ln(III) im PrOH-BPTD/TODGA-System von der Salpetersäure- sowie der PrOH-BPTD-Konzentration wurde mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmt. In der organischen Phase wurde hierzu erstmals das Kerosin ISANE eingesetzt. Für die Trennung von Am(III) und La(III) sowie den leichten Ln(III) wurden Trennfaktoren zwischen 3.9 (La(III)) und 170 (Eu(III)) erhalten. Der Fokus der Arbeit lag indes auf der Trennung von Am(III) und Cm(III), wobei ein Trennfaktor von $\text{SF}_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.3 - 2.8$ mit PrOH-BPTD ermittelt wurde. Demnach kann Am(III) im Säurebereich $[\text{HNO}_3] = 0.31 - 0.38 \text{ mol/L}$ selektiv von Cm(III) als auch den dreiwertigen Lanthaniden abgetrennt werden.

In weiteren Untersuchungen wurde die Effizienz der Am(III)-Trennung bei erhöhten Nd(III)-Konzentrationen sowie aus einer PUREX-Raffinat-Simulationslösung (HAR-Lösung) untersucht. Hierbei zeigten sich ebenfalls hohe Selektivitäten mit Trennfaktoren von $\text{SF}_{\text{Eu(III)/Am(III)}} = 99.7$ (bei $0.16 \text{ mol/L Nd(III)}$) bzw. $\text{SF}_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 114$ (HAR-Lösung). Die Trennung von Am(III) und Cm(III) fand unter diesen Bedingungen mit einem Trennfaktor von $\text{SF}_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.4 - 2.8$ statt, wobei sich der Salpetersäurebereich der Trennung von Am(III) und Cm(III) zu $[\text{HNO}_3] = 0.39 - 0.51 \text{ mol/L}$ verschiebt. Des Weiteren wurden Untersuchungen bei prozessrelevanter Americiumkonzentration durchgeführt. Hier konnte in Anwesenheit von $3 \text{ g/L } ^{243}\text{Am(III)}$ keine Bildung eines Niederschlags oder einer weiteren Phase beobachtet werden. Somit erfüllt PrOH-BPTD alle wichtigen Voraussetzungen, um $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ als potenzielles neues Referenzmolekül für den AmSel-Prozess zu ersetzen.

Neben den Extraktionsuntersuchungen wurden weitere Arbeiten zur Bestimmung des pK_s -Werts sowie zu den Komplexbildungseigenschaften von PrOH-BPTD durchgeführt. Mittels Absorptionsspektroskopie wurde ein pK_s -Wert von 2.5 ± 0.3 bestimmt. Somit weist PrOH-BPTD eine leicht höhere Basizität auf als SO_3 -Ph-BTBP ($pK_s = 2.2 \pm 0.2$). NMR-spektroskopische Untersuchungen von Ln(III) (La, Nd, Sm, Yb, Lu)-Komplexen mit PrOH-BPTD zeigten die Bildung von 1:1- und 1:2-Komplexen. Entlang der Ln(III)-Serie nahm dabei die Komplexbildungsstärke deutlich zu. Während für La(III) nur geringe Anteile von bis zu 5% des 1:2-Komplexes gebildet wurden, stellt diese Komplexspezies für Lu(III) die dominierende Spezies dar.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Komplexbildungseigenschaften des CHON-alternativen Extraktionsliganden Octaacid-BTBP untersucht. Bei Anwesenheit von $HClO_4$ bzw. HNO_3 bildet Octaacid-BTBP mit Cm(III) Komplexe der Stöchiometrie $[Cm(Octaacid-BTBP)_n]^{3+}$ ($n = 1, 2$). Unter diesen Bedingungen wurde für Eu(III) hingegen lediglich der $[Eu(Octaacid-BTBP)]^{3+}$ -Komplex beobachtet. Erst bei Reduzierung der H^+ -Konzentration wurde auch für Eu(III) die Bildung des 1:2-Komplexes beobachtet. Daraus folgt, dass An(III) bevorzugt durch den Liganden komplexiert werden. Dies ist eine wichtige Grundvoraussetzung für die effiziente An(III)/Ln(III)-Trennung und macht diesen Ligandentyp dadurch für Extraktionsanwendungen interessant. Im direkten Vergleich mit dem bisherigen AmSel-Referenzmolekül SO_3 -Ph-BTBP handelt es sich bei Octaacid-BTBP um einen schwächeren Liganden. Letzterer komplexiert jedoch stärker als das neue AmSel-Referenzmolekül PrOH-BPTD unter denselben experimentellen Bedingungen.

Zusätzlich wurden thermodynamischen Daten ($\Delta_R H$, $\Delta_R S$, $\Delta_R G$) zur Komplexbildung von Octaacid-BTBP mit Cm(III) und Eu(III) in 10^{-3} mol/L $HClO_4$ und 10^{-3} mol/L HNO_3 erhoben. Die Komplexbildung sowohl im Falle von Cm(III) als auch Eu(III) ist dabei sehr schwach endotherm/exotherm und entropiegetrieben. Die Daten zeigen, dass im Bereich von $20^\circ C - 80^\circ C$ nur eine geringe Abhängigkeit der Komplexbildung von der Temperatur besteht.

Im dritten Teil der Arbeit wurden die Komplexbildungseigenschaften des unsymmetrischen, lipophilen N-Donorligands PPTMP mit Cm(III) in Isopropanol und Aceton untersucht. Der Ligand bildet mit Cm(III) Komplexe der Form $[Cm(PPTMP)_n]^{3+}$ ($n = 1, 2$). Die freie neunte Koordinationsstelle des Cm(III) wird hierbei durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt. Bei sehr hohen Ligandkonzentrationen wird dieses Lösungsmittelmolekül ersetzt, wodurch es

zur Bildung einer neuen 1:2-Spezies kommt. In Anwesenheit von HClO_4 bindet die Carbonylgruppe eines PPTMP-Moleküls an die neunte Koordinationsstelle des Cm(III)-Ions. Somit liegt ein Komplex der Form $[\text{Cm}(\eta^4_{\text{N}}\text{-PPTMP})_2(\eta^1_{\text{O}}\text{-PPTMP})]^{3+}$ vor. Dieser Koordinationsmodus wurde zusätzlich mittels vibronischer Seitenbandenspektroskopie bestätigt. In Gegenwart von HNO_3 hingegen wird die neunte Koordinationsstelle durch Nitrat vervollständigt.

Im Rahmen der Arbeit wurden die TRLFS-Untersuchungen in Isopropanol und Aceton durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass in Aceton die Komplexstabilitäten tendenziell kleiner sind. Im Vergleich zu strukturähnlichen vierzähligen N-Donorliganden wie $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ ($\log\beta'_2 = 12.4 \pm 0.3$ in Methanol mit 3.3 mol% H_2O) oder $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ ($\log\beta'_2 = 12.4 \pm 0.3$ in Methanol mit 3.3 mol% H_2O) ist PPTMP ($\log\beta'_2 = 11.5 \pm 0.6$ in Isopropanol mit 5 vol.% H_2O) ein schwächerer Ligand.^[12]

Begleitend zu den TRLFS-Untersuchungen wurde die Komplexierung von PPTMP mit dreiwertigen Ionen (La, Sm, Y, Lu und Am) mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde für alle Ionen die Bildung eines 1:1- und 1:2-Komplexes beobachtet. Dabei nahm die Komplexstabilität mit abnehmendem Ionenradius deutlich zu. Zusätzlich wurde im Falle der größeren Ionen (La(III), Sm(III), Am(III)) eine starke Verbreiterung der 1:2-Komplexsignale beobachten. Dies lässt vermuten, dass entweder ein schneller Ligandenaustausch stattfindet oder eine zusätzliche Komplexspezies gebildet wird. Letzteres ist in sehr Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TRLFS-Untersuchungen, welche die Bildung von $[\text{M}(\eta^4_{\text{N}}\text{-PPTMP})_2(\eta^1_{\text{O}}\text{-PPTMP})]^{3+}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Am}$) bestätigen.

Die in dieser Arbeit erhaltenen grundlegenden sowie angewandten Erkenntnisse tragen maßgeblich zu einem besseren Verständnis der Koordinations- und Extraktionschemie von wasserlöslichen und lipophilen vierzähligen N-Donorliganden gegenüber An(III) und Ln(III) bei. Darüber hinaus stellen sie eine wichtige Basis für ein zukünftiges Ligandendesign und eine effiziente Prozessweiterentwicklung für die Trennung dreiwertiger Ionen dar. Mit PrOH-BPTD wurde hierbei eine CHON-kompatible Alternative zu $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ etabliert, welche sich für den Einsatz in zukünftigen Arbeiten auf dem Gebiet der selektiven Am(III)/Cm(III) + Ln(III) Trennung empfiehlt.

Literaturverzeichnis

- [1] <https://pris.iaea.org/pris>, **2024**.
- [2] M. Salvatores, G. Palmiotti, *Progress in Particle and Nuclear Physics*, **2011**, 66, 144-166.
- [3] W. B. Lanham, T. C. Runion, *PUREX process for plutonium and uranium recovery*, USAEC Report ORNL-479, Oak Ridge National Laboratory, USA, **1949**.
- [4] C. Poinssot, S. Bourg, N. Ouvrier, N. Combernoux, C. Rostaing, M. Vargas-Gonzalez, J. Bruno, *Energy*, **2014**, 69, 199-211.
- [5] R. J. Taylor, C. R. Gregson, M. J. Carrott, C. Mason, M. J. Sarsfield, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2013**, 31, 442-462.
- [6] P. J. Panak, A. Geist, *Chemical Reviews*, **2013**, 113, 1199-1236.
- [7] C. Wagner, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2016**, 34, 103-113.
- [8] E. Macerata, E. Mossini, S. Scaravaggi, M. Mariani, A. Mele, W. Panzeri, N. Boubals, L. Berthon, M.-C. Charbonnel, F. Sansone, A. Arduini, A. Casnati, *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138, 7232-7235.
- [9] C. Wagner, E. Mossini, E. Macerata, M. Mariani, A. Arduini, A. Casnati, A. Geist, P. J. Panak, *Inorganic Chemistry*, **2017**, 56, 2135-2144.
- [10] M. Maag, Master thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2022**.
- [11] P. Weßling, M. Maag, G. Baruth, T. Sittel, F. S. Sauerwein, A. Wilden, G. Modolo, A. Geist, P. J. Panak, *Inorganic Chemistry*, **2022**, 61, 17719-17729.
- [12] A. Bremer, D. M. Whittaker, C. A. Sharrad, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 2684-2694.
- [13] C. Wagner, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Transactions*, **2015**, 44, 17143-17151.
- [14] J. N. Mathur, M. S. Murali, K. L. Nash, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2001**, 19, 357-390.
- [15] B. A. Lindley, C. Fiorina, R. Gregg, F. Franceschini, G. T. Parks, *Progress in Nuclear Energy*, **2015**, 85, 498-510.
- [16] C. Poinssot, C. Rostaing, S. Greandjean, B. Boullis, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, 349-357.

- [17] K. L. Nash, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2015**, 33, 1-55.
- [18] R. Malmbeck, C. Nourry, M. Ougier, P. Souček, J. P. Glatz, T. Kato, T. Koyama, *Energy Procedia*, **2011**, 7, 93-102.
- [19] E. Müller, R. Berger, E. Blass, D. Sluyts, A. Pfennig, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [20] J. C. Warf, *Journal of the American Chemical Society*, **1949**, 71, 3257-3258.
- [21] F. Baumgärtner, D. Ertel, *Journal of radioanalytical chemistry*, **1980**, 58, 11-28.
- [22] K. L. Nash, M. Nilsson, in *Reprocessing and recycling of spent nuclear fuel*, Elsevier, **2015**, pp. 3-25.
- [23] R. Herbst, P. Baron, M. Nilsson, in *Advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment*, Elsevier, **2011**, pp. 141-175.
- [24] H. Chen, R. Taylor, M. Jobson, D. Woodhead, A. Masters, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2016**, 34, 297-321.
- [25] H. Chen, R. J. Taylor, M. Jobson, D. A. Woodhead, C. Boxall, A. J. Masters, S. Edwards, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2017**, 35, 1-18.
- [26] A. Geist, U. Müllich, D. Magnusson, P. Kaden, G. Modolo, A. Wilden, T. Zevaco, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2012**, 30, 433-444.
- [27] G. Modolo, H. Vijgen, D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, P. Baron, *Separation Science and Technology*, **2007**, 42, 439-452.
- [28] A. Geist, K. Gompfer, *Radiochimica Acta*, **2008**, 96, 211-218.
- [29] G. Modolo, A. Wilden, A. Geist, D. Magnusson, R. Malmbeck, *Radiochimica Acta*, **2012**, 100, 715-725.
- [30] D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, J.-P. Glatz, *Radiochimica Acta*, **2005**, 93, 351-355.
- [31] R. Malmbeck, O. Courson, G. Pagliosa, K. Römer, B. Sätmark, J.-P. Glatz, P. Baron, *Radiochimica Acta*, **2000**, 88, 865-872.
- [32] L. Berthon, L. Martinet, F. Testard, C. Madic, T. Zemb, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2007**, 25, 545-576.
- [33] D. Magnusson, B. Christiansen, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2009**, 27, 26-35.
- [34] G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers, H. Vijgen, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2007**, 25, 703-721.

- [35] Z.-X. Zhu, Y. Sasaki, H. Suzuki, S. Suzuki, T. Kimura, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 527, 163-168.
- [36] A. Wilden, G. Modolo, S. Lange, F. Sadowski, B. B. Beele, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, M. Iqbal, W. Verboom, A. Geist, D. Bosbach, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2014**, 32, 119-137.
- [37] K. Bell, A. Geist, F. McLachlan, G. Modolo, R. Taylor, A. Wilden, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, 152-159.
- [38] D. Woodhead, F. McLachlan, R. Taylor, U. Müllich, A. Geist, A. Wilden, G. Modolo, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2019**, 37, 173-190.
- [39] G. Modolo, A. Wilden, H. Daniels, A. Geist, D. Magnusson, R. Malmbeck, *Radiochimica Acta*, **2013**, 101, 155-162.
- [40] D. Magnusson, B. Christiansen, M. R. S. Foreman, A. Geist, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2009**, 27, 97-106.
- [41] A. Geist, C. Hill, G. Modolo, M. R. S. J. Foreman, M. Weigl, K. Gompper, M. J. Hudson, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2006**, 24, 463-483.
- [42] M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, C. Hill, C. Madic, *Dalton Transactions*, **2006**, 1645-1653.
- [43] B. Weaver, F. Kappelmann, *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**.
- [44] M. Nilsson, K. L. Nash, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2007**, 25, 665-701.
- [45] J. C. Braley, T. S. Grimes, K. L. Nash, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 629-638.
- [46] G. J. Lumetta, A. J. Casella, B. M. Rapko, T. G. Levitskaia, N. K. Pence, J. C. Carter, C. M. Niver, M. R. Smoot, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2015**, 33, 211-223.
- [47] G. J. Lumetta, T. G. Levitskaia, A. Wilden, A. J. Casella, G. B. Hall, L. Lin, S. I. Sinkov, J. D. Law, G. Modolo, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2017**, 35, 377-395.
- [48] A. Wilden, G. J. Lumetta, F. Sadowski, H. Schmidt, D. Schneider, M. Gerdes, J. D. Law, A. Geist, D. Bosbach, G. Modolo, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2017**, 35, 396-407.
- [49] A. Wilden, G. Modolo, M. Sypula, A. Geist, D. Magnusson, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, 418-424.

- [50] G. Modolo, A. Wilden, P. Kaufholz, D. Bosbach, A. Geist, *Progress in Nuclear Energy*, **2014**, 72, 107-114.
- [51] S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, T. Fanghänel, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2011**, 29, 213-229.
- [52] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1999**, 17, 23-32.
- [53] A. Wilden, G. Modolo, P. Kaufholz, F. Sadowski, S. Lange, M. Sypula, D. Magnusson, U. Müllich, A. Geist, D. Bosbach, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2015**, 33, 91-108.
- [54] E. Mossini, E. Macerata, A. Wilden, P. Kaufholz, G. Modolo, N. Iotti, A. Casnati, A. Geist, M. Mariani, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2018**, 36, 373-386.
- [55] D. Whittaker, M. Sarsfield, R. Taylor, D. Woodhead, K. Taylor, M. Carrott, C. Mason, H. Colledge, R. Sanderson, B. Keywood, A. Bragg, C. White, C. Maher, *Progress in Nuclear Energy*, **2023**, 166, 104956.
- [56] A. Wilden, D. Schneider, Z. Paparigas, M. Henkes, F. Kreft, A. Geist, E. Mossini, E. Macerata, M. Mariani, M. C. Gullo, A. Casnati, G. Modolo, *Radiochimica Acta*, **2022**, 110, 515-525.
- [57] W. H. Runde, B. J. Mincher, *Chemical Reviews*, **2011**, 111, 5723-5741.
- [58] G. W. Mason, A. F. Bollmeier, D. F. Peppard, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1970**, 32, 1011-1022.
- [59] B. J. Mincher, N. C. Schmitt, M. E. Case, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2011**, 29, 247-259.
- [60] B. J. Mincher, R. D. Tillotson, T. Garn, V. Rutledge, J. Law, N. C. Schmitt, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2016**, 307, 1833-1836.
- [61] S. I. Sinkov, G. J. Lumetta, *Radiochimica Acta*, **2015**, 103, 541-552.
- [62] C. Rostaing, C. Poinssot, D. Warin, P. Baron, B. Lorraina, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, 367-373.
- [63] M. Miguirditchian, V. Vanel, C. Marie, V. Pacary, M.-C. Charbonnel, L. Berthon, X. Hérès, M. Montuir, C. Sorel, M.-J. Bollesteros, S. Costenoble, C. Rostaing, M. Masson, C. Poinssot, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2020**, 38, 365-387.
- [64] S. Chapron, C. Marie, G. Arrachart, M. Miguirditchian, S. Pellet-Rostaing, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2015**, 33, 236-248.
- [65] M. C. Charbonnel, C. Berthon, L. Berthon, N. Boubals, F. Burdet, M. T. Duchesne, P. Guilbaud, N. Mabilie, S. Petit, N. Zorz, *Procedia Chemistry*, **2012**, 7, 20-26.

- [66] S. Chapron, C. Marie, V. Pacary, M. T. Duchesne, G. Arrachart, S. Pellet-Rostaing, M. Miguirditchian, *Procedia Chemistry*, **2016**, 21, 133-139.
- [67] L. Klaß, A. Wilden, F. Kreft, C. Wagner, A. Geist, P. J. Panak, I. Herdzyk-Koniecko, J. Narbutt, G. Modolo, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2019**, 37, 297-312.
- [68] S. Gracia, G. Arrachart, C. Marie, S. Chapron, M. Miguirditchian, S. Pellet-Rostaing, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 5321-5336.
- [69] A. Geist, J.-M. Adnet, S. Bourg, C. Ekberg, H. Galán, P. Guilbaud, M. Miguirditchian, G. Modolo, C. Rhodes, R. Taylor, *Separation Science and Technology*, **2021**, 56, 1866-1881.
- [70] N. Boubals, C. Wagner, T. Dumas, L. Chanèac, G. Manie, P. Kaufholz, C. Marie, P. J. Panak, G. Modolo, A. Geist, P. Guilbaud, *Inorganic Chemistry*, **2017**, 56, 7861-7869.
- [71] C. Marie, P. Kaufholz, V. Vanel, M.-T. Duchesne, E. Russello, F. Faroldi, L. Baldini, A. Casnati, A. Wilden, G. Modolo, M. Miguirditchian, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2019**, 37, 313-327.
- [72] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley Sons Ltd., Chichester, **2006**.
- [73] E. W. A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [74] H. A. K. H. P. Latscha, *Anorganische Chemie*, Springer, Berlin.
- [75] L. R. M. J. J. Katz, N. M. Edelstein, J. Fuger, in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Vol. 1, 3 ed., Springer, **2006**.
- [76] G. T. Seaborg, *Radiochimica Acta*, **1993**, 61, 115-122.
- [77] S. Wang, W. Schwarz, *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, 99, 11687-11695.
- [78] K. H. Lieser, *Nuclear and Radiochemistry*, 2 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [79] N. M. Edelstein, *Journal of Alloys and Compounds*, **1995**, 223, 197-203.
- [80] *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Vol. 1-5, 3 ed., Springer, **2006**.
- [81] N. M. Edelstein, R. Klenze, T. Fanghänel, S. Hubert, *Coordination Chemistry Reviews*, **2006**, 250, 948-973.
- [82] S. Skanthakumar, M. R. Antonio, R. E. Wilson, L. Soderholm, *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 3485-3491.
- [83] G. R. Choppin, *Radiochimica Acta*, **1983**, 32, 43-54.

- [84] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical society*, **1963**, 85, 3533-3539.
- [85] R. G. Pearson, *Inorganica Chimica Acta*, **1995**, 240, 93-98.
- [86] G. R. Choppin, *Pure and Applied Chemistry*, **1971**, 27, 23-42.
- [87] G. R. Choppin, *Journal of Alloys and Compounds*, **1995**, 223, 174-179.
- [88] C. Adam, B. B. Beele, A. Geist, U. Müllich, P. Kaden, P. J. Panak, *Chemical Science*, **2015**, 6, 1548-1561.
- [89] C. Adam, P. Kaden, B. B. Beele, U. Müllich, S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Dalton Transactions*, **2013**, 42, 14068-14074.
- [90] M. L. Neidig, D. L. Clark, R. L. Martin, *Coordination Chemistry Reviews*, **2013**, 257, 394-406.
- [91] P. Lindqvist-Reis, R. Klenze, G. Schubert, T. Fanghänel, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 3077-3083.
- [92] T. Kimura, R. Nagaishi, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochimica Acta*, **2001**, 89, 125-130.
- [93] G. Stein, E. Würzburg, *The Journal of Chemical Physics*, **1975**, 62, 208-213.
- [94] J. L. Kropp, M. W. Windsor, *The Journal of Chemical Physics*, **1965**, 42, 1599-1608.
- [95] T. Kimura, G. R. Choppin, *Journal of Alloys and Compounds*, **1994**, 213-214, 313-317.
- [96] J. William DeW. Horrocks, D. R. Sudnick, *Journal of the American Chemical Society*, **1979**, 334-340.
- [97] T. Kimura, G. R. Choppin, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochimica Acta*, **1996**, 72, 61-64.
- [98] P. Panak, R. Klenze, J. I. Kim, H. Wimmer, *Journal of Alloys and Compounds*, **1995**, 225, 261-266.
- [99] P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze, A. Eichhöfer, T. Fanghänel, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 5279-5285.
- [100] J. V. B. G. Liu, in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3 ed., Springer, **2006**, pp. 2013-2103.
- [101] W. T. Carnall, K. Rajnak, *The Journal of Chemical Physics*, **1975**, 63, 3510-3514.
- [102] P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze, N. M. Edelstein, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 449-458.
- [103] T. Stumpf, M. Marques Fernandes, C. Walther, K. Dardenne, T. Fanghänel, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 302, 240-245.

- [104] T. Stumpf, T. Fanghänel, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**, 249, 119-122.
- [105] K. Binnemans, *Coordination Chemistry Reviews*, **2015**, 295, 1-45.
- [106] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press, USA, New York, **2005**.
- [107] K. T. Moore, M. A. Wall, A. J. Schwartz, B. W. Chung, D. K. Shuh, R. K. Schulze, J. G. Tobin, *Physical Review Letters*, **2003**, 90, 196404.
- [108] J.-C. Bünzli, G. Choppin, **1989**.
- [109] G. Plancque, V. Moulin, P. Toulhoat, C. Moulin, *Analytica Chimica Acta*, **2003**, 478, 11-22.
- [110] A. U. Pawar, A. P. Jadhav, U. Pal, B. K. Kim, Y. S. Kang, *Journal of Luminescence*, **2012**, 132, 659-664.
- [111] G. R. Choppin, D. R. Peterman, *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 174, 283-299.
- [112] P. Weßling, Ph.D thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2020**.
- [113] G. R. Choppin, Z. M. Wang, *Inorganic Chemistry*, **1997**, 36, 249-252.
- [114] S. T. Frey, W. D. Horrocks, *Inorganica Chimica Acta*, **1995**, 229, 383-390.
- [115] O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chemical Physics*, **2002**, 282, 21-30.
- [116] M. Latva, J. Kankare, *Journal of Coordination Chemistry*, **1998**, 43, 121-142.
- [117] C. Wagner, C. Ruff, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, *New Journal of Chemistry*, **2016**, 40, 9232-9237.
- [118] C. Brecher, L. A. Riseberg, *Physical Review B*, **1980**, 21, 2607-2618.
- [119] O. K. Moune, P. Caro, *Journal of the Less Common Metals*, **1989**, 148, 181-186.
- [120] G. Boulon, M. Bouderbala, J. Sériot, *Journal of the Less Common Metals*, **1985**, 112, 41-66.
- [121] C. Wagner, C. Ruff, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, *New Journal of Chemistry*, **2016**, 40, 9232-9237.
- [122] J. C. G. Bünzli, J. R. Yersin, *Inorganic Chemistry*, **1979**, 18, 605-607.
- [123] P. Gallagher, *The Journal of Chemical Physics*, **1964**, 41, 3061-3069.
- [124] G. Blasse, A. Bril, *The Journal of Chemical Physics*, **1967**, 47, 5442-5443.

- [125] K. B. C. Görrler-Walrand, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 25, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, **1996**.
- [126] F. S. Richardson, *Chemical Reviews*, **1982**, 82, 541-552.
- [127] C. Lang, K. Pahnke, C. Kiefer, A. S. Goldmann, P. W. Roesky, C. Barner-Kowollik, *Polymer Chemistry*, **2013**, 4, 5456-5462.
- [128] J. M. Muller, K. L. Nash, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2016**, 34, 322-333.
- [129] C. Wagner, Ph.D thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2017**.
- [130] S. Trumm, G. Lieser, M. R. S. J. Foreman, P. J. Panak, A. Geist, T. Fanghänel, *Dalton Transactions*, **2010**, 39, 923-929.
- [131] A. Skerencak, P. J. Panak, W. Hauser, V. Neck, R. Klenze, P. Lindqvist-Reis, T. Fanghänel, *rca - Radiochimica Acta*, **2009**, 97, 385-393.
- [132] C. Ruff, Ph.D thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2013**.
- [133] P. Kaufholz, G. Modolo, A. Wilden, F. Sadowski, D. Bosbach, C. Wagner, A. Geist, P. J. Panak, F. W. Lewis, L. M. Harwood, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2016**, 34, 126-140.
- [134] A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Transactions*, **2012**, 41, 7582-7589.
- [135] A. Bremer, Ph.D thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2014**.
- [136] P. Weßling, M. Trumm, T. Sittel, A. Geist, P. J. Panak, *Radiochimica Acta*, **2022**, 110, 291-300.
- [137] J. Stracke, P. Weßling, T. Sittel, C. Adam, F. Rominger, A. Geist, P. J. Panak, *Inorganic Chemistry*, **2024**, 63, 13214-13222.
- [138] F. Galluccio, E. Macerata, P. Weßling, C. Adam, E. Mossini, W. Panzeri, M. Mariani, A. Mele, A. Geist, P. J. Panak, *Inorganic Chemistry*, **2022**, 61, 18400-18411.
- [139] S. Freed, *Reviews of Modern Physics*, **1942**, 14, 105.
- [140] I. Iben, M. Stavola, R. Macgregor, X. Zhang, J. M. Friedman, *Biophysical journal*, **1991**, 59, 1040-1049.
- [141] S. L. Chodos, R. Satten, *The Journal of Chemical Physics*, **1975**, 62, 2411-2417.
- [142] H. Ewald, *Annalen der Physik*, **1939**, 426, 209-236.
- [143] C. Roselli, A. Boussac, T. A. Mattioli, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **1994**, 91, 12897-12901.
- [144] K.-i. Takei, R. Takahashi, T. Noguchi, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112, 6725-6731.

- [145] K. Saito, T. Xu, H. Ishikita, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2022**, 126, 4999-5006.
- [146] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie-Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2003**.

A. Anhang

PrOH-BPTD

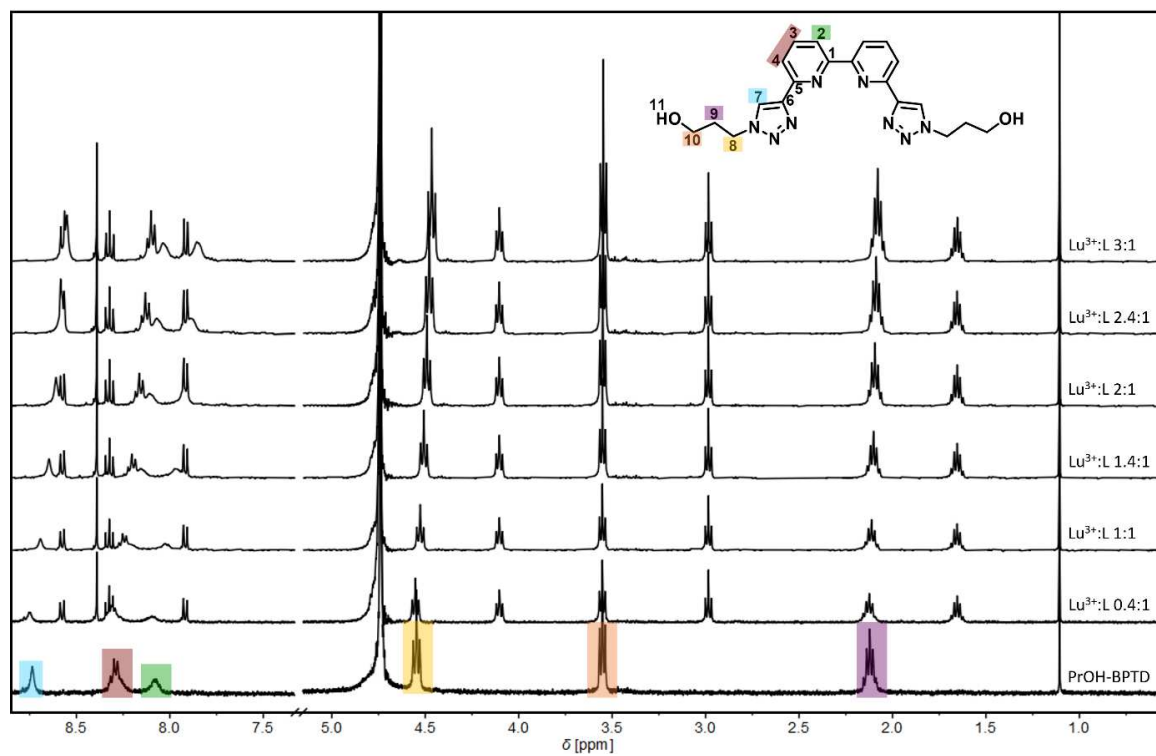


Abbildung A 1: ^1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300 K) von PrOH-BPTD und Lu(III) in 0.25 mol/L DNO_3 bei verschiedenen M:L-Verhältnissen.

Octaacid-BTBP

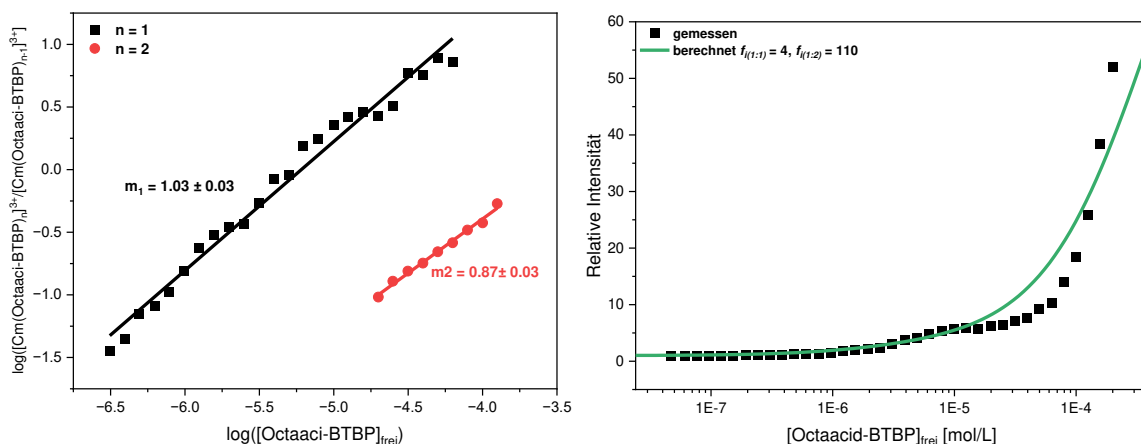


Abbildung A 2: Links: Doppeltlogarithmische Auftragung von $[Cm(Octaacid-BTBP)_n]^{3+}/[Cm(Octaacid-BTBP)_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie Octaacid-BTBP-Konzentration. Rechts: Entwicklung der relativen Fluoreszenz im Verlauf der Cm(III)-Komplexierung mit Octaacid-BTBP in 10^{-3} mol/L HNO_3 . $[Cm(III)] = 10^{-7}$ mol/L.

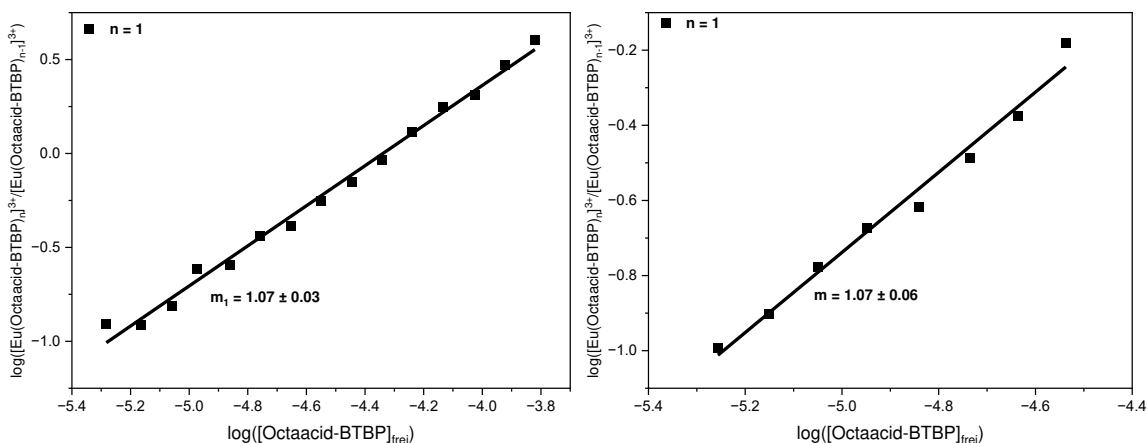


Abbildung A 3: Doppeltlogarithmische Auftragung von $[Eu(Octaacid-BTBP)_n]^{3+}/[Eu(Octaacid-BTBP)_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie Octaacid-BTBP-Konzentration für 10^{-3} mol/L $HClO_4$ (links) und 10^{-2} mol/L $HClO_4$ (rechts).

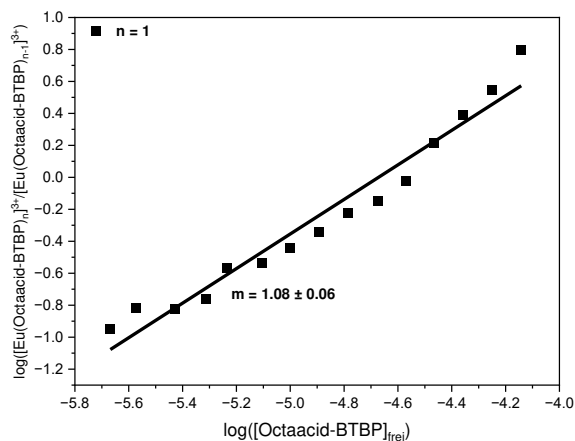


Abbildung A 4: Doppeltlogarithmische Auftragung von $[Eu(Octaacid-BTBP)_n]^{3+}/[Eu(Octaacid-BTBP)_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie Octaacid-BTBP-Konzentration in 10^{-3} mol/L HNO_3 .

PPTMP

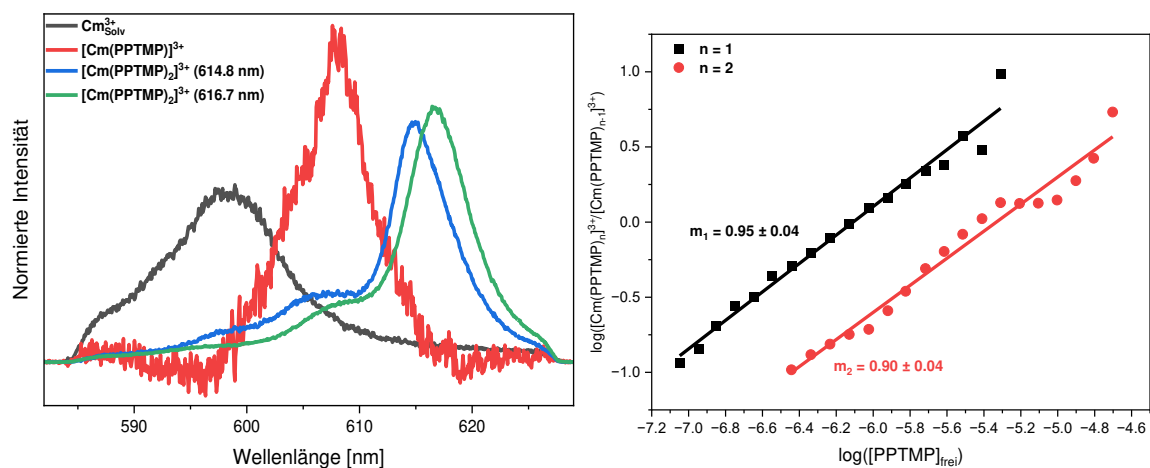


Abbildung A 5: Links: Normierte Einzelkomponentenspektren des Cm(III)-Aquoions und der $[Cm(PPTMP)_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) in Isopropanol + 5 vol.% Wasser. **Rechts:** Doppeltlogarithmische Auftragung von $[Cm(PPTMP)_n]^{3+}/[Cm(PPTMP)_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie PPTMP-Konzentration für die Komplexbildung von Cm(III) mit PPTMP in Isopropanol mit 5 vol.% Wasser.

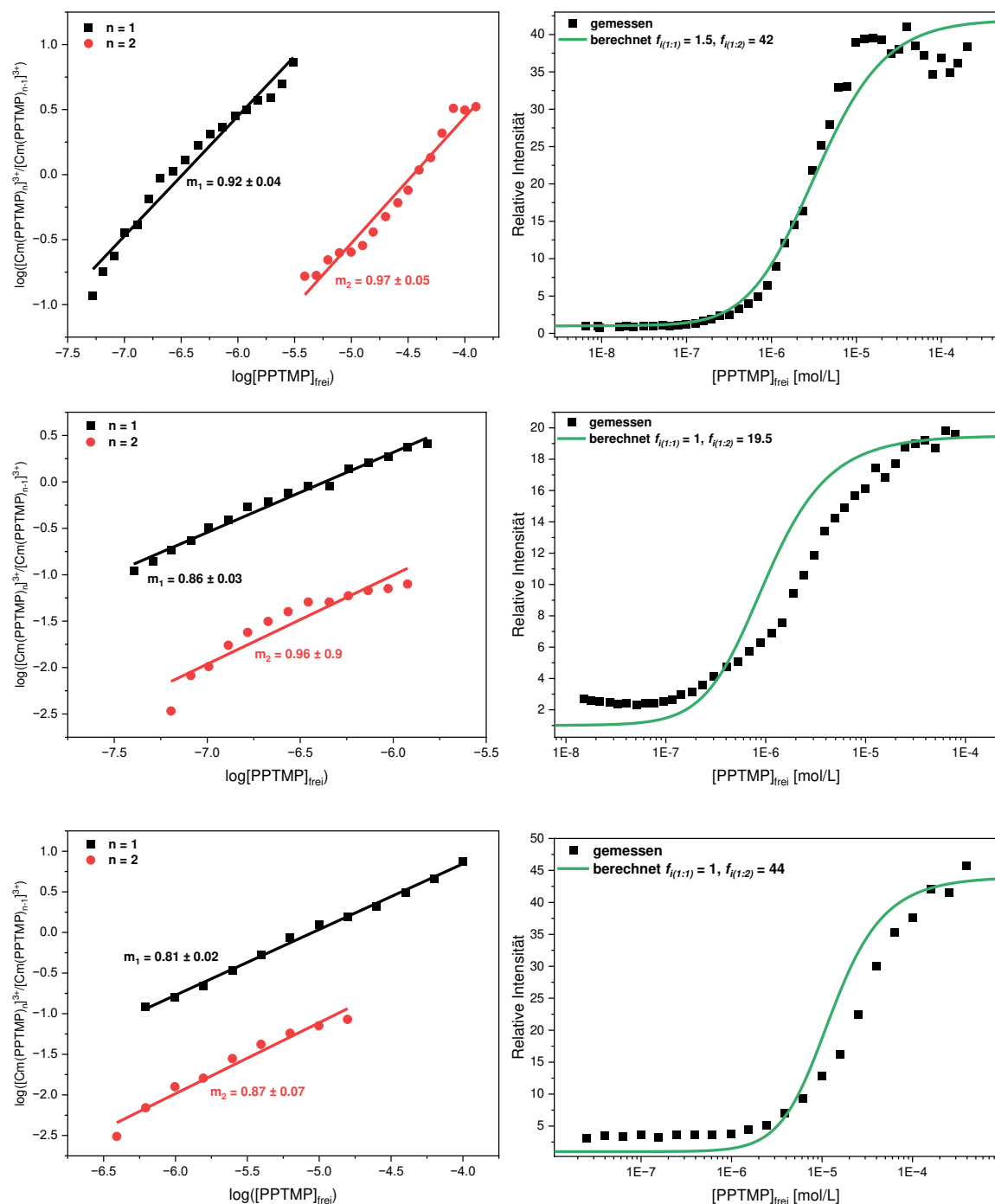


Abbildung A 6: Links: Doppeltlogarithmische Auftragung von $[Cm(PPTMP)_n]^{3+}/[Cm(PPTMP)_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie PPTMP-Konzentration der Komplexbildung in Isopropanol mit 5 vol.% H₂O in Anwesenheit von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L HClO₄ (oben), 10^{-3} mol/L HClO₄ (mitte) und 10 vol.% H₂O und 10^{-3} mol/L HClO₄ (unten). **Rechts:** Entwicklung der relativen Fluoreszenz im Verlauf der Cm(III)-Komplexbildung mit PPTMP in Isopropanol mit 5 vol.% H₂O in Anwesenheit von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L HClO₄ (oben), 10^{-3} mol/L HClO₄ (mitte) und 10 vol.% H₂O und 10^{-3} mol/L HClO₄ (unten).

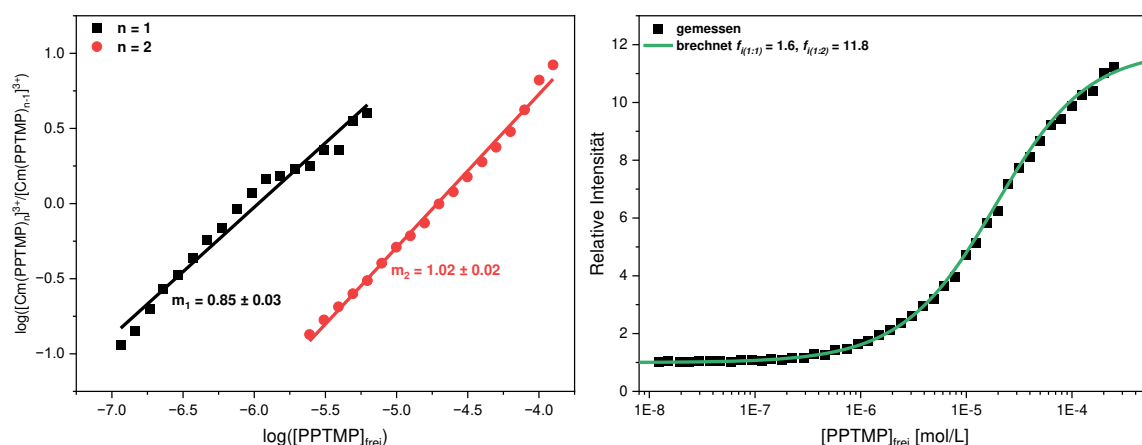


Abbildung A 7: Links: Doppeltlogarithmische Auftragung von $[Cm(PPTMP)_n]^{3+}/[Cm(PPTMP)_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie PPTMP-Konzentration in Isopropanol + 5 vol.% H_2O in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HNO_3 . **Rechts:** Entwicklung der relativen Fluoreszenz im Verlauf der Cm(III)-Komplexierung durch PPTMP in Isopropanol + 5 vol.% H_2O in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HNO_3 . $[Cm(III)] = 10^{-7}$ mol/L.

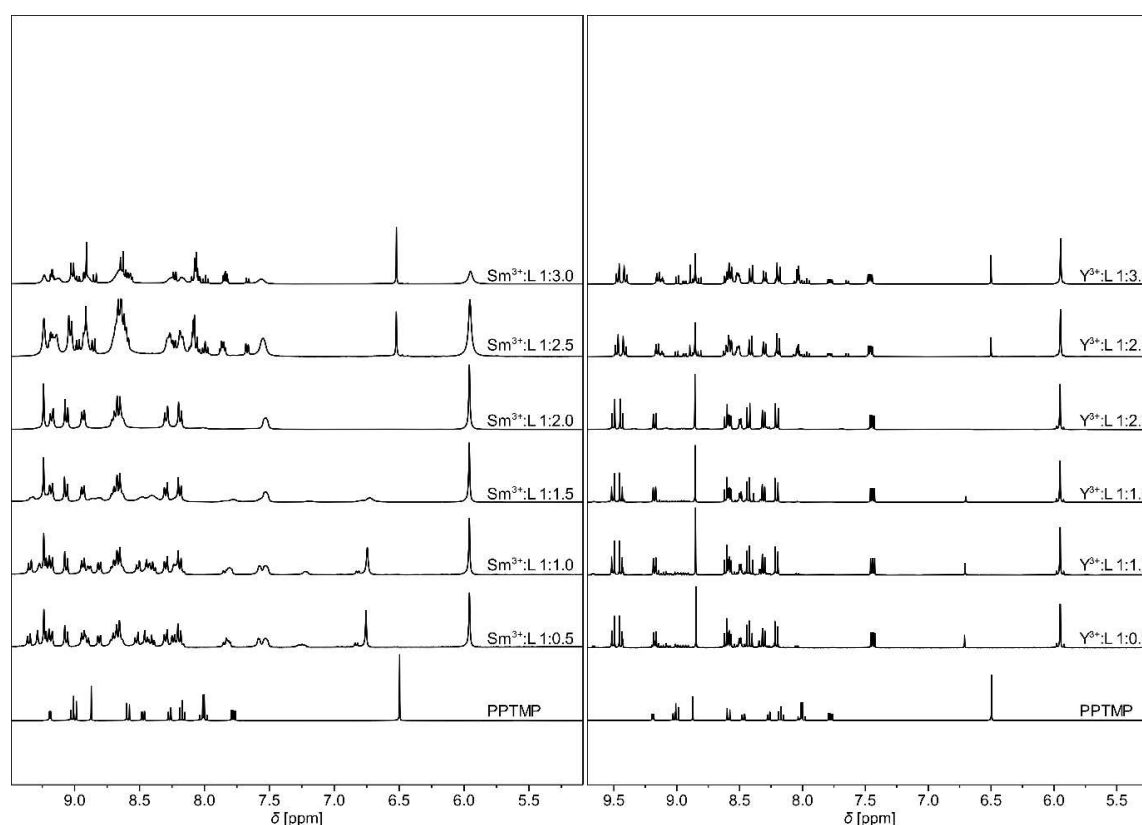


Abbildung A 8: Links: 1H -NMR-Spektren (400.13 MHz, 300 K) von Sm(III) in Aceton- d_6 bei verschiedenen PrOH-BPTD-Konzentrationen. **Rechts:** 1H -NMR-Spektren (400.13 MHz, 300 K) von Y(III) in Aceton- d_6 bei verschiedenen PrOH-BPTD-Konzentrationen.

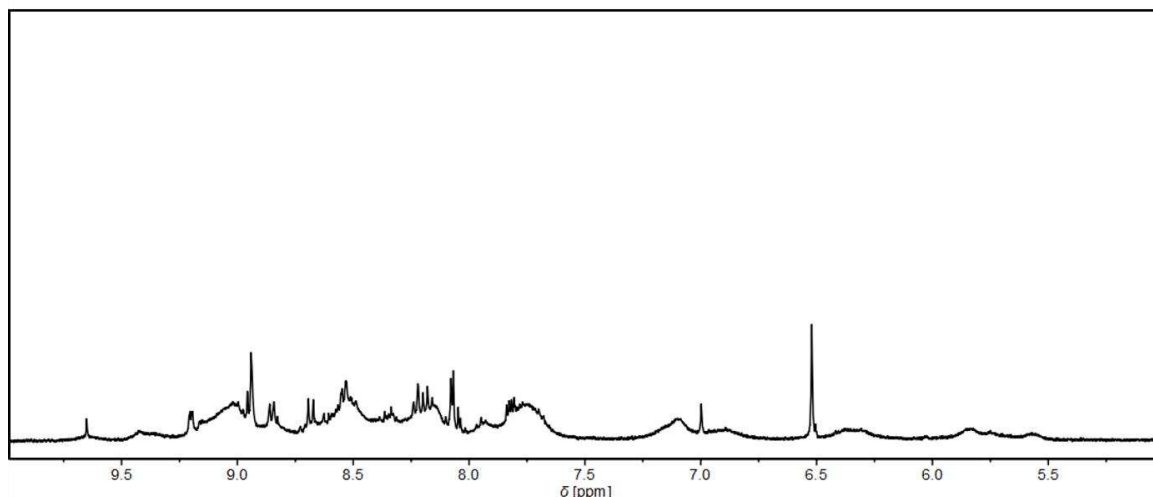


Abbildung A 9: ^1H -NMR-Spektren (400.13 MHz, 300 K) von $\text{Am}(\text{OTf}_3)$ -haltiger Probe mit PPTMP mit M:L = 1:1.8 in Aceton-d_6 .

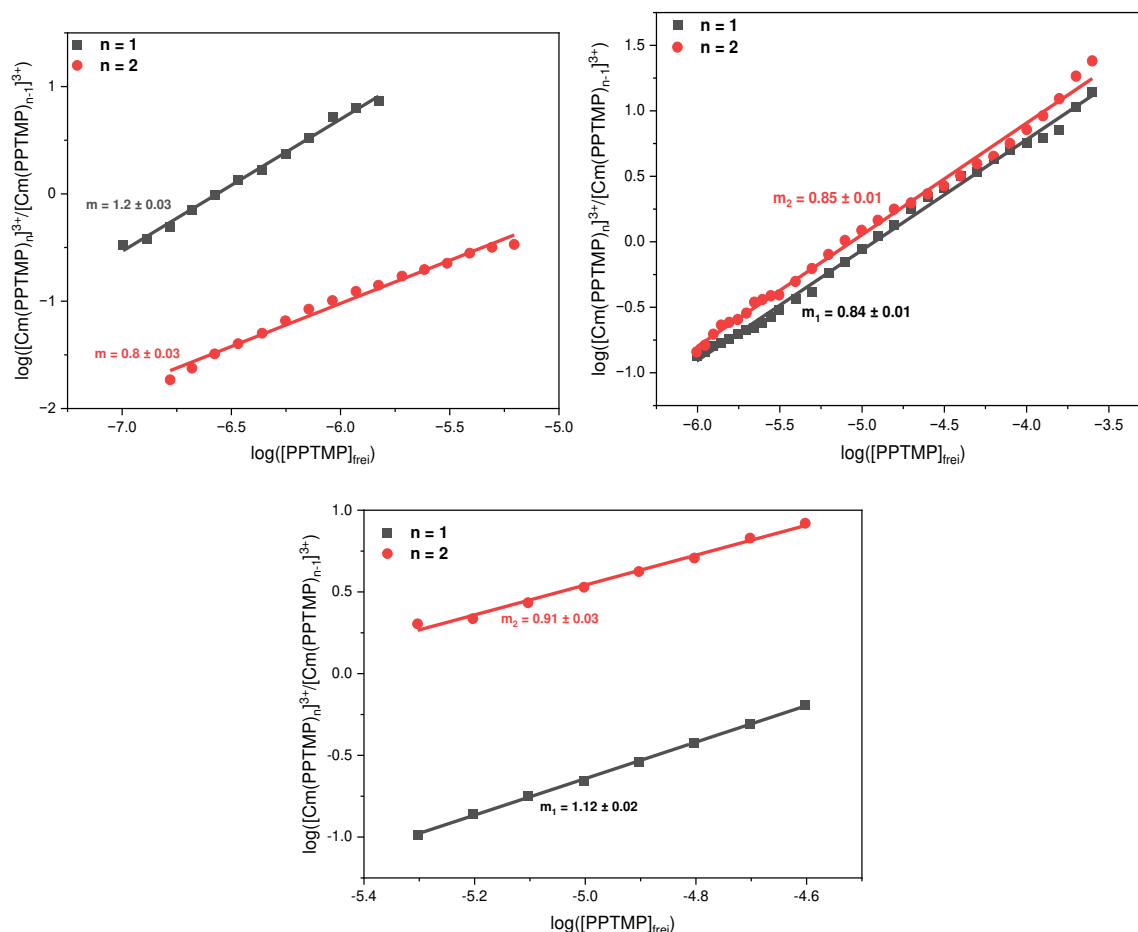


Abbildung A 10: Doppeltlogarithmische Auftragung von $[\text{Cm}(\text{PPTMP})_n]^{3+}/[\text{Cm}(\text{PPTMP})_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie PPTMP-Konzentration der Komplexbildung in Aceton mit 5 vol.% (oben links), 10 vol.% (oben rechts), 50 vol.% (unten) Wasser.

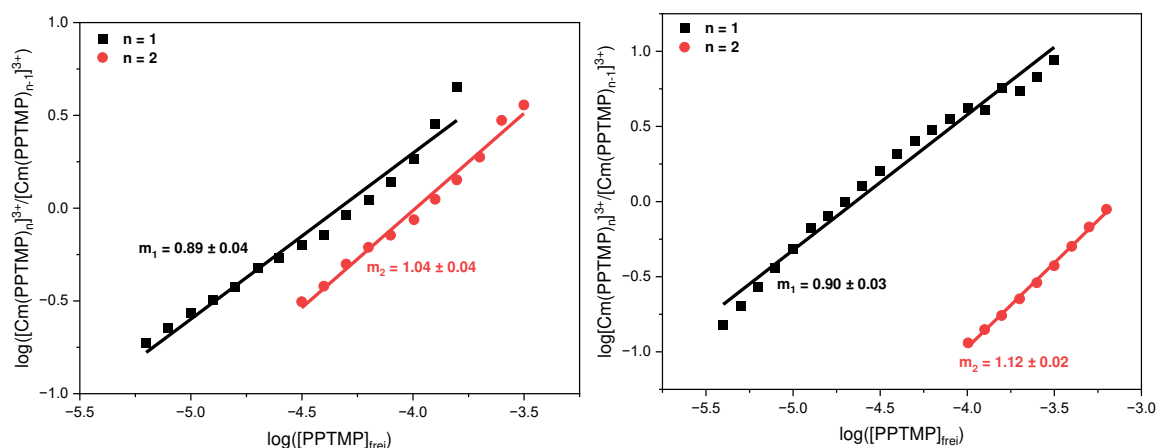


Abbildung A 11: Doppeltlogarithmische Auftragung von $[Cm(PPTMP)_n]^{3+} / [Cm(PPTMP)_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie PPTMP-Konzentration für die Komplexbildung von Cm(III) mit PPTMP in Aceton mit 10 vol.% in Anwesenheit von 10^{-3} mol/L HClO₄ (links) und HNO₃ (rechts).

B. Publikationen

Veröffentlichungen

P. Weßling, M. Maag, **G. Baruth**, T. Sittel, F. S. Sauerwein, A. Wilden, G. Modolo, A. Geist, P. J. Panak, Complexation and Extraction Studies of Trivalent Actinides and Lanthanides with Water-Soluble and CHON-Compatible Ligands for the Selective Extraction of Americium, *Inorganic Chemistry*, **2022**, *61*, 17719-17729

G. Greif, F. S. Sauerwein, T. Sittel, **G. Baruth**, A. Wilden, A. Geist, P. J. Panak, G. Modolo, P. W. Roesky, Extraction and complexation studies of a novel unsymmetric tetradentate N-donorligand with Ln(III) and An(III), in preparation.

Vorträge

G. Baruth, M. Maag, P. Weßling, T. Sittel, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, Progress Report 10/2021 – 03/2022, PATRICIA Progress meeting 29. – 31.03.2022, Online

G. Baruth, M. Maag, P. Weßling, T. Sittel, A. Geist, P. J. Panak. Synthese von wasserlöslichen Bistriazinyl- & Bistriazolbipyridinen und TRLFS-Untersuchung der Komplexbildung mit Cm(III), GDCh Jahrestagung Nuklearchemie 04 – 06.10.2022, Bergisch Gladbach

G. Baruth, M. Maag, P. Weßling, T. Sittel, A. Geist, P. J. Panak, Progress Report 03/2022 – 11/2022, PATRICIA Progress meeting 02. – 04.11.2022, Karlsruhe

G. Baruth, P. Weßling, T. Sittel, A. Geist, P. J. Panak, Progress Report 11/2022 – 04/2023, PATRICIA Progress meeting 03. – 05.04.2022, Online



Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg / Sworn Affidavit according to § 8 of the doctoral degree regulations of the Combined Faculty of Mathematics, Engineering and Natural Sciences at the Heidelberg University

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

.....

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 erkläre 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.*