

Inauguraldissertation

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

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Andrej Skerencak

aus

Schwäbisch Hall

Tag der mündlichen Prüfung: 11.05.2010

**Spektroskopische und thermodynamische
Untersuchungen zur Komplexierung von trivalentem
Curium mit anorganischen Liganden bei erhöhten
Temperaturen**

Erster Gutachter: Prof. Dr. Thomas Fanghänel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Petra Panak

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Eggenstein-Leopoldshafen, den 22.03.2010

"Allein das Öffnen der Kiste entscheidet über den Zustand der darin eingeschlossenen Katze. Meist gibt es dabei nur drei mögliche Zustände: Lebendig, tot und tierisch sauer."

Terry Pratchett in Bezug auf Schrödingers Katze

Meinen lieben Eltern,
und meiner lieben Oma

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2007 bis Februar 2010 unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas Fanghänel, am Institut für nukleare Entsorgung am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. Fanghänel für die interessante Themenstellung, für die wissenschaftliche Betreuung und für die wertvollen fachlichen Diskussionen in dieser Zeit.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Volker Neck welcher bis zu seinem tragischen Tod im August 2009 den thermodynamischen Teil dieser Arbeit mit enormer Kompetenz, Fachkenntnis und großer Motivation unterstützt hat. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. Marcus Altmaier und Herrn Dr. Johannes Lützenkirchen bedanken, die anschließend die Betreuung der Arbeit mit nicht minder großer Fachkompetenz und Motivation mit übernommen haben.

Ein herzlicher Dank geht an Herrn Dr. Reinhard Klenze für seine stets hilfreiche wissenschaftliche Diskussionsbereitschaft während des gesamten Zeitraums dieser Dissertation.

Ebenfalls danke ich Herrn Dr. Bernd Schimmelpfennig und Michael Trumm für ihre Unterstützung der Arbeit mit quantenchemischen Rechnungen und für die konstruktiven Diskussionen.

Ich danke Herrn Dr. Jörg Rothe, Frau Dr. Kathy Dardenne und Frau Dr. Tonya Vitova für ihre kompetente Hilfe bei den EXAFS-Untersuchungen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herr Dr. Thomas Rabung und bei Herr Dr. Clemens Walther für ihre Hilfe bei technischen Problemen der Lasersysteme bedanken. Herr Dr. Wolfgang Hauser und Herr Robert Götz danke ich für ihre große Hilfe bei den Arbeiten an den verschiedenen Hochtemperaturmesszellen. Herrn Dr. Andreas Geist danke ich für die Unterstützung bei den Arbeiten mit den Americium-Proben.

Außerdem möchte ich Herrn Dr. Thorsten Stumpf für ein sehr freundliches und gemütliches Arbeitsklima im Büro, für die stets angenehmen Unterhaltungen und für einige sehr schöne und auch ein wenig anstrengende Fahrradtouren danken.

Ich danke allen Kollegen am Institut für nukleare Entsorgung für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit. Im Besonderen möchte ich mich bei Sascha, Christian, Tom und Eva für die hervorragende Zusammenarbeit an den beiden Lasersystemen bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern und meine Familie ohne deren liebevolle Unterstützung in allen Bereichen meines Lebens diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Komplexierung von dreiwertigen Actiniden bei erhöhten Temperaturen. Die Motivation der Arbeit ist es, ein besseres Verständnis der geochemischen Prozesse, die für die Migration von Actiniden im Nahfeld eines nuklearen Endlagers von Bedeutung sind, zu erhalten. Abhängig von der Art des eingelagerten Abfalls können in der direkten Umgebung eines Endlagers Temperaturen bis 200°C auftreten, was eine starke Änderung der Geochemie von Actiniden zur Folge haben kann. Eine Vielzahl der relevanten Prozesse wurde bereits bei Raumtemperatur eingehend untersucht. Daten bei erhöhten Temperaturen sind jedoch kaum verfügbar. Eine umfassende Langzeitsicherheitsanalyse eines nuklearen Endlagers erfordert die exakte thermodynamische Beschreibung der relevanten geochemischen Prozesse sowohl bei Raum- als auch bei erhöhten Temperaturen.

Der Fokus der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten liegt auf der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Komplexierung von dreiwertigem Curium (Cm(III)) mit verschiedenen anorganischen Liganden. Dreiwertiges Curium wurde aufgrund seiner hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften als Repräsentant für trivalente Actiniden ausgewählt. Die betrachteten Ligandensysteme sind Nitrat (NO_3^-), Fluorid (F^-), Sulfat (SO_4^{2-}) und Chlorid (Cl^-). Als hauptsächliche Untersuchungsmethode diente die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie („TRLFS“, engl. Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy). Die Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) mit NO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- wurden in einer speziell entwickelten Hochtemperaturfluoreszenzzelle durchgeführt, welche spektroskopische Messungen im Temperaturbereich von 25 bis 200°C erlaubt. Das Cm(III)-Fluorid-System hingegen wurde in einer Quarzküvette im Temperaturbereich von 20 bis 90°C untersucht. Komplementäre Strukturuntersuchungen wurden mittels EXAFS-Spektroskopie (engl., Extended X-Ray Absorption Fine Structure) durchgeführt und durch quantenchemischen Rechnungen auf DFT-Niveau (engl., Density Functional Theory) unterstützt.

Die Ergebnisse der TRLFS-Untersuchungen zeigen eine generelle Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes zugunsten der komplexierten Spezies bei erhöhten Temperaturen. So ist bei 25°C der Anteil der Komplexe $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^-$ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$

gering, während bei 200°C diese Komplexe die dominante Spezies des jeweiligen Systems darstellen. Im Falle des Cm(III)-Fluorid-System ist bereits im Temperaturbereich von 20 bis 90°C eine starke Zunahme der Molfraktionen der komplexierten Spezies zu beobachten. Auch hier wird der CmF_2^+ -Komplex bei 20°C nur in geringen Mengen gebildet, während der Anteil dieser Spezies bei 90°C und $[\text{F}^-]_{\text{eq}} > 3.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ größer 50% ist.

Anhand der Speziation der Systeme Cm(III)-Nitrat, Cm(III)-Fluorid und Cm(III)-Sulfat wurden die temperaturabhängigen konditionellen Stabilitätskonstanten $\log K'_n(T)$ der schrittweisen Bildung der jeweiligen Komplexe ermittelt. Diese wurden mittels der SIT (engl., „specific ion interaction theory“) auf eine Ionenstärke von null ($I_m = 0$) extrapoliert ($\log K_n^0(T)$). Die $\log K_n^0(T)$ -Werte zeigen eine deutliche Zunahme mit steigender Temperatur, deren Ausmaß vom jeweiligen Ligandensystem abhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen $\log K_n^0(T)$ -Werte wurde mittels geeigneter mathematischer Ansätze modelliert. Die hieraus gewonnenen thermodynamischen Konstanten zeigen generell positive Standardreaktionsenthalpien ($\Delta_r H_m^0$) und -entropien ($\Delta_r S_m^0$). Somit ist die Triebkraft der untersuchten Komplexierungsreaktionen die Erhöhung der Entropie, was die Zunahme der Komplexierung mit steigender Temperatur erklärt.

Eine weiteres Themengebiet, welches im Rahmen der vorliegenden Dissertation bearbeitet wurde, ist die Messung des pH-Wertes bei erhöhten Temperaturen. Der pH-Wert ist eine der Schlüsselgrößen von wässrigen Systemen und seine präzise Messung ist von entscheidender Bedeutung für die quantitative Beschreibung von Komplexierungsreaktionen. Die in dieser Arbeit angewandte Methode basiert auf der spektroskopischen Detektion des temperatur- und pH-abhängigen Gleichgewichtes der protonierten und deprotonierten Formen von verschiedenen Indikatorfarbstoffen (Acridin, Bromphenol Blau und Bromthymol Blau). Die Experimente wurden ebenfalls in einer Hochtemperaturzelle durchgeführt, welche mittels zweier Lichtleiter an ein UV/Vis-Spektrometer gekoppelt wurde. Die Ergebnisse zeigen eine gute Anwendbarkeit der Methode im Temperaturbereich bis ca. 100°C. So wurde der Indikatorfarbstoff Bromphenol Blau im Temperaturbereich von 20 bis 90°C verwendet, um den pH(T)-Wert von fluoridhaltigen Proben zu messen. Daraus wurde anschließend die freie Protonenkonzentration ($[\text{H}^+]_{\text{eq}}$) in Lösung ermittelt. Ein Vergleich der experimentell erhaltenen mit theoretisch berechneten $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ -Werten

zeigt eine gute Übereinstimmung im untersuchten Temperaturbereich. Somit kann die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes im Falle des Cm(III)-Fluorid-Systems sehr gut mittels theoretischer Rechnungen beschrieben werden.

Desweiteren wurde im Rahmen dieser Dissertation eine Messzelle für EXAFS-Untersuchungen an Actiniden bei erhöhten Temperaturen entwickelt. Hierzu wurde die bereits beschriebene Hochtemperaturfluoreszenzzelle dahingehend modifiziert, dass das aus Quarzglas bestehenden Eintrittsfenster der Röntgenstrahlung und das Fenster auf der Seite des Fluoreszenzdetektors durch Fenster aus metallischem Beryllium ersetzt wurden. Die Anwendbarkeit der Zelle für Hochtemperaturuntersuchungen im Temperaturbereich von 25 bis 200°C konnte anhand von Zr(IV)- und Am(III)-Proben gezeigt werden.

Abstract

The subject of the present investigation is the complexation of trivalent actinides at elevated temperatures. The objective of this work is to broaden the comprehension of the geochemical processes relevant for the migration of radionuclides in the near-field of a nuclear waste repository. Depending on the disposed nuclear waste, the temperature in the direct vicinity of a nuclear waste repository may reach up to 200°C. The result is a distinct change of the geochemistry of the actinides. Many of these processes have already been studied in detail at room temperature. Yet, data at elevated temperature are rare. However, a comprehensive long term safety analysis of a nuclear waste repository requires the precise thermodynamic description of the relevant geochemical processes at room as well as at elevated temperatures.

The present work is focused on the investigation of the complexation of trivalent curium (Cm(III)) with different inorganic ligands at elevated temperatures. Due to its outstanding spectroscopic properties, Cm(III) is chosen as a representative for trivalent actinides. The studied ligand systems are nitrate (NO_3^-), fluoride (F^-), sulphate (SO_4^{2-}) and chloride (Cl^-). The main analytical method employed is the “time resolved laser fluorescence spectroscopy” (TRLFS). The experiments with nitrate, sulphate and chloride were carried out in a custom-built high temperature cell, enabling spectroscopic studies at temperatures up to 200°C. The Cm(III)-fluoride-system was studied in a cuvette (quartz glass) in the temperature range from 20 to 90°C. Supplementary structural studies were performed using EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) spectroscopy and supported by quantum chemical calculations at DFT (Density Functional Theory) level.

The results of the TRLFS studies show a general shift of the chemical equilibrium towards the complexed species with increasing temperature. For instance, the complexes $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^-$ and $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ are formed only to a minor extent at room temperature, but are the dominating species of the according system at 200°C. The Cm(III)-fluoride system shows a strong increase of the complexed species in the studied temperature range, as well. The CmF_2^+ complex is a minor species at 20°C, but its molar fraction exceeds 50% at 90°C and $[\text{F}^-]_{\text{eq}} > 3.0 \times 10^{-3} \text{ m}$.

With the speciation of the systems Cm(III)-nitrate, Cm(III)-fluoride and Cm(III)-sulphate, the temperature dependent conditional stability constants $\log K'_n(T)$ of the stepwise formation of the according complexes were derived. Using the SIT (specific ion interaction theory) approach, the $\log K'_n(T)$ values were extrapolated to zero ionic strength ($I_m = 0$). The respective $\log K^n_0(T)$ values show a distinct increase with increasing temperature. The magnitude of the increase depends on the individual system. The mathematical description of the temperature dependency of the respective $\log K^n_0(T)$ values yielded the according thermodynamic constants. The results show that each here studied complexation reaction is entropy driven (positive reaction enthalpies ($\Delta_r H^0_m$) and -entropies ($\Delta_r S^0_m$)), and explain thus the increase of the stability constants with increasing temperature.

Another field of interest, which was attended to in this work, is the measurement of pH at elevated temperatures. The pH is one of the major factors of aquatic systems and its precise measurement is of vital importance for the quantitative description of complexation reactions. The applied method is based on the spectroscopic detection of the temperature- and pH-dependent equilibrium between the protonated and deprotonated form of an indicator dye (acridin, bromophenol blue and bromothymole blue). The experiments were performed also in a high temperature fluorescence cell, which was coupled to an UV/Vis-Spectrometer via two waveguides. Using this approach, the pH(T) of fluoride containing aquatic solutions were measured in the temperature range from 20 to 90°C and hence the free proton concentration ($[H^+]_{eq}$) was calculated. The experimentally derived values were in good agreement with calculated $[H^+]_{eq}$ values. Hence, the temperature dependency of the Cm(III)-fluoride system can be well described with theoretical methods.

Furthermore, a measurement cell for EXAFS spectroscopy of Actinides at temperatures up to 200°C was developed within the scope of the present work. For this, the high temperature fluorescence cell described above was modified by replacing the quartz windows facing the incoming X-Ray beam and the fluorescence detector with windows made from metallic beryllium. The applicability of the experimental setup was tested with Zr(IV) and Am(III) samples.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	- 1 -
2. Kenntnisstand der Literatur	- 7 -
2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften von Wasser bei T > 25°C	- 7 -
2.1.1 Dichte	- 7 -
2.1.2 Dielektrizitätskonstante	- 8 -
2.1.3 Ionenprodukt	- 9 -
2.2 Aquatische Chemie der Actiniden	- 11 -
2.2.1 Eigenschaften der 5f-Elemente	- 11 -
2.2.2 Oxidationsstufen der Actiniden im wässrigen System	- 12 -
2.2.3 Komplexierungsreaktionen von An(III)/Ln(III) in wässriger Lösung	- 14 -
2.2.3.1 Komplexierung mit Nitrat bei Raumtemperatur	- 15 -
2.2.3.2 Komplexierung mit Fluorid bei Raumtemperatur	- 16 -
2.2.3.3 Komplexierung mit Sulfat bei Raumtemperatur	- 17 -
2.2.3.4 Komplexierung mit Chlorid bei Raumtemperatur	- 18 -
2.2.3.5 Komplexierung bei erhöhten Temperaturen	- 19 -
2.3 Grundlagen der Photolumineszenz	- 21 -
2.3.1 Elektronenstruktur der 5f-Elemente	- 23 -
2.3.2 Elektronische f-f-Übergänge	- 26 -
2.4 Spektroskopische Eigenschaften der 5f-Elemente	- 29 -
2.4.1 Spektroskopische Eigenschaften von Cm(III)	- 29 -
2.4.1.1 Fluoreszenzspektren	- 30 -
2.4.1.2 Fluoreszenzlebensdauern	- 32 -
2.4.2 Fluoreszenzspektroskopie von Cm(III) bei erhöhten Temperaturen	- 34 -

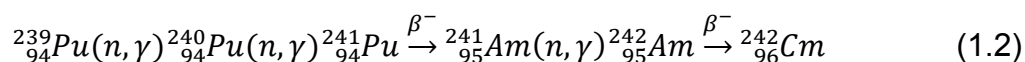
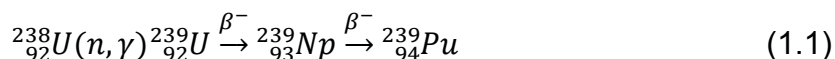
2.5 Thermodynamische Grundlagen	- 37 -
2.5.1 Umrechnung von Molarität auf Molalität	- 37 -
2.5.2 Ionenstärkekorrektur bei 25°C	- 38 -
2.5.3 Ionenstärkekorrektur bei erhöhten Temperaturen	- 40 -
2.5.4 Temperaturabhängigkeit von Stabilitätskonstanten	- 42 -
<u>3. Experimenteller Teil</u>	- 45 -
3.1 Präparation der Proben	- 45 -
3.1.1 Proben des Cm(III)-Nitrat-Systems	- 45 -
3.1.2 Proben des Cm(III)-Fluorid-Systems	- 46 -
3.1.3 Proben des Cm(III)-Sulfat-Systems	- 47 -
3.1.4 Proben des Cm(III)-Chlorid-Systems	- 48 -
3.2 Angewandte Untersuchungsmethoden	- 51 -
3.2.1 Hochtemperaturzelle	- 51 -
3.2.1.1 Modifikation der Hochtemperaturzelle für TRLFS-Messungen	- 52 -
3.2.1.2 Modifikation der Hochtemperaturzelle für UV/Vis-Messungen	- 53 -
3.2.1.3 Modifikation der Hochtemperaturzelle für EXAFS-Messungen	- 54 -
3.2.2 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)	- 55 -
3.2.2.1 Aufbau von Lasersystem 1	- 55 -
3.2.2.2 Aufbau von Lasersystem 2	- 56 -
3.2.3 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	- 57 -
3.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)	- 58 -
3.2.5 Quantenchemische Methoden	- 59 -
3.2.5.1 Density Functional Theory	- 60 -
<u>4. Ergebnisse und Diskussion</u>	- 63 -
4.1 Komplexierung von Cm(III) mit NO₃⁻ bei T = 5 bis 200°C	- 63 -

4.1.1	Fluoreszenzspektren	- 63 -
4.1.2	Peakentfaltung und Speziation	- 66 -
4.1.3	Stabilitätskonstanten und Modellierung	- 69 -
4.1.4	Fluoreszenzlebensdauern	- 74 -
4.1.5	Struktur der Cm(III)-Nitrat-Komplexe	- 75 -
4.2	Komplexierung von Cm(III) mit F⁻ bei T = 20 bis 90°C	- 79 -
4.2.1	Fluoreszenzspektren	- 79 -
4.2.2	Peakentfaltung und Speziation	- 83 -
4.2.3	Stabilitätskonstanten und Modellierung	- 86 -
4.2.4	Fluoreszenzlebensdauern	- 95 -
4.2.5	Strukturberechnungen der Komplexe [MX(H ₂ O) ₈] ²⁺ (H ₂ O) ₁₈ (M = Cm, Eu; X = F, Cl)	- 96 -
4.3	Komplexierung von Cm(III) mit SO₄²⁻ bei T = 25 bis 200°C	- 101 -
4.3.1	Fluoreszenzspektren	- 101 -
4.3.2	Peakentfaltung und Speziation	- 104 -
4.3.3	Stabilitätskonstanten und Modellierung	- 108 -
4.3.4	Fluoreszenzlebensdauern	- 118 -
4.4	Komplexierung von Cm(III) mit Cl⁻ bei T = 25 bis 200°C	- 123 -
4.4.1	Fluoreszenzspektren	- 123 -
4.4.2	Peakentfaltung	- 125 -
4.5	pH-Messung bei erhöhten Temperaturen	- 127 -
4.5.1	pH-Messung bei T > 25 mittels UV/Vis-Spektroskopie	- 128 -
4.5.1.1	Acridin	- 128 -
4.5.1.2	Bromphenol Blau	- 130 -
4.5.1.2.1	Temperaturabhängigkeit der pK _s -Wertes	- 130 -
4.5.1.2.2	Messung der Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes in fluoridhalten Lösungen	- 134 -
4.5.1.3	Bromthymol Blau	- 137 -

4.6 Entwicklung einer Messzelle für EXAFS-spektroskopische Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen	- 139 -
4.6.1 Testmessung an einer inaktiven Zr(IV)-Lösung	- 139 -
4.6.2 EXAFS-Untersuchung einer aktiven Am(III)-Nitrat-Lösung bei erhöhten Temperaturen	- 140 -
<u>5. Zusammenfassung und Ausblick</u>	- 143 -
5.1 Zusammenfassung	- 143 -
5.2 Ausblick	- 151 -
<u>6. Anhänge und Literaturverzeichnis</u>	- 153 -
6.1 Speziationstabellen der untersuchten Ligandensysteme	- 153 -
6.2 Abbildungsverzeichnis	- 159 -
6.3 Tabellenverzeichnis	- 165 -
6.4 Literaturverzeichnis	- 169 -

1. Einleitung und Zielsetzung

Die friedliche Nutzung der Kernspaltung stellt heutzutage eine effektive und weit verbreitete Möglichkeit zur Energiegewinnung dar. Knapp ein Fünftel der weltweit erzeugten elektrischen Energie stammt aus Kernkraftwerken. Bei dem Betrieb dieser Kraftwerke fallen abgebrannte Brennelemente als radioaktiver Abfall an. Die Akzeptanz der Kernenergie in der Bevölkerung ist stark von der Frage nach der sicheren Entsorgung dieser Abfälle abhängig. Aufgrund des hohen Neutronenflusses in den Reaktoren werden (n,γ) -Reaktionen des Uran-238 initiiert (Gl. 1.1 und Gl. 1.2).



Aus diesem Grund enthalten die abgebrannten Brennelemente neben Uran und Plutonium auch Transuranelemente wie Neptunium, Americium und Curium, welche teilweise sehr lange Halbwertszeiten aufweisen.

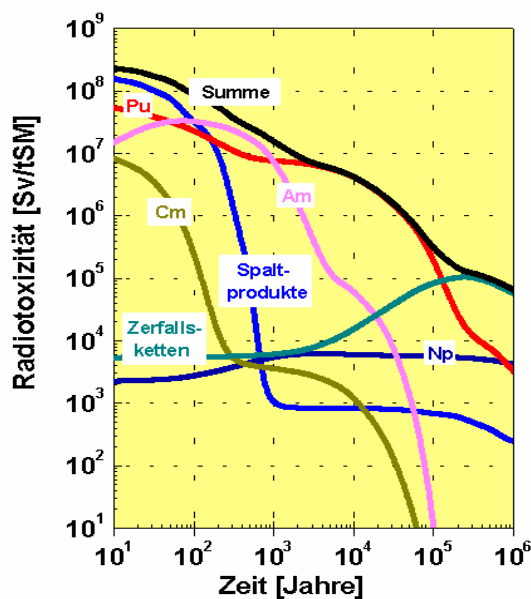


Abb. 1.1 Beiträge der Komponenten der abgebrannten Brennelemente zur gesamten Radiotoxizität [GOM00]

Der zeitliche Verlauf der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffes ist in Abb. 1.1 dargestellt [GOM00]. Während die Radiotoxizität in den ersten drei Jahrhunderten im Wesentlichen durch die kurzlebigen Spaltprodukte (u. a. ^{137}Cs , ^{90}Sr) dominiert wird, sind die Transuranelemente, insbesondere das Plutonium,

verantwortlich für die Langzeitradiotoxizität ($> 10^3$ Jahre) [GEI04]. Eine sichere Endlagerung erfordert somit eine Isolierung der radiotoxischen Nuklide von der Geo- und Biosphäre über einen Zeitraum von mehreren hunderttausend Jahren.

Die sichere Entsorgung des radioaktiven Abfalls beruht im Allgemeinen auf einem Multibarrierenkonzept [KIM98]. Hierbei werden die Gefahrstoffe durch drei unabhängige Barrieren von der Biosphäre separiert:

1. Die technische Barriere. Sie besteht aus dem Abfallbehälter (z.B. dickwandige Kupfer- oder Stahlgussbehälter) und dem Abfallprodukt (HAW-Glas bzw. abgebrannter Brennstoff) selbst.
2. Die geotechnische Barriere. Diese setzt sich zusammen aus Streckenversatz (Hohlraumverfüllungen wie Salzgrus oder quellfähiges Bentonit), untertägigen Dammbauwerken sowie Schacht- und Bohrlochverfüllungen. Hierdurch soll die direkte Umgebung des Endlagers vor einem Wasserzutritt geschützt werden.
3. Die natürliche geologische Barriere, welche sich aus dem umgebenden Wirtsgestein und dem darüber liegendem Deckgebirge zusammensetzt. Sie dient dazu die Ausbreitung von eventuell ausgelaugten Nukliden mittels verschiedener Rückhalte Mechanismen zu verhindern.

Zurzeit steht noch kein endgültiges Konzept für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in der Bundesrepublik Deutschland fest und es werden Untersuchungen bezüglich unterschiedlicher Standorte durchgeführt. Europaweit steht die Endlagerung in Granit oder in Tonformationen zur Diskussion. Ein weiteres mögliches Entsorgungskonzept für wärmeentwickelnde Abfälle sieht tiefe geologische Salzformationen vor [PTB81]. Aufgrund der günstigen physikalischen Eigenschaften von Salz (hohe Wärmeleitfähigkeit, Druckfestigkeit, Undurchlässigkeit für fluide Phasen [RÖT89]) wird dieses hinsichtlich der geforderten natürlichen Barrierewirkung als geeignet angesehen. Für eine belastbare Analyse der Langzeitsicherheit von Endlagern für radioaktive Abfälle werden mögliche Störfallszenarien berücksichtigt. Von besonderer Bedeutung hierbei ist das Szenario eines Wasserzutritts in den Salzstock. Durch sein CO_2 -reiches Milieu mit zahlreichen gelösten Mikro- und Makrobestandteilen bildet Grundwasser die Basis für eine Vielzahl geochemischer Reaktionen. Grundlegende chemische Prozesse, wie Löslichkeit, Sorption an der

Geomatrix, Wechselwirkung mit kolloidalen Phasen sowie die Komplexbildung mit anorganischen (OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , etc.) und organischen (Humat, Citrat, Fulvat, Oxalat, Acetat, etc.) Liganden sind wesentliche Einflussgrößen auf das geochemische Verhalten von Radionukliden [KIM86, KIM93, FAN99]. Diese chemischen Prozesse werden maßgeblich von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mediums (z.B. Redoxpotential, pH-Wert, CO_2 -Partialdruck, Temperatur, etc.) bestimmt. Die Komplexbildungsreaktionen von Actiniden mit anionischen Liganden bewirken zum einen eine Erhöhung der Löslichkeit, was eine verstärkte Auslaugung aus der Abfallmatrix zur Folge hat. Zum anderen bestimmen sie die Ladung der gelösten An-Spezies. Dies kann eine Änderung der Wechselwirkungseigenschaften (Sorption und Desorption, Einbaumechanismen, etc.) mit Mineralphasen zur Folge haben und eine veränderte Mobilität nach sich ziehen. Um die Sicherheit eines Endlagers über sehr lange Zeiträume gewährleisten zu können, müssen diese Prozesse auf molekularer Ebene verstanden sein und mittels eines thermodynamisch fundierten Modellansatzes beschrieben werden [KIM00, KLE05].

Die hierfür benötigten thermodynamischen Daten wie Komplexbildungskonstanten, Standardreaktionsenthalpien und -entropien von endlagerrelevanten chemischen Reaktionen in wässriger Lösung sind für die relevanten Oxidationsstufen der Actiniden III, IV, V und VI weitestgehend bekannt und in diversen Datenbanken für die geochemische Modellierung tabelliert [NAG01, GUI03]. Die große Mehrzahl dieser Daten ist jedoch auf eine Temperatur von 25°C beschränkt. Abhängig von der Zusammensetzung der eingelagerten Abfälle und der Art und Beschaffenheit des Wirtsgesteins können im Nahfeld eines Endlagers Temperaturen von bis zu 200°C auftreten. Diese Temperaturerhöhung führt zu einer Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wassers (Dielektrizitätskonstante, Dichte, Viskosität, Ionenprodukt, etc.) und hat somit einen starken Einfluss auf die im Nahfeld ablaufenden chemischen Prozesse. Um das chemische Verhalten der Actiniden unter Nahfeldbedingungen sicher beschreiben zu können, sind somit thermodynamische Daten bei erhöhten Temperaturen erforderlich.

Da die Löslichkeit von dreiwertigen Actinidionen in natürlichen Grundwässern sehr gering ist, liegen diese in aquatischen Systemen nur im Spurenbereich vor. Ihre Quantifizierung erfordert somit hochsensitive Untersuchungsmethoden mit einer

Nachweisgrenze bis in den sub-mikromolaren Konzentrationsbereich. Des Weiteren sollten die Methoden Informationen über die chemische Umgebung der Actinidionen liefern ohne dabei das chemische Gleichgewicht zu stören. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (engl., **T**ime **R**esolved **L**aser **F**luorescence **S**pectroscopy, TRLFS), welche sich insbesondere für die Charakterisierung von Lanthaniden (Eu(III), Tb(III)) und Actiniden (U(VI), Pa(IV), Am(III), Cm(III)) eignet. Unter den Actiniden weist vor allem Cm(III) hervorragende spektroskopische Eigenschaften auf und erlaubt die eingehende Untersuchung der wichtigsten geochemischen Reaktionen der dreiwertigen Actiniden mittels TRLFS, mit einer Nachweisgrenze von bis zu 10^{-12} mol/L [EDE06]. Eine weitere leistungsstarke Methode stellt die Röntgenabsorptionsspektroskopie dar. Insbesondere die EXAFS-Spektroskopie (engl., **E**xtended **X**-**R**ay **A**bsorption **F**ine **S**tructure) ermöglicht die direkte Strukturaufklärung von Actinidspezies.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen von dreiwertigen Actiniden mit anorganischen Liganden bei erhöhten Temperaturen. Die Experimente werden mittels einer am Institut für nukleare Entsorgung (INE) entwickelten Hochdruck- und Hochtemperaturfluoreszenzzelle durchgeführt, welche spektroskopische Untersuchungen bei Temperaturen von bis zu 200°C ermöglicht. Die TRLFS ermöglicht die Speziation der gebildeten Cm(III)-Komplexe als Funktion der Ligandenkonzentration und der Temperatur. Dabei werden die konditionellen Komplexbildungskonstanten ($\log K'_n$) der jeweiligen Reaktionen als Funktion der Temperatur ermittelt und mittels der SIT-Gleichung auf eine Ionenstärke von $I_m = 0$ extrapoliert. Die $\log K_n^0$ Daten werden anschließend mittels eines geeigneten Ansatzes modelliert, aus welchem sich die thermodynamische Daten ($\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r C_p^0$, $\Delta_r G^0$) der jeweiligen Komplexbildungsreaktion ableiten lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Komplexbildung von Cm(III) mit NO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- im Temperaturbereich von 25 bis 200°C und von Cm(III) mit F^- von 20 bis 90°C untersucht. Die gewonnenen temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten und die thermodynamischen Daten liefern einen wichtigen Beitrag für eine zuverlässige Beschreibung des chemischen Verhaltens von Actiniden im Nahfeld eines Endlagers. Die Strukturaufklärung der jeweiligen Komplexe wurde durch quantenchemische Rechnungen auf DFT-Niveau und EXAFS-Untersuchungen unterstützt.

1. Einleitung und Zielsetzung

Der pH-Wert stellt eine der wichtigsten Größen im aquatischen System dar. Die präzise Kenntnis des pH-Wertes bei erhöhten Temperaturen ist zwingend erforderlich um einige der wichtigsten Komplexierungsreaktionen in natürlichen Systemen (z.B. Hydrolyse und Carbonat-Komplexierung) unter Nahfeldbedingungen quantitativ beschreiben zu können. Daher ist die Entwicklung einer Methode zur experimentellen Bestimmung des pH-Wertes bei erhöhten Temperaturen eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit. Die aus den experimentell ermittelten pH(T)-Werten erhaltene freie Protonenkonzentration ($[H^+]_{eq}$) soll dabei im untersuchten Temperaturbereich mit berechneten $[H^+]_{eq}$ -Werten verglichen und die Methode auf relevante, mittels TRLFS untersuchte, Komplexierungsreaktionen angewendet werden.

Desweiteren sollen weitere experimentelle Methoden, wie z.B. EXAFS-Spektroskopie, zur Untersuchung von chemischen Reaktionen bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden. Hierzu soll eine Hochtemperaturfluoreszenzzelle entwickelt und gebaut werden, welche röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen im Temperaturbereich bis 200°C ermöglicht.

2. Kenntnisstand der Literatur

2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften von Wasser bei $T > 25^\circ\text{C}$

Die chemischen Vorgänge in einer aquatischen Lösung werden zu einem großen Teil von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wassers bestimmt. Diese können in zwei Kategorien eingeteilt werden. Zum einen die volumetrischen Eigenschaften, welche die Abhängigkeiten zwischen dem molaren Volumen v (oder molarer Dichte $\rho = 1/v$), dem Druck p und der absoluten Temperatur T beschreiben. Zum anderen kalorische Eigenschaften, welche sich auf die Menge an Wärmeenergie beziehen, die einem System zu- oder abgeführt werden muss, um seinen Zustand zu ändern. Beispiele hierfür sind die molare innere Energie U oder die molare isochore Wärmekapazität C_v . Häufig sind kombinierte Eigenschaften aus diesen Kategorien wie die molare Enthalpie $\Delta_r H$ oder die molare Gibbsenergie $\Delta_r G$ von Interesse. Nachfolgend ist die Temperaturabhängigkeit einiger der wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasser bei erhöhten Temperaturen beschrieben.

2.1.1 Dichte

Eine wichtige physikalische Eigenschaft des Wassers stellt die Dichte ρ dar. Bei 25°C und Normaldruck ($p = 1.0235 \text{ bar}$) liegt diese bei 997.1 kg/m^3 [HOL95b]. Die Änderung der Dichte im Temperaturbereich von 273 bis 520 K und bei einem Druck von $p = 0.1, 10$ und 100 MPa ist in Abb. 2.1 dargestellt [PAL04].

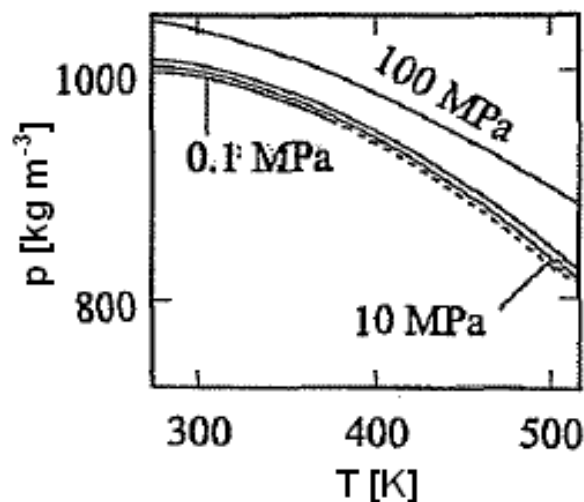


Abb. 2.1 Dichte von Wasser bei $T = 273$ bis 520 K und $p = 0.1, 10$ und 100 MPa [PAL04]

Bei leicht erhöhten Temperaturen (bis ca. 323 K (50°C)) zeigen sich nur geringfügige Änderungen. Ein weiterer Anstieg der Temperatur auf 473 K (200°C) führt zu einer deutlichen Abnahme der Dichte auf knapp 800 kg/m³. Um die hieraus resultierende Änderung der molaren Konzentrationen nicht berücksichtigen zu müssen, ist es sinnvoll sämtliche Konzentrationen in molalen Einheiten, d.h. mol/kg H₂O, anzugeben.

2.1.2 Dielektrizitätskonstante

Die statische Dielektrizitätskonstante ϵ ist ein Maß für die Fähigkeit eines Mediums von einem elektromagnetischen Feld polarisiert werden zu können und spielt eine wichtige Rolle bei der Beschreibung von Wasser als Lösemittel. Ein großer Wert von ϵ ist üblicherweise mit einer besseren Fähigkeit verknüpft Elektrolyte und polare Feststoffe zu lösen. Bei 25°C besitzt Wasser eine größere Dielektrizitätskonstante als die meisten Flüssigkeiten, was an der Polarität der H₂O-Moleküle und ihrer daraus resultierenden Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken liegt. Die Temperaturabhängigkeit von ϵ bei 22,2 und 100 MPa Druck ist in Abb. 2.2 dargestellt.

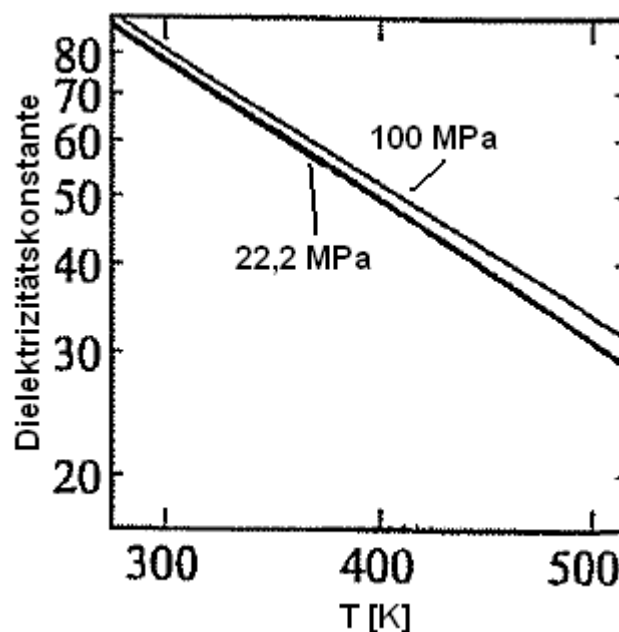


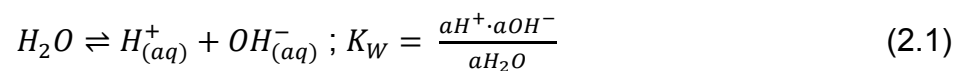
Abb. 2.2 Dielektrizitätskonstante ϵ von Wasser bei T = 273 bis 520 K [PAL04]

Bei Raumtemperatur liegt ϵ bei ca. 80 und zeigt nur eine geringe Druckabhängigkeit. Mit steigender Temperatur nimmt die Dielektrizitätskonstante exponentiell ab. Diese Änderung ist zum einen auf einen teilweisen Zusammenbruch des Netzwerks an

Wasserstoffbrückenbindungen und zum anderen auf die Abnahme der Dichte bei erhöhten Temperaturen zurück zu führen. Dies hat zur Folge, dass Wasser mit steigender Temperatur einen zunehmend unpolaren Charakter in Bezug auf seine Rolle als Lösemittel aufweist [PAL04].

2.1.3 Ionenprodukt

Wasser dissoziiert in geringem Ausmaß nach Gleichgewicht 2.1. Dieses Gleichgewicht ist insbesondere für die Beschreibung von chemischen Reaktionen in aquatischer Lösung von Bedeutung, an denen Säuren und Basen beteiligt sind.



Das chemische Gleichgewicht 2.1 ist temperaturabhängig [HOL95b, PAL04]. zwar steigt die Dissoziation bei höheren Temperaturen an, wird jedoch gleichzeitig durch die Abnahme der Dielektrizitätskonstante reduziert. Die Temperaturabhängigkeit des $\log K_W$ Wertes ist in Abb. 2.3 dargestellt [BAN06].

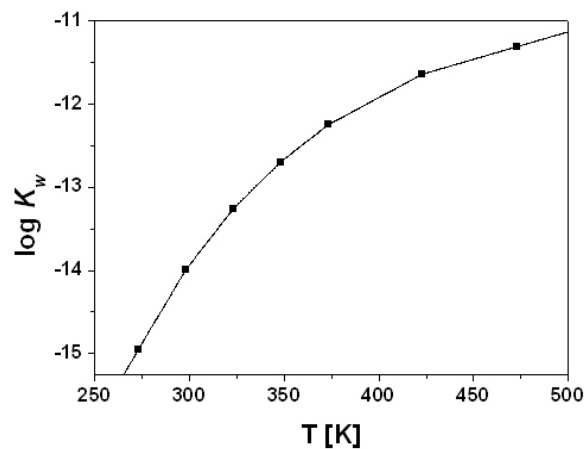


Abb. 2.3 Ionenprodukt von H_2O bei $T = 273$ bis 500 K [BAN06]

Bei 25°C beträgt der Wert der Dissoziationskonstante $\log K_W = -13.99$ und steigt auf $\log K_W = -11.31$ bei 200°C an. Dies führt zu einem Anstieg der Konzentrationen an H^+ - und OH^- - Ionen von 1×10^{-7} auf 2.21×10^{-6} mol/kg H_2O . Dementsprechend sinkt der Neutralpunkt von reinem Wasser von dem bekannten $\text{pH} = 7.0$ bei 25°C auf $\text{pH} = 5.66$ bei 200°C .

2.2 Aquatische Chemie der Actiniden

Natürliche Grundwässer stellen den wichtigsten Transportpfad für die Ausbreitung von Actiniden in der Geo- und Biosphäre dar. Das chemische und physikalische Verhalten der Actiniden wird dabei von verschiedenen Eigenschaften des Wassers bestimmt (pH-Wert, CO₂-Partialdruck, Temperatur, etc.). Ferner sind gelöste anorganische und organische Liganden sowie kolloidale Teilchen mitbestimmend für das Migrationsverhalten der Actiniden in natürlichen Grundwässern. Eine detaillierte Kenntnis der aquatischen Chemie der Actiniden ist somit maßgeblich für ein besseres Verständnis der Wechselwirkungsprozesse von Actiniden in natürlichen Systemen.

2.2.1 Eigenschaften der 5f-Elemente

Die Serie der Actiniden umfasst die Elemente Thorium bis Lawrencium mit den Ordnungszahlen 90 bis 103. Alle Actiniden sind Radioelemente und besitzen keine stabilen Nuklide. Die Elemente Thorium, Protactinium und Uran (Uranium) kommen natürlich vor, die dem Uran folgenden Transurane sind künstlich hergestellte Elemente. Die Actiniden Neptunium bis Curium lassen sich in Neutroneneinfangreaktionen herstellen (es ist möglich Actiniden bis zum Fermium durch n, γ -Reaktionen herzustellen, jedoch sind hierfür sehr hohe Neutronendichten erforderlich (z.B. thermonukleare Explosion)). Die schwersten Actiniden Mendelevium bis Lawrencium können in Schwerionenkernreaktionen hergestellt werden. Nur die primordialen Isotope ²³²Th, ²³⁵U und ²³⁸U haben ausreichend lange Halbwertszeiten, um bis heute auf der Erde natürlich vorzukommen. Darüber hinaus wurden 1971 erstmals natürliche Vorkommen an primordiales ²⁴⁴Pu nachgewiesen. Die ebenfalls natürlich vorkommenden Isotope des Protactiniums entstanden und entstehen in den Zerfallsreihen des ²³⁵U und ²³⁸U. Die Elektronenkonfigurationen der einzelnen ungeladenen und dreiwertigen Actiniden sind in Tabelle 2.1 gegeben [COT06]. Die Konfigurationen von Mendelevium, Nobelium und Lawrencium sind noch nicht vollständig gesichert. Die Actiniden zeichnen sich durch ein sukzessives Auffüllen der 5f-Schale aus.

Tab. 2.1 Elektronenkonfiguration der Actiniden [COT06]

Actiniden	M ⁰	M ³⁺
⁹⁰ Th	6d ² 7s ²	5f ¹
⁹¹ Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ²
⁹² U	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ³
⁹³ Np	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴
⁹⁴ Pu	5f ⁶ 7s ²	5f ⁵
⁹⁵ Am	5f ⁷ 7s ²	5f ⁶
⁹⁶ Cm	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷
⁹⁷ Bk	5f ⁹ 7s ²	5f ⁸
⁹⁸ Cf	5f ¹⁰ 7s ²	5f ⁹
⁹⁹ Es	5f ¹¹ 7s ²	5f ¹⁰
¹⁰⁰ Fm	5f ¹² 7s ²	5f ¹¹
¹⁰¹ Md	(5f ¹³ 7s ²)	(5f ¹²)
¹⁰² No	(5f ¹⁴ 7s ²)	(5f ¹³)
¹⁰³ Lr	(5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²)	(5f ¹⁴)

Der Grund für die Unregelmäßigkeiten in den Elektronenkonfigurationen der ungeladenen Atome liegt in den ähnlichen Energien der 6d- und 5f-Orbitale. Die relative Lage dieser Orbitale zueinander und somit ihre aufeinander folgende Besetzung, hängt von der Abschirmung der 6d-Orbitale durch die näher am Kern gelegenen 5f-Orbitale ab. Das Ausmaß dieser Abschirmung wird von der Besetzung der einzelnen Orbitale bestimmt und ist von Element zu Element verschieden [EDE95]. Im Gegensatz dazu, weisen die dreiwertigen Kationen der Actiniden alle die Konfiguration 5fⁿ6d⁰7s⁰ auf.

2.2.2 Oxidationsstufen der Actiniden im wässrigen System

Verglichen mit den Ionen der Lanthaniden-Reihe (4f-Elemente), welche nahezu ausschließlich als dreiwertige Kationen vorkommen [KAT86, DUR70], zeigen die leichteren 5f-Elemente, Uran bis Americium, eine große Verteilung an stabilen Oxidationsstufen. Die schwereren Actiniden, Curium bis Lawrencium, kommen hingegen fast ausschließlich in dreiwertiger Form vor (Abb. 2.4) [KIM86, KIM93, KAN83]. Nobelium bildet hier eine Ausnahme. Aufgrund seiner Tendenz eine vollständig gefüllte 5f-Schale auszubilden, liegt es überwiegend in der 5f¹⁴7s⁰ Konfiguration vor und bevorzugt die zweiwertige Oxidationsstufe. Die Gründe für die

2. Kenntnisstand der Literatur

Vielfalt an verschiedenen Oxidationsstufen der leichteren Actiniden liegen darin, dass die 5f-Orbitale kaum durch die besetzten 6s- und 6p-Schalen abgeschirmt sind. Dadurch sind die 5f-Orbitale größer und diffuser als die 4f-Orbitale, und ihre Elektronen sind schwächer an den Kern gebunden. Diese sind somit für chemische Bindungen besser verfügbar [COT06]. Dies wird durch relativistische Effekte weiter verstärkt. Während für die leichteren chemischen Elemente die Radialgeschwindigkeit der Elektronen sehr klein ist gegenüber der Lichtgeschwindigkeit c , ist diese im Fall der 5f-Elemente deutlich höher. Die durchschnittliche Geschwindigkeit eines 1s-Elektrons eines Uranatoms beträgt knapp $0.67c$, was einer Massenzunahme von ca. $1.35 m_e$ entspricht. Dies führt zu einer Kontraktion und Stabilisierung der s- und in kleinerem Ausmaß auch der p-Orbitale. Die d- und f-Orbitale hingegen werden destabilisiert und expandieren.

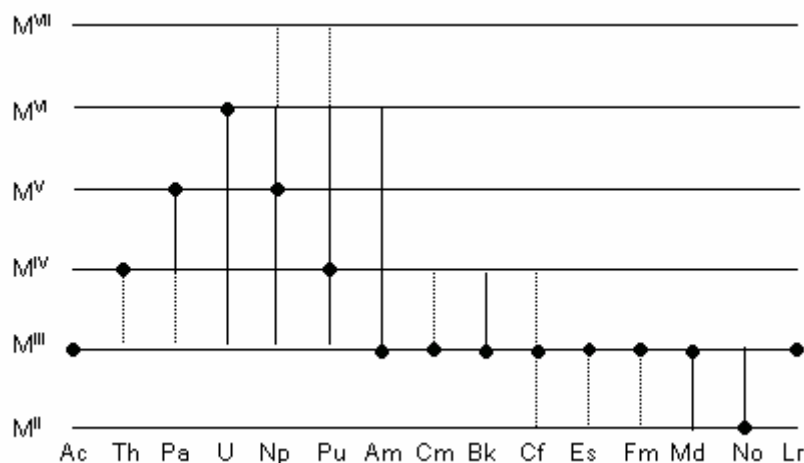


Abb. 2.4 Oxidationsstufen der Actiniden [LIE07]

Zusätzlich zu den relativistischen Effekten ist die Energielücke zwischen den $5f^n 7s^2$ und $5f^{n-1} 6d 7s^2$ Konfigurationen kleiner als bei den entsprechenden Lanthaniden. Somit sind die leichteren Actiniden in der Lage eine größere Anzahl an unterschiedlichen stabilen Oxidationszuständen einzunehmen. Aufgrund der höheren Kernladungszahl der schwereren Actiniden und der damit verbundenen Kontraktion der 5f-Orbitale fallen ihre Energieniveaus mit steigender Ordnungszahl Z ab, was eine Erhöhung der Energiedifferenz zwischen den 5f, 6d und 7s Schalen zur Folge hat. Dadurch gleichen sich die chemischen Eigenschaften der höheren Actiniden denen der Lanthaniden an und die Vielfalt an Oxidationsstufen nimmt ab. Ähnlich der bekannten Lanthanidenkontraktion zeigt die Actinidenserie ebenfalls eine Kontraktion der Atomradien mit steigender Ordnungszahl [HOL95b, COT06].

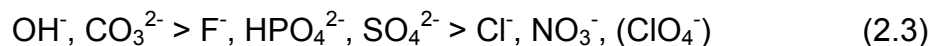
Die Ladungsdichten der tri-, tetra- und pentavalenten Actiniden ändern sich innerhalb der Periode nur geringfügig [KAT86, LAR65]. In saurer Lösung existieren die drei- und vierwertigen Actiniden in Form ihrer hydratisierten Ionen An^{3+} und An^{4+} . Die höheren Oxidationsstufen bilden in wässriger Lösung bevorzugt die stabileren Oxokomplexe („Actinylionen“) der Form AnO_2^+ und AnO_2^{2+} . Die effektive Ladung der einzelnen Oxidationsstufen nimmt in folgender Reihenfolge ab



Die Ursache für diese Reihenfolge ist eine Erhöhung der effektiven Ladung in der äquatorialen Bindungsebene der Actinylionen, bedingt durch die kovalente Bindung des elektronegativen Sauerstoffes zu dem Actinidion, auf 2.3 (AnO_2^+) und 3.2 (AnO_2^{2+}) [CHO83, CHO94].

2.2.3 Komplexierungsreaktionen von An(III)/Ln(III) in wässriger Lösung

Actinidionen stellen aufgrund ihrer geringen Polarisierbarkeit harte Pearsonsäuren dar und gehen bevorzugt Komplexe mit harten Basen (z.B. kleine, hochgeladene, anorganische Anionen) ein. Die in natürlichen aquatischen Systemen vorhandenen anorganischen Liganden zeigen gegenüber dreiwertigen Actiniden eine in folgender Reihenfolge abfallende Komplexierungsstärke [SIL95a]



Die Anzahl und Geometrie der koordinierten Liganden wird weitestgehend durch elektrostatische und sterische Faktoren bestimmt. Somit steht für eine gegebene Oxidationsstufe eines Actinids nur eine begrenzte Anzahl an möglichen Koordinationsstellen zur Verfügung. Für die Oxidationsstufen An(III) und An(IV) wurden Koordinationszahlen zwischen 6 und 12 gefunden. Von Relevanz für diese Arbeit ist die wässrige Komplexchemie des dreiwertigen Curiums (Cm(III)). Die Anzahl an koordinierten Wassermolekülen des hydratisierten Cm^{3+}_{aq} liegt bei 9 ± 0.5 [KIM94, KIM96]. Eine Komplexierung des Cm(III)-Ions führt zu einer Verdrängung der H_2O -Liganden aus der ersten Koordinationssphäre, wobei die Gesamtkoordinationszahl erhalten bleibt. Die einzelnen in dieser Arbeit untersuchten Cm(III)-Komplexe sind in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Erwähnenswert sind hierbei die Liganden Chlorid (Cl^-) und Perchlorat (ClO_4^-). Diese Liganden zeigen nur sehr schwache Komplexierungseigenschaften gegenüber

trivalenten Actiniden in wässriger Lösung. Perchlorat bildet bis zu einer Konzentration von 8 mol/l keine Inner-Sphere-Komplexe mit Cm(III), weder bei Raum- noch bei erhöhten Temperaturen [KIM98, LIN05]. Chlorid zeigt bei 25°C ebenfalls bis zu Konzentrationen von 6.0 mol/l nur eine geringfügige Inner-Sphere-Komplexierung mit Cm(III) [FAN95]. Studien bei erhöhten Temperaturen sind hierzu nicht bekannt.

In der Literatur sind nur wenige Daten zur Komplexierung von dreiwertigen Actiniden mit anorganischen Liganden vorhanden. Wesentlich häufiger sind entsprechende Komplexierungsreaktionen von dreiwertigen Lanthaniden untersucht worden. Actiniden und Lanthaniden gleicher Ladung und annähernd gleichen Ionenradien zeigen sehr ähnliche chemische Eigenschaften. Hervorzuheben sind hierbei die Ionen Eu(III), Cm(III) und Am(III). Somit können Literaturdaten von Ln(III)-Systemen als Referenz für An(III)-Systeme verwendet werden.

2.2.3.1 Komplexierung mit Nitrat bei Raumtemperatur

Nitrationen kommen in natürlichen Grundwässern nur in geringen Mengen vor, können jedoch als Modellligand für andere natürlich vorkommende Anionen dienen. Desweiteren findet konzentrierte Salpetersäure in großen Quantitäten Verwendung im Wiederaufarbeitungszyklus von abgebrannten Brennelementen (PUREX-Prozess) und NO_3^- -Ionen können in geringen Konzentrationen im Endlager auftreten. Nitrat ist in wässriger Lösung ein Ligand mit geringer Komplexierungsstärke [SIL95a, CHO73, BUK70], bildet jedoch ausschließlich Inner-Sphere-Komplexe mit Eu(III) [BÜN79, BRE83]. In Tab. 2.2 sind einige, in der Literatur aufgeführte konditionelle $\log \beta^i$ -Werte für die Bildung des EuNO_3^{2+} - und des AmNO_3^{2+} -Komplexes bei Raumtemperatur, sowie die für ihre Ermittlung verwendeten Methoden gegeben. Die NEA-TDB [SIL95b, GUI03] empfiehlt für die Bildung des AmNO_3^{2+} -Komplexes einen Mittelwert von

$$\log \beta_1^0 (\text{AmNO}_3^{2+}, 298.15 \text{ K}) = 1.33 \pm 0.20 \quad (2.4)$$

welcher anhand der SIT-Gleichung (siehe Kap. 2.5.2) aus den in Tab. 2.2 aufgeführten konditionellen Werten auf Ionenstärke von $I_m = 0$ extrapoliert wurde. Der relativ hohe Fehler von 0.2 resultiert aus der leichten Variation der Temperaturen der einzelnen Literaturdaten. Zuverlässige Daten für $\log \beta_2^0$ sind nicht verfügbar.

Tab. 2.2 Konditionelle Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Eu(III) und Am(III) mit NO_3^-

Ln(III)/An(III)	$\log \beta'_1$	I_M	T [°C]	Ref.	Methode
Am(III)	0.26 ± 0.02	1.0 M HClO_4	25	[CHO65]	Extraktion
	0.30 ± 0.01	1.0 M LiClO_4	30	[KHO71]	Extraktion
	0.29 ± 0.01	1.0 M HClO_4	30	[KHO71]	Extraktion
	0.26 ± 0.01	1.0 M NaClO_4	30	[KHO71]	Extraktion
	0.23 ± 0.01	1.0 M NH_4ClO_4	30	[KHO71]	Extraktion
	0.15 ± 0.04	1.0 M HClO_4	26	[BAN64]	Ionenaustausch
Eu(III)	0.31 ± 0.01	1.0 M LiClO_4	25	[CHO65]	Extraktion
	0.27 ± 0.01	1.0 M NaClO_4	30	[KHO71]	Extraktion
	0.30 ± 0.06	1.0 M NaClO_4	22	[PEP62]	Extraktion
	0.15 ± 0.04	1.0 M HClO_4	26	[BAN64]	Ionenaustausch
	0.20 ± 0.16	0.5 NaClO_4	22	[BRE83]	Spektroskopie
	0.15 ± 0.06	0.5 NaClO_4	22	[BRE83]	Spektroskopie

Ein Punkt, welcher nach wie vor diskutiert wird, sind die Koordinationsmoden von Nitrat mit dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden. Nitrat zeigt in festen Verbindungen der Form $(\text{NdCl}(\text{NO}_3)_2)_2$ und $\text{LaCl}_2(\text{NO}_3)(18\text{-Krone-6})$ überwiegend eine bidentate Koordination an das Lanthanidion [ROG95, LEE06]. Anhand von EXAFS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass NO_3^- in wässriger Lösung ebenfalls bidentate Komplexe mit Nd(III) und Lu(III) bildet [YAI99]. Dabei wurde ein Abstand zu dem N-Atom von ca. 2.5 Å ermittelt. Quantenchemische Rechnungen zeigen ebenfalls, dass eine bidentate Bindung des NO_3^- -Ions energetisch bevorzugt ist, falls die erste Koordinationsschale nicht gesättigt ist. Ist diese jedoch vollständig gesättigt mit Liganden, liegen die Energien der mono- und bidentaten Koordinationsmoden in ähnlicher Größenordnung, und der Anteil monodentat gebundenen Nitrats könnte ansteigen.

2.2.3.2 Komplexierung mit Fluorid bei Raumtemperatur

Fluoridionen sind ein inhärenter Bestandteil von natürlichen Salzablagerungen, und deren Laugen können F^- -Konzentration von bis zu 10^{-2} mol/kg H_2O aufweisen. Da Fluorid ein Ligand mit mittlerer Komplexierungsstärke bezüglich dreiwertiger Actiniden in wässriger Lösung ist [SIL95a], kann die Fluoridkomplexierung von Actiniden bei der Endlagerung in tiefen Salzformationen von Bedeutung sein. Die Komplexierung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit F^- wurde in der Literatur mit unterschiedlichen Methoden, wie z.B. potentiometrischen Messungen mit fluoridsensitiven Elektroden [BEC85, LUO00, SAW93], Extraktionsmethoden

[LEE93, AZI69], Titrationskalorimetrie [BAI87, GRA88], Ionenaustausch [NAS84, LUO04] und spektroskopische Methoden [AAS99] bei Raumtemperatur untersucht. Die so ermittelten konditionellen $\log \beta'_n$ -Werte sind in Tab. 2.3 aufgeführt.

Tab. 2.3 Konditionelle Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Ln(III)/An(III) mit F^- [GUI03]

Ln(III)/An(III)	$\log \beta'_1$	$\log \beta'_2$	I_M	T [°C]	Ref.	Methode
Eu	3.36 ± 0.01	-	1.5	25	LUO00	Potentiometrie
Eu	3.24	5.23	0.68	25	LEE93	Extraktion
Eu	3.72 ± 0.01	6.11 ± 0.04	0.025	25	LUO04	Ionenaustausch
Sm	3.23 ± 0.05	5.72 ± 1.10	1.0	23	SAW93	Potentiometrie
Cm	3.44 ± 0.05	-	0.0	25	AAS99	Spektroskopie
Cm	3.34	6.18	0.5	25	AZI69	Extraktion
Am	3.39	6.11	0.5	25	AZI69	Extraktion
Am	2.59 ± 0.01	4.75	0.1	25	NAS84	Ionenaustausch

Eine detailliertere Zusammenstellung ist in [GUI03] gegeben. Die NEA-TDB [GUI03] empfiehlt die folgenden Werte als Referenz für die Stabilitätskonstanten:

$$\log \beta^0_1 (\text{CmF}^{2+}, 298.15 \text{ K}) = 3.4 \pm 0.3 \quad (2.5)$$

$$\log \beta^0_2 (\text{CmF}_2^+, 298.15 \text{ K}) = 5.8 \pm 0.2 \quad (2.6)$$

Diese Daten wurden mittels der SIT auf Ionenstärke $I_m = 0$ extrapoliert.

2.2.3.3 Komplexierung mit Sulfat bei Raumtemperatur

Sulfat stellt ebenfalls einen Liganden mit mittlerer Komplexierungsstärke gegenüber dreiwertigen Actiniden in wässriger Lösung dar [SIL95a]. Zudem tritt SO_4^{2-} jedoch in beträchtlichen Konzentrationen in natürlichen Salzablagerungen und Grundwässern auf. Auch im Falle des Sulfats gibt es in der Literatur deutlich mehr Untersuchungen zur Komplexierung von dreiwertigen Lanthaniden als zur Komplexierung von dreiwertigen Actiniden. Die hierfür am häufigsten angewandten Untersuchungsmethoden sind Extraktionsmethoden [SEK64, CAR67, AZI68, MCD72, KHO80] und Ionenaustausch [AZI68, NAI68]. In den letzten Jahren sind auch spektroskopische Untersuchungen mit Cm(III) als Kation durchgeführt worden [PAV96, NEC98]. Ein Vergleich der verfügbaren Daten in [GUI03] zeigt, dass die spektroskopisch ermittelten Werte für $\log \beta'_1$ um ca. 0.6 logarithmische Einheiten und die Werte für $\log \beta'_2$ um 1.5 – 2.0 logarithmische Einheiten kleiner sind als die Werte, die mit nicht-spektroskopischen Methoden ermittelt wurden. Die hauptsächliche

Ursache hierfür ist, dass Extraktions- und Ionenaustauschtechniken nicht zwischen solvensseparierter Ion-Ion-Wechselwirkung („Outer-Sphere“-Koordination) und Komplexbildung („Inner-Sphere“-Koordination) unterscheiden können. Eine weitere Ursache für die Diskrepanz zwischen spektroskopisch und nicht-spektroskopisch ermittelten Daten liegt darin, dass häufig ein Austausch an größeren Mengen des Hintergrundelektrolyten gegen den Liganden eine Änderung der Aktivitätskoeffizienten zur Folge hatte, welche jedoch nicht berücksichtigt wurde, und dadurch die ermittelten Änderungen der Komplexbildungskonstante fehlinterpretiert wurden. Die NEA-TDB empfiehlt als Referenzdaten lediglich die spektroskopisch ermittelten Werte zu verwenden. Eine Extrapolation der konditionellen Stabilitätskonstanten der Komplexbildung vom Cm(III) und Am(III) mit SO_4^{2-} auf Ionenstärke von $I_m = 0$ mittels der SIT ergibt folgende, von der NEA-TDB [GUI03] empfohlene Werte:

$$\log \beta^0_1 (\text{CmSO}_4^+, 298.15 \text{ K}) = 3.28 \pm 0.03 \quad (2.7)$$

$$\log \beta^0_2 (\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-, 298.15 \text{ K}) = 3.59 \pm 0.03 \quad (2.8)$$

$$\log \beta^0_1 (\text{AmSO}_4^+, 298.15 \text{ K}) = 3.30 \pm 0.15 \quad (2.9)$$

$$\log \beta^0_2 (\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-, 298.15 \text{ K}) = 3.70 \pm 0.15 \quad (2.10)$$

Auch die Koordinationsmoden der Komplexe $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ und $\text{Am}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ ($n = 0, 1, 2$) werden noch diskutiert. Untersuchungen der Fluoreszenzlebensdauern der entsprechenden Eu(III)- SO_4^{2-} -Komplexe lassen auf eine monodentate Koordination des SO_4^{2-} -Ions schließen [VER05]. Im Gegensatz dazu haben Untersuchungen der Fluoreszenzlebensdauern der Cm(III)- SO_4^{2-} -Komplexen gezeigt, dass eine bidentate Bindung die bevorzugte Koordinationsmode des Sulfations ist [PAV96, FAN98].

2.2.3.4 Komplexbildung mit Chlorid bei Raumtemperatur

Wie eingangs erwähnt, stellt Chlorid einen Liganden mit sehr geringer Komplexbildungsstärke gegenüber trivalenten Lanthaniden und Actiniden in wässriger Lösung dar. In hochkonzentrierten Lösungen ($[\text{Cl}^-] > 6 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$) können jedoch Inner-Sphere-Komplexe auftreten. So konnten mittels spektroskopischer Methoden die Komplexe $\text{Cm}(\text{Cl})_n^{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$) nachgewiesen werden [BAR69, MAR69, FAN95, KÖN97, ARI06]. Nachteile der nicht-spektroskopischen Methoden (insbesondere Extraktion und Ionenaustausch) wurden bereits im vorhergehenden

Kapitel beschrieben. Somit werden auch im Falle der Cl⁻-Komplexierung nur die spektroskopisch ermittelten Daten als Referenz verwendet. Da die SIT-Gleichung nur bis Ionenstärken von $I_m = 4.0 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ gültig ist, wurden die Stabilitätskonstanten der Bildung der mono- und di-Komplexe aufgrund der verwendeten hohen Ionenstärken (I_m bis zu $12 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$) mittels der Pitzer-Gleichung auf $I_m = 0$ extrapoliert. Die von der NEA-TDB empfohlenen Daten sind nachfolgend aufgelistet.

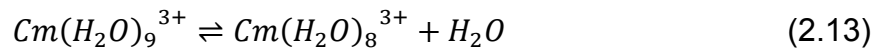
$$\log \beta^0_1 (\text{AnCl}^{2+}, 298.15 \text{ K}) = 0.24 \pm 0.03 \quad (2.11)$$

$$\log \beta^0_2 (\text{AnCl}_2^+, 298.15 \text{ K}) = -0.74 \pm 0.05 \quad (2.12)$$

2.2.3.5 Komplexierungsreaktionen bei erhöhten Temperaturen

Daten zur Temperaturabhängigkeit der Komplexierung von dreiwertigen Actiniden mit diversen Liganden sind in der Literatur bisher kaum verfügbar. Häufiger sind Komplexierungsreaktionen der dreiwertigen Lanthaniden mit anorganischen und organischen Liganden bei erhöhten Temperaturen untersucht worden. Untersuchungen zur Komplexierung einer Reihe von Ln^{3+} -Ionen mit Acetat, Glykol und Thioglykol mittels kalorimetrischer Titration wurden von Grenthe et. al. durchgeführt [GRE64]. Dabei wurden kleine, positive Enthalpie- und Entropiewerte ermittelt, was auf eine erhöhte Komplexierung bei höheren Temperaturen schließen lässt. Die Komplexierung von La^{3+} mit Acetat wurde von Debert et al. mit potentiometrischen Methoden im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 80°C untersucht [DEB98]. Dabei wurde ein Anstieg der ersten Stabilitätskonstanten von $\log \beta^0_1 (\text{LaAc}^{2+}) = 2.20 \pm 0.20$ auf 2.80 ± 0.20 beobachtet. Die zweite Stabilitätskonstante erhöhte sich ebenfalls von $\log \beta^0_2 (\text{La}(\text{Ac})_2^+) = 4.25 \pm 0.20$ auf 4.83 ± 0.20 . Auch spektroskopische Methoden wurden zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Komplexierungsreaktionen eingesetzt. So untersuchten Yeh et al. die Wechselwirkung von Eu(III) mit Acetat mittels Fluoreszenzspektroskopie im Temperaturbereich von $T = 8$ bis 59°C [YEH00]. Dabei konnten sie Komplexe mit bis zu drei Liganden charakterisieren, deren Bildung bei Temperaturerhöhung zunahm. Kimura et al. verwendeten eine optische Zelle zur spektroskopischen Untersuchung von Sm(III) , Eu(III) , Tb(III) und Dy(III) in hydrothermalen Lösungen im Temperaturbereich bis $T = 380^\circ\text{C}$ [KIM02a]. Dabei untersuchten sie Isotopeneffekte von Ln(III) in H_2O und D_2O und ermittelten thermodynamische Konstanten ($\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$). Dieselbe Zelle wurde auch für Untersuchungen der Komplexierung von U(VI)

mit OH^- , SO_4^{2-} und F^- im Temperaturbereich von 25 bis 150°C eingesetzt [KIM02b]. Die Komplexierung von Nd(III) im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 70°C ist von Rao und Tian mittels Absorptionsspektroskopie und Titrationskalorimetrie untersucht worden [RAO09]. Dabei ermittelten sie einen leichten Anstieg von $\log \beta'_1 (\text{NdNO}_3^{2+}) = 0.92 \pm 0.04$ auf 1.08 ± 0.04 . Die kalorimetrischen Messungen unterstützten dieses Ergebnis. Eine der wenigen Studien mit Actiniden bei höheren Temperaturen wurde von Lindqvist-Reis et al. durchgeführt [LIN05]. In dieser Arbeit wurde die Hydratation von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 20$ bis 200°C mittels TRLFS untersucht. Die Ergebnisse zeigen ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer neunfach und einer achtfach koordinierten Spezies entsprechend 2.13.



Dieses Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur zugunsten der achtfach koordinierten Spezies. Die Molfraktion dieser Spezies steigt dabei von ca. 10% bei Raumtemperatur auf ca. 40% bei $T = 200^\circ\text{C}$ an. Desweiteren wurde eine temperaturabhängige Abnahme der Fluoreszenzintensität und der Fluoreszenzlebensdauer beobachtet. Die Fluoreszenzintensität verringert sich im untersuchten Temperaturbereich um einen Faktor von ca. zehn und die Fluoreszenzlebensdauer um einen Faktor von ca. drei. Die Versuche wurden in einer neu entwickelten Hochtemperatur- und Hochdruckmesszelle durchgeführt, welche TRLFS-Untersuchungen bei Temperaturen von bis zu 200°C und Drücken von 20 bar ermöglicht (siehe Kap. 4.2.1). Diese Zelle wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

2.3 Grundlagen der Photolumineszenz

Der Begriff Photolumineszenz beschreibt Prozesse, bei denen Lichtenergie von Molekülen oder Atomen absorbiert und diese anschließend in Form von elektromagnetischer Strahlung wieder abgeben wird [ATK02]. Die Intensität des absorbierten Lichtes kann anhand des Lambert-Beer'schen Gesetzes errechnet werden (Gl. 2.14) [WED04]

$$I_a = I_0 - I_t = I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon cd}) \quad (2.14)$$

mit

I_a = Intensität des absorbierten Lichts

I_0 = Intensität des Lichtes vor Durchgang durch die Probe

I_t = Intensität des Lichtes nach Durchgang durch die Probe

c = Konzentration der absorbierenden Spezies

d = Weglänge durch die Probe

ε = Absorptionskoeffizient

Die Intensität des absorbierten und emittierten Lichts wird durch drei Mechanismen bestimmt: Die induzierte Absorption, induzierte Emission und die spontane Emission. Die induzierte Absorption bezeichnet den Übergang eines Moleküls oder Atoms von einem Zustand niedrigerer Energie zu einem Zustand höherer Energie, welcher durch Oszillation eines elektromagnetischen Feldes mit der Frequenz des Übergangs ausgelöst wird. Die Übergangswahrscheinlichkeit ω dieses Prozesses wird durch Gl. 2.15 beschrieben

$$\omega = B \cdot \rho \quad (2.15)$$

Dabei stellt B den Einsteinkoeffizienten der induzierten Absorption und ρ die Energiedichte der Strahlung bei der Frequenz des Übergangs dar. Wird durch Oszillation eines elektromagnetischen Feldes mit der Frequenz des Übergangs ein Übergang eines Moleküls oder Atoms von einem Zustand höherer Energie in einen Zustand niedrigerer Energie ausgelöst, so wird dieser Prozess als induzierte

Emission bezeichnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit ω' formuliert sich entsprechend Gl. 2.16

$$\omega' = B' \cdot \rho \quad (2.16)$$

Dabei bezeichnet B' den Einsteinkoeffizienten der induzierten Emission. Die spontane Emission bezeichnet den Prozess bei welchem der angeregte Zustand eines Moleküls oder Atoms seine Energie spontan, ohne Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld, abgibt und in einen Zustand niedrigerer Energie übergeht. Die Übergangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission ist dabei unabhängig von der Intensität der Strahlung und wird durch Gl. 2.17 beschrieben.

$$\omega = A \quad (2.17)$$

Dabei bezeichnet A den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission. Die Einsteinkoeffizienten der induzierten Absorption und Emission, B und B' , sind gleich und der Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission hängt mit ihnen nach Gl. 2.18 zusammen.

$$A = \left(\frac{8\pi h \cdot \nu^3}{c^3} \right) \cdot B \quad (2.18)$$

Die Relaxation von angeregten Zuständen stellt einen statistischen Prozess dar, welcher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit stattfindet. Die Lebensdauer eines Zustandes ist direkt abhängig von seiner Übergangswahrscheinlichkeit und kann wie folgt formuliert werden:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + \kappa} \quad (2.19)$$

Hierbei ist Γ die Zerfallsrate der Fluoreszenz und κ die Rate für den strahlungslosen Zerfall. Die spezifische Lebensdauer τ_0 ist die Lebensdauer in Abwesenheit strahlungsloser Prozesse und ist definiert nach Gl. 2.20.

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma} \quad (2.20)$$

Die Lebensdauer entspricht dem Kehrwert des Einsteinkoeffizienten B' [HOL95a]. Das Verhältnis zwischen strahlenden und nicht-strahlenden Prozessen wird durch die Quantenausbeute Φ beschrieben (Gl. 2.21)

$$\Phi = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.21)$$

Für die Fluoreszenzemission kann folgendes Zeitgesetz aufgestellt werden:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.22)$$

mit

t = Zeit

τ = Lebensdauer des angeregten Zustandes

I_0 = Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$

I = Intensität zum Zeitpunkt t

Trägt man den natürlichen Logarithmus der Fluoreszenzintensität $\ln(I)$ gegen die Zeit t auf, so lässt sich aus der Steigung (entspricht $-1/\tau$) die Lebensdauer bestimmen.

2.3.1 Elektronenstruktur der 5f-Elemente

Die elektronische Struktur der 5f-Elemente ist von großer Bedeutung für das Verständnis ihrer Fluoreszenzspektren. Hierbei ist es sinnvoll, zwischen der Wechselwirkung des freien Ions, das von der chemischen Umgebung unabhängig ist, und der Kristallfeldwechselwirkung zu unterscheiden. In erster Näherung wird der Einfluss der gefüllten Schalen und Unterschalen, welche eine sphärische Symmetrie aufweisen, für alle Terme der f^n -Konfiguration als konstant betrachtet. Der Hamilton Operator für die f-Schale des freien Ions lautet:

$$H_F = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \rightarrow \cdot \rightarrow_{s_i \ l_i} \quad (2.23)$$

Der erste Term ist ein Ein-Elektronen-Hamilton-Operator und beschreibt die kinetische Energie und die Coulombwechselwirkung des Kerns mit den abgeschlossenen Elektronenschalen. Der zweite Term stellt die elektrostatische Abstoßung der f-Elektronen untereinander dar. Der dritte Term berücksichtigt den Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung. Der erste Term ist für alle f-Elektronen identisch und führt zu keiner Aufspaltung der f-Zustände. Die Multiplett-Struktur der optischen Spektren ergibt sich erst unter Berücksichtigung der beiden anderen Terme.

Im Falle der 4f-Elemente gilt näherungsweise die Russel-Saunders-Kopplung. Dabei kann die Spin-Bahn-Kopplung als eine Störung der Coulomb-Wechselwirkung betrachtet werden. Die Bahndrehimpulse l_i koppeln zu einem Gesamtbahndrehimpuls $L = \sum l_i$ und die Spins der Elektronen s_i zu einem Gesamtelektronenspin $S = \sum s_i$. Dies führt zu Niveaus welche $(2S+1)(2L+1)$ -fach entartet sind. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zum Gesamtdrehimpuls $J = L + S$ führt zu einer Aufspaltung der Niveaus und es ergeben sich einzelne Zustände, welche durch Terme der Form $^{2S+1}L_J$ beschrieben werden. Im Fall der 5f-Elemente liegt die Spin-Bahn-Kopplung und die Coulomb-Wechselwirkung in der gleichen Größenordnung und beide müssen gleichzeitig berücksichtigt werden. Dies wird durch eine j - j -Kopplung realisiert, bei welcher zunächst die Spin- und Bahndrehimpulse jedes einzelnen Elektrons zu einem Elektronen-Gesamtdrehimpuls $j = l + s$ koppeln. Anschließend werden diese dann zu dem Gesamtdrehimpuls $J = \sum j_i$ aufsummiert.

Die bisherigen Ausführungen gelten für das freie Ion. Wird dieses Ion einem äußeren Ligandenfeld ausgesetzt, so verändern sich die Energieniveaus auf eine bestimmte, von der Art des Ligandenfeldes abhängige, Weise. Ein kugelsymmetrisches Feld bewirkt eine allgemeine Anhebung der energetischen Lage der Niveaus. Ein Feld niedrigerer Symmetrie hat zusätzlich eine Aufhebung der Entartung dieser Niveaus zur Folge. In Abhängigkeit der Symmetrie des Ligandenfeldes spaltet das J-Multipllett in maximal $2J+1$ Kristallfeldniveaus auf. Bei einer f^n -Konfiguration mit ungerader Elektronenzahl, wie z.B. Ce^{3+} , bleiben alle Kristallfeldniveaus mindestens zweifach entartet (Kramer-Dublets) [HÜF78, BÜN89].

Der Hamilton-Operator für das Ion im Ligandenfeld setzt sich additiv aus dem Term für das freie Ion (H_F) und einem Kristallfeldterm (V_{CF}), der das durch die chemische Umgebung erzeugte elektrische Potential beschreibt, zusammen. Der Kristallfeldterm V_{CF} berechnet sich aus der Summe der symmetrieabhängigen Tensoroperatoren C_q^k und dem Radialanteil der Kristallfeldwechselwirkung B_q^k (Gl. 2.24) [HÜF78, EDE06].

$$V_{CF} = \sum_{k,q,l} B_q^k (C_q^k)_l \quad (2.24)$$

Für eine bestimmte f^n -Konfiguration kann k nur geradzahlige Werte ($k = 2, 4, 6, \dots$) annehmen und q läuft von $-k$ bis $+k$. Die Werte von k und q können zusätzlich durch die Symmetrie des Ligandenfeldes eingeschränkt sein [CAR85].

2. Kenntnisstand der Literatur

Im Fall der 4f-Elemente ist die Kristallfeldwechselwirkung gering und kann im Rahmen der Störungstheorie als Störung des freien Ions beschrieben werden („Näherung des schwachen Feldes“). Dabei wird das freie Ion zunächst separat beschrieben und das Ligandenfeld anschließend als Störung dieses Zustandes betrachtet [BEI94, GAD98].

Tab. 2.4 Vergleich der berechneten und gemessenen Kristallfeldniveaus von elektronischen Zuständen des Cm(III)-Ions in einer LaCl₃ Matrix [CAR85]

Term	Symbol	E _{exp} [cm ⁻¹]	E _{calc} [cm ⁻¹]	ΔE
⁸ S _{7/2}	Z		0	
			5.3	
			5.7	
			7.5	
⁶ D _{7/2}	A	16808	16773	35
		16861	16854	7
		16972	17005	-33
			17077	3
⁶ J _{17/2}	F	15 Niveaus zwischen 24990		
⁶ J _{11/2}		und 25221 cm ⁻¹		
⁶ D _{11/2}	G	12 Niveaus zwischen 25798		
⁶ J _{13/2}		und 26221 cm ⁻¹		
⁶ J _{15/2}	H	26344	26404	-60
		26405	26406	-1
		26459	26458	-1
		26476	26465	11
		26505	26478	27
		26535	26509	26
	26549	26538	11	
	26563	26546	17	

Bei den 5f-Elementen liegt die Kristallfeldwechselwirkung und die Wechselwirkung des freien Ions in der gleichen Größenordnung, wodurch beide von einander abhängig sind. Die Kristallfeldenergien und die Wellenfunktion können durch Lösen der Schrödingergleichung für den angegebenen Hamiltonoperator berechnet werden. In dem semiempirischen Modell werden die charakteristischen Wechselwirkungsparameter an die experimentellen Daten angepasst [CAR89]. In Tab. 2.4 sind die für verschiedene elektronische Zustände in einer LaCl₃ Matrix berechneten Kristallfeldniveaus den spektroskopisch ermittelten Werten gegenübergestellt.

2.3.2 Elektronische f-f-Übergänge

Elektronische Übergänge innerhalb der f-Schale sind aufgrund des Laportverbotes nicht erlaubt [ATK02]. Allerdings wird dieses Verbot durch Beimischung von Konfigurationen mit unterschiedlicher Parität, bedingt durch Wechselwirkung mit einem Ligandenfeld oder mit Schwingungszuständen, teilweise aufgehoben. Übergänge zwischen derart modifizierten Zuständen nennt man erzwungene elektronische Übergänge. Da die Wechselwirkung nur schwach ausgeprägt ist, ist die Intensität dieser Übergänge gering, was sich in niedrigen Extinktionskoeffizienten von Actiniden (und Lanthaniden) widerspiegelt ($\epsilon < 1000 \text{ l/mol}$) [CAR85, CAR88].

Die Intensität eines optischen Übergangs vom Grundzustand in einen angeregten Zustand lässt sich anhand des Integrals einer gemessenen Bande ermitteln und wird durch die Oszillatorstärke P_{exp} beschrieben (Gl. 2.25) [CON63]

$$P_{exp} = \frac{2303}{N_A \cdot \pi \cdot e^2} \cdot \int \epsilon_i(\sigma) d\sigma \quad (2.25)$$

mit

N_A = Avogadro-Konstante

e = Elementarladung ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

σ = Wellenzahl in cm^{-1}

$\epsilon_i(\sigma)$ = molarer Absorptionskoeffizient bei σ

Der Absorptionskoeffizient $\epsilon_i(\sigma)$ wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben (Gl. 2.14).

Die gemessene Oszillatorstärke setzt sich additiv aus erzwungenen elektrischen Dipolübergängen P_{ED} und aus magnetischen Dipolübergängen P_{MD} zusammen.

$$P_{EXP} = P_{ED} + P_{MD} \quad (2.26)$$

Judd und Ofelt entwickelten für die Übergänge zwischen reinen J-Multiplettzuständen eine parametrisierte Darstellung für die Oszillatorstärke elektrischer Dipolübergänge (Gl. 2.27) [JUD62, OFE62].

$$P_{ED} = \left(\frac{8\pi^2 m_e c \sigma}{3 h e^2 (2J+1)} \right) \frac{(e^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \Psi_i(J) | U^{(\lambda)} | \Psi_f(J') \rangle^2 \quad (2.27)$$

mit

$$m_e = \text{Elektronenmasse } (9.2092 \cdot 10^{-31} \text{ kg})$$

$$c = \text{Lichtgeschwindigkeit im Vakuum } (299792.458 \text{ km/s})$$

$$\sigma = \text{Wellenzahl in cm}^{-1}$$

$$h = \text{Plancksche Konstante } (6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js})$$

$$e = \text{Elementarladung } (1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C})$$

$$n = \text{Brechungsindex des Mediums}$$

Die Parameter Ω_2 , Ω_4 und Ω_6 erfassen die Beimischung von Konfigurationen mit entgegengesetzter Parität und können experimentell bestimmt werden. Die reduzierten Kristallfeldmatrixelemente $\langle \Psi_i(J) | U^{(\lambda)} | \Psi_f(J') \rangle$ können direkt aus den Eigenvektoren des freien Ions berechnet werden. Voraussetzung für die Berechnung von P_{ED} ist die gleichmäßige thermische Besetzung der beteiligten Multipllettzustände.

Die magnetischen Übergänge unterliegen nicht dem Laportverbot, zeichnen sich jedoch durch sehr geringe Oszillatorstärken aus. Die Intensitäten dieser Übergänge werden durch die chemische Umgebung kaum beeinflusst und können als interne Standards bei der Bestimmung von absoluten Emissionsintensitäten dienen. Eine klare Unterscheidung zwischen elektronischen und magnetischen Übergängen ist aber häufig nicht möglich, da beide Übergangsarten nebeneinander vorliegen. Die Oszillatorstärke von magnetischen Übergängen berechnet sich nach Gl. 2.28

$$P_{MD} = \left(\frac{8\pi^2 m_e c \sigma}{3 h e^2 (2J+1)} \right) \mu_B^2 n \cdot \langle \Psi_i(J) | L + 2S | \Psi_f(J') \rangle^2 \quad (2.28)$$

mit

$$\mu_B^2 = \text{Bohrsches Magneton}$$

$$(L+2S) = \text{magnetischer Dipoloperator}$$

Die nach der Judd-Ofelt-Theorie berechneten Oszillatorstärken für das Cm^{3+} -Ion sind mit den experimentell Bestimmten in Tab. 2.5 verglichen [CAR75].

2. Kenntnisstand der Literatur

Tab. 2.5 Gegenüberstellung experimentell bestimmter und nach der Judd-Ofelt Theorie berechneter Oszillatorstärken für die Übergänge des Cm^{3+} -Ions in HClO_4 (1M) [CAR75]

Bande	Energie [cm^{-1}]	$P_{\text{exp}} \times 10^6$	$P_{\text{calc}} \times 10^6$
A	17095	1.6	$2.0 P_{\text{ED}} + 0.2 P_{\text{MD}}$
B	20350	0.4	$0.6 P_{\text{ED}} + 0.2 P_{\text{MD}}$
C	21955	5.7	4.7
D	22435	0.7	0.01
E	23120	11	10
F	25250	49	52
G	26225	40	37
H	26630	35	34
I	28370	1.0	2.0
J	30030	1.1	1.1
K	30550	3.6	4.3
L	31500	8.2	9.5
M	32500	3.2	5.3
N	34540	12	8.4
O	35800	4.0	6.0
P	37010	1.2	0.3
Q	37995	2.0	0.6
R	39400	~ 10	5.1
S	40300	~ 1.6	44
T	41100	~ 10	1.8

Für die Berechnung spielen hauptsächlich die elektrischen Dipolübergänge eine Rolle. Für Übergänge unterhalb von $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Oszillatorstärken. Die Banden F, G und H weisen dabei mit Abstand die höchsten Oszillatorstärken auf.

2.4 Spektroskopischen Eigenschaften der 5f-Elemente

Unter den Actiniden zeigen Pa(IV), UO_2^{2+} , Am(III), Cm(III), Bk(III) und Cf(III) eine Fluoreszenz in wässriger Lösung [HÜF78]. Die optischen Spektren der Actiniden zeichnen sich durch elektronische Übergänge innerhalb der nur teilweise besetzten 5f-Schale aus, was eine Vielzahl von schwachen aber sehr scharfen Banden zur Folge hat [CAR85]. Da die 5f-Elemente nur eine geringe Wechselwirkung mit ihrer chemischen Umgebung zeigen, ähneln ihre Fluoreszenzspektren den reinen Atomspektren. Die Energien der einzelnen Übergänge werden von der Elektronenkonfiguration und somit auch von der Oxidationsstufe des jeweiligen Actinidions bestimmt.

Die 5f-Elektronen werden durch die gefüllten s- und p-Schalen stark abgeschirmt, was einen geringen Einfluss des Ligandenfeldes auf diese Elektronen zur Folge hat. Die Ligandenfeldaufspaltung liegt im Bereich von 100 bis 1000 cm^{-1} und wird im Allgemeinen bei Raumtemperatur in Lösung nicht aufgelöst. Verantwortlich hierfür sind Kopplungen mit Schwingungsübergängen der Liganden [PAN96]. Die Ligandenfeldaufspaltung verursacht jedoch eine Veränderung der Lage der Energieniveaus, was sich in einer Verschiebung der Emissionsmaxima der elektronischen Spektren widerspiegelt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen werden aufgrund seiner hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften mit Cm(III) als Repräsentanten für dreiwertige Actiniden durchgeführt. Die elektronische Struktur, sowie die Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie von Cm(III) soll im folgenden Kapitel näher erläutert werden.

2.4.1 Spektroskopische Eigenschaften von Cm(III)

Das optische Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1M HClO_4 ist in Abb. 2.5 dargestellt. Das Spektrum setzt sich aus einer Vielzahl von f-f-Übergängen zusammen, die mit steigender Energie in alphabetischer Reihenfolge bezeichnet sind. Die intensivsten Absorptionsbanden zeigen hierbei die Übergänge F, G und H bei 396.6 nm ($\epsilon = 55.3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 381.1 nm ($\epsilon = 32.6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 375.4 nm ($\epsilon = 29.3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (siehe Tab. 2.5). Bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 396.6 nm erfolgt die Anregung des Cm(III)-Ions aus dem $^8\text{S}'_{7/2}$ -Grundzustand in das F-Niveau. Anschließend findet eine strahlungslose Relaxation in den A-Zustand

(${}^6D'_{7/2}$) statt, welcher 16840 cm^{-1} über dem Z-Grundzustand liegt und den ersten angeregten Zustand des Cm(III) darstellt. Von dort erfolgt der Fluoreszenzprozess unter Population des Z-Grundzustandes.

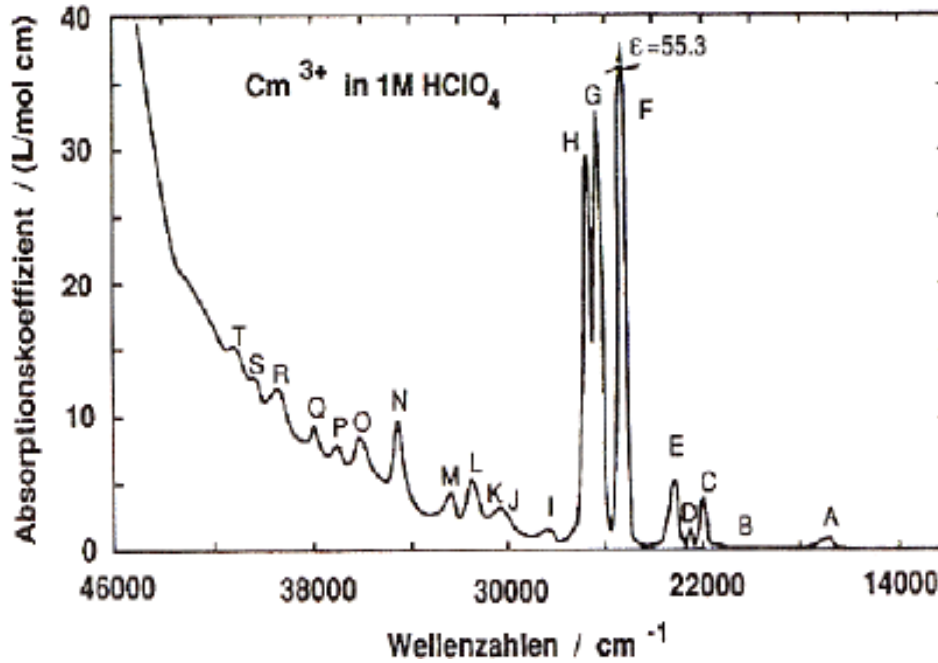


Abb. 2.5 Absorptionsspektrum von Cm^{3+} (0.06 M) in HClO_4 (1 M) [CAR75]

2.4.1.1 Fluoreszenzspektren

Ein Termschema, welches die Absorptions- und Emissionsprozesse von Cm(III) darstellt ist in Abb. 2.6 abgebildet.

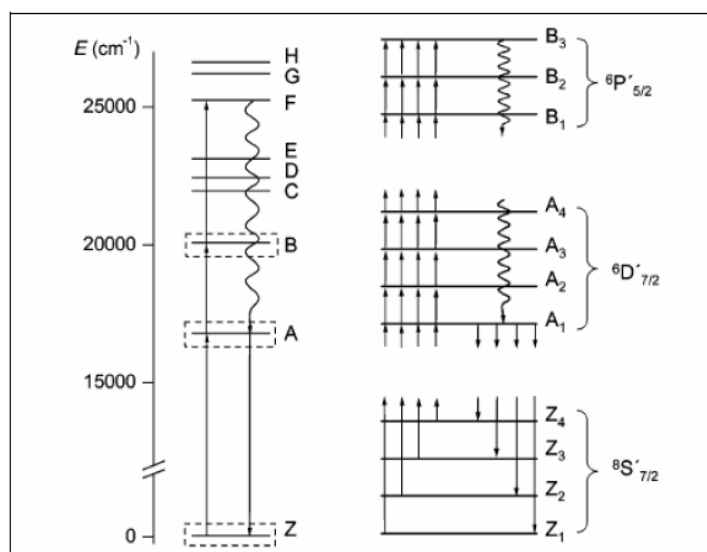


Abb. 2.6 Energieniveaus des Cm^{3+} -Aquoions im Energiebereich von 0 bis 27000 cm^{-1} [CAR89]

2. Kenntnisstand der Literatur

Der ${}^6D'_{7/2}$ -Zustand besteht aus vier Kristallfeldniveaus, deren Aufspaltung in einer LaCl_3 Matrix 304 cm^{-1} beträgt [CAR88]. Die Niveaus des ${}^8S'_{7/2}$ -Zustandes sind dagegen energetisch eng benachbart ($\Delta E \sim 7.5 \text{ cm}^{-1}$) und können praktisch als entartet angenommen werden. Aufgrund der Aufspaltung des ${}^6D'_{7/2}$ -Zustandes sollten die Fluoreszenzspektren eine Feinstruktur von vier Emissionsbanden zeigen. Da die Intensität dieser einzelnen Banden durch die thermische Besetzung der Kristallfeldzustände bestimmt wird, und die Aufspaltung der Kristallfeldniveaus des ${}^6D'_{7/2}$ Zustandes ca. 100 cm^{-1} größer ist als die thermische Energie bei 298 K ($kT = 210 \text{ cm}^{-1}$), ist bei Raumtemperatur im Wesentlichen nur das niedrigste Niveau des ersten angeregten Zustandes besetzt. Das Fluoreszenzspektrum von Cm(III) weist bei 25°C somit eine einfache Emissionsbande bei 593.8 nm mit einer Halbwertsbreite von 7.7 nm und einer leichten Schulter an der blauen Flanke auf (Abb. 2.7).

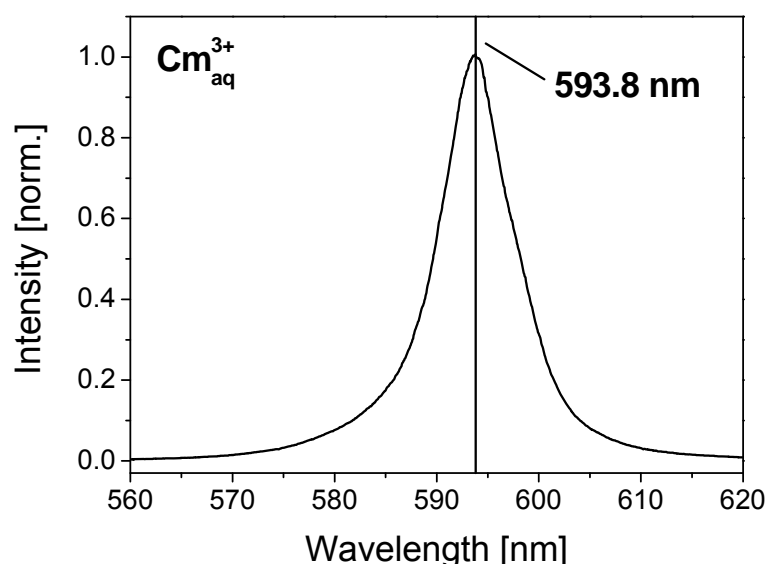


Abb. 2.7 Fluoreszenzspektrum von Cm(III) in HClO_4 (0.1 M) bei $T = 25^\circ\text{C}$ [LIN05]

Ein Austausch der H_2O - gegen komplexierende Liganden hat im Allgemeinen eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums zur Folge. Jede komplexierte Spezies zeigt dabei eine für sie charakteristische Verschiebung. Aufgrund dieser Veränderung der Fluoreszenzspektren ist es möglich, Informationen über die chemische Umgebung des Cm(III) -Ions und über die Speziesverteilung von verschiedenen Cm(III) -Komplexen in Lösung zu erhalten.

2.4.1.2 Fluoreszenzlebensdauern

Eine weitere Möglichkeit Informationen über die chemische Umgebung des Cm(III)-Ions zu erhalten stellt die Fluoreszenzlebensdauer dar. Der Zerfall des angeregten ${}^6D'_{7/2}$ -Zustandes in den Z-Grundzustand erfolgt für eine bestimmte Cm(III)-Spezies im Allgemeinen nach einem monoexponentiellen Zeitgesetz, welches sich additiv aus der Zerfallsrate für den strahlungslosen und strahlenden Übergang zusammensetzt (siehe Kap. 2.3). Sind mehrere Cm(III)-Spezies mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern nebeneinander in der Probe vorhanden, können zwei unterschiedliche Effekte in den Lebensdauern auftreten. Im Falle einer langsamen Austauschkinetik zwischen den Liganden wird eine mehrfach exponentielle Lebensdauer gemessen. Dies ist häufig der Fall, wenn hydratisierte, an Mineraloberflächen adsorbierte und/oder in Mineralphasen inkorporierte Spezies nebeneinander vorliegen [STU02]. Erfolgt jedoch ein schneller Austausch der Liganden, stellt die gemessene Lebensdauer den Mittelwert der Lebensdauern der einzelnen Spezies dar, und es wird ein monoexponentieller Zerfall beobachtet. Dies ist bei den meisten Komplexen mit kleinen, anorganischen Liganden der Fall [FAN98].

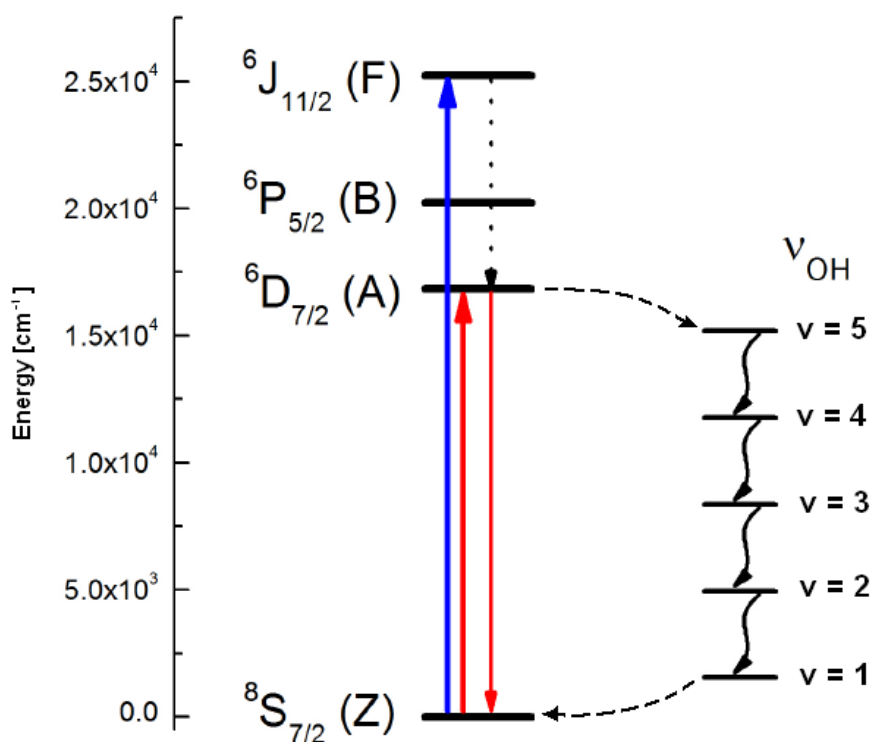


Abb. 2.8 Strahlungslose Relaxation des ${}^6D'_{7/2}$ -Zustandes über Obertonschwingungen der OH-Bindung koordinierter Wassermoleküle.

2. Kenntnisstand der Literatur

Da die f-f-Übergänge dem Laportverbot unterliegen, ist ihre Übergangswahrscheinlichkeit gering und ihre Lebensdauer dementsprechend lang. Jedoch entspricht die für das hydratisierte Cm^{3+} Ion gemessene Lebensdauer von ca. $65 \mu\text{s}$ ($k_{\text{obs}} \sim 15 \text{ ms}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$) nicht dem nach der Judd-Ofelt-Theorie berechneten Wert [CAR75]. Dies ist auf einen starken Quencheffekt von H_2O -Molekülen in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) -Ions zurück zu führen [KRO65, STE75]. Dabei findet ein strahlungsloser Energietransfer vom ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustand auf vibronische Zustände der OH-Gruppen statt. Dieser Transfer ist begünstigt, da die Energielücke zwischen dem ${}^8\text{S}'_{7/2}$ - und dem ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustand (ca. 17000 cm^{-1}) bereits von der vierten bis fünften Obertonschwingung der OH-Bindung überbrückt wird ($\nu_{\text{OH}} = 3405 \text{ cm}^{-1}$) (Abb. 2.8) [HEL66]. Die Quantenausbeute wird somit im wesentlichen durch die Zahl der H_2O -Liganden in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) -Ions bestimmt. D_2O -Liganden zeigen hingegen keinen Quencheffekt, da aufgrund der niedrigeren Schwingungsfrequenz der OD-Bindung die Energielücke zwischen dem ${}^8\text{S}'_{7/2}$ - und dem ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustand erst durch die siebte bis achte Obertonschwingung überbrückt werden würde, wodurch die Wahrscheinlichkeit des Energietransfers wesentlich geringer ist. Empirische Untersuchungen in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Systemen haben gezeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der H_2O -Liganden in der ersten Koordinationssphäre und der Lebensdauer des Cm(III) -Ions besteht [KIM94]. Ein ähnlicher Zusammenhang konnte ebenfalls für das Eu(III) -Ion ermittelt werden [HOR79]. Die Anzahl der Wasserliganden in der ersten Koordinationssphäre errechnet sich für das jeweilige Kation wie folgt:

$$\text{Eu(III):} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.07 \cdot k_{\text{obs}} - 0.62 \quad (2.29)$$

$$\text{Cm(III):} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.65 \cdot k_{\text{obs}} - 0.88 \quad (2.30)$$

mit

$$k_{\text{obs}} = \tau^{-1}; k_{\text{obs}} \text{ in } \text{ms}^{-1}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \text{Anzahl an } \text{H}_2\text{O} \text{ in der ersten Koordinationssphäre}$$

Aufgrund dieser Gleichungen sind Informationen über den Hydratationszustand und über die direkte chemische Umgebung von Eu(III) und Cm(III) zugänglich.

2.4.2 Fluoreszenzspektroskopie von Cm(III) bei erhöhten Temperaturen

Die Fluoreszenzspektren des Cm^{3+} -Aquoions im Temperaturbereich von $T = 20$ bis 200°C sind in Abb. 2.9a dargestellt [LIN05]. Auffällig ist die deutliche Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur. Diese nimmt im untersuchten Temperaturbereich um einen Faktor von ca. 10 ab. Dieser Effekt kann mehrere Ursachen haben. Zum einen wird die Sorption der Cm(III)-Ionen an die Wände der Messzelle bei erhöhten Temperaturen begünstigt, wodurch eine geringere Konzentration an Metallionen in Lösung bei erhöhten Temperaturen vorliegt [KOS01]. Zum anderen ist auch eine thermische Besetzung des elektronischen ${}^6\text{P}'_{5/2-}$ -Zustandes möglich (ca. 3400 cm^{-1} über dem ${}^6\text{D}'_{7/2-}$ -Zustand). Da dieses Niveau sehr kurzlebig ist, würde dies zu einer weiteren Abnahme der Fluoreszenzintensität führen.

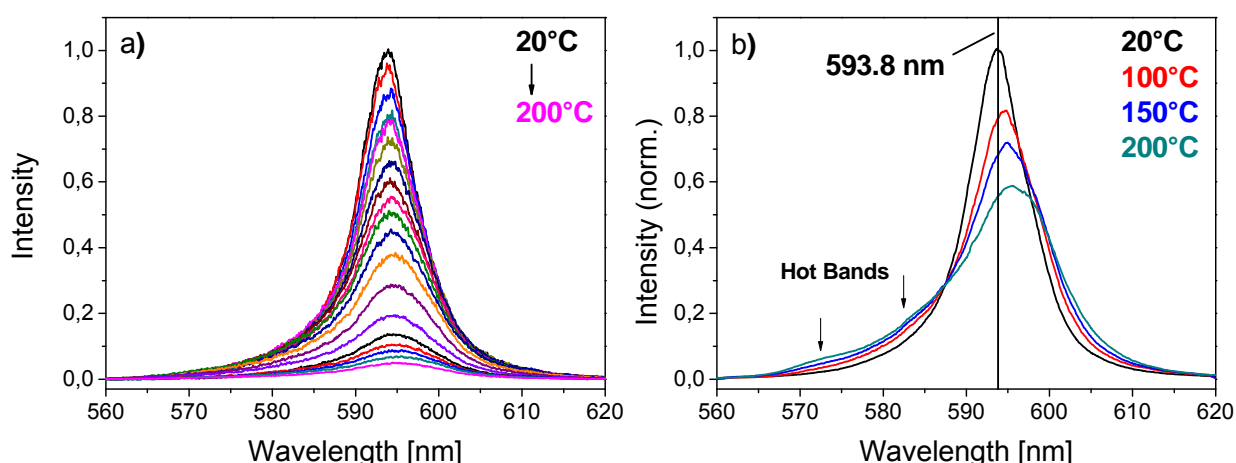
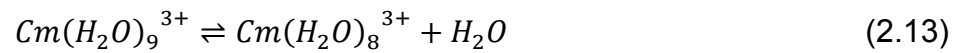


Abb. 2.9 Fluoreszenzspektren von Cm(III) ($[\text{Cm(III)}] = 0.5\ \mu\text{m}$) in HClO_4 ($0.1\ \text{m}$). **a)** $T = 20$ bis 200°C , **b)** $T = 20, 100, 150$ und 200°C , Spektren normiert auf gleichen Flächeninhalt. [LIN05]

Um die Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Temperaturen besser vergleichen zu können sind in Abb. 2.9b die auf gleichen Flächeninhalt normierten Spektren bei vier verschiedenen Temperaturen dargestellt [LIN05]. Bei erhöhten Temperaturen bilden sich Hot Bands bei ca. 585 nm und 573 nm aus, was zu einer asymmetrischen Verbreiterung des Spektrums führt. Dieser Effekt ist bedingt durch die thermische Population der einzelnen Kristallfeldniveaus des ${}^6\text{D}'_{7/2-}$ -Zustandes (A_{1-4} , siehe Abb. 2.6). Desweiteren ist mit der Erhöhung der Temperatur von 20 auf 200°C eine deutliche bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums des Fluoreszenzspektrums von ca. 3.5 nm verbunden. Dies ist auf die Bildung einer achtfach koordinierten Spezies gemäß Gleichgewicht 2.13 zurück zu führen [LIN05].

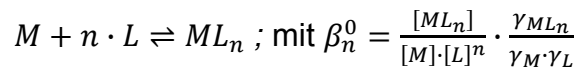


Die Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) verringern sich bei einer Erhöhung der Temperatur von 20 auf 200°C um einen Faktor von ca. drei. Die genaue Ursache dieses Effektes ist zurzeit noch nicht geklärt. Somit ist bei erhöhten Temperaturen keine lineare Beziehung zwischen der Fluoreszenzlebensdauer und der Anzahl an Wassermolekülen in der ersten Koordinationsschale des Kation gegeben, und Gl. 2.29 bzw. Gl. 2.30 ist bei $T > 25^\circ\text{C}$ nicht gültig.

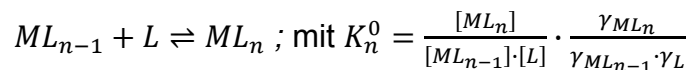
2.5 Thermodynamische Grundlagen

Zunächst wird eine Definition der verwendeten thermodynamischen Größen gegeben:

β_n^0 Thermodynamische Gleichgewichtskonstante für eine Reaktion der Form:



K_n^0 Thermodynamische schrittweise Gleichgewichtskonstante für eine Reaktion der Form:



$\Delta_r G_m^0$ molare Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie

$\Delta_r H_m^0$ molare Standardreaktionsenthalpie

$\Delta_r S_m^0$ molare Standardreaktionsentropie

$\Delta_r C_{p,m}^0$ molaren Standardwärmekapazität

2.5.1 Umrechnung von Molarität auf Molalität

Thermodynamische Daten von wässrigen Systemen werden üblicherweise nicht in molaren Einheiten (mol/l H₂O) sondern in molalen Einheiten (mol/kg H₂O) angegeben [GUI03]. Dies hat den Vorteil, dass molale Konzentrationsangaben unabhängig von der temperaturabhängigen Dichteänderung des Wassers sind. Die Molalität ist definiert als ein Mol gelöste Substanz B pro kg Lösemittel (hier H₂O). Die Umrechnung erfolgt nach Gl. 2.32

$$m_B = \frac{1000 \cdot c_B}{1000 \cdot \rho - c_B \cdot M} \quad (2.32)$$

mit

m_B = Molalität (Mol B pro kg Lösemittel)

c_B = Molarität (Mol B pro Liter Lösung)

ρ = Dichte der Lösung (kg/l)

M = Molarmasse der gelösten Substanz B

Für eine Gleichgewichtsreaktion sind die molaren und molalen Stabilitätskonstanten definiert durch Gl. 2.33

$$\log K_m = \log K_c + \sum v_B \cdot \log(p) \quad (2.33)$$

mit

$$p = m_B/c_B$$

$\sum v_B$ = Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion

Werte für p sind in tabellarischer Form für verschiedene Elektrolytmedien bei 298.15 K verfügbar [GUI03].

2.5.2 Ionenstärkekorrektur bei 25°C

In einer realen Lösung mit einer definierten Ionenstärke I_m wird das chemische Gleichgewicht einer Reaktion nicht von den Konzentrationen c_i der beteiligten Spezies i sondern von deren Aktivitäten a_i bestimmt. Die Aktivität stellt das Produkt aus der Konzentration der Spezies und ihrem Aktivitätskoeffizienten γ_i dar (Gl. 2.34)

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i \quad (2.34)$$

In realen Systemen bestimmte thermodynamische Konstanten beziehen sich immer auf den jeweiligen physikalischen und chemischen Zustand (Ionenstärke, Temperatur, etc.) des verwendeten Systems (konditionelle Werte). Um eine Vergleichbarkeit verschiedener Datensätze zu ermöglichen, müssen die ermittelten konditionellen Konstanten auf einheitliche Standardbedingungen bezogen werden. Der von der IUPAC vorgeschlagene Standardzustand für eine gelöste Substanz B ist eine hypothetische Lösung bei Standarddruck ($p^0 = 0.1$ MPa), in welcher $m_B = 1.0$ mol/kg H₂O und der Aktivitätskoeffizient von B $\gamma_B = 1$ ist [GUI03].

Im einfachsten Fall kann der Aktivitätskoeffizient einer Spezies mittels der Debye-Hückel-Theorie berechnet werden [NAG01, GUI03]. Dabei werden die Ionen als Punktladungen ohne reales Volumen betrachtet, und es werden lediglich weitreichende, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionen unterschiedlicher Ladung berücksichtigt. Die hieraus resultierende Debye-Hückel-Gleichung ist nur für geringe Ionenstärken ($I_{m,(max.)} = 0.01$ mol/kg für 1:1 Elektrolyte; $I_{m,(max.)} = 0.001$

mol/kg für 3:1 Elektrolyte) gültig. Um Lösungen mit höheren Ionenstärken zu erfassen, muss die Debye-Hückel-Theorie erweitert werden. Im ersten Schritt werden hierbei die Ionen nicht mehr als Punktladungen betrachtet, sondern mit einem realen Volumen versehen. Dies wird durch Einführung eines ionenspezifischen „effektiven“ Durchmessers der hydratisierten Ionen realisiert. Dies kommt in der sogenannten erweiterten Debye-Hückel-Gleichung und der Davies-Gleichung zum tragen [GUI03]. Mit diesem Ansatz können Lösungen mit Ionenstärken bis zu $I_m = 0.1$ mol/kg erfasst werden. Die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten von ionischen Spezies in wässriger Lösungen bei wesentlich höheren Ionenstärken ($I_m \leq 4.0$ mol/kg) ist über die SIT (Specific Ion Interaction Theory) nach dem Brønsted-Guggenheim-Scatchard-Ansatz möglich [BRØ22a, BRØ22b, SCA36, GUG66]. Anhand der SIT-Theorie kann der Aktivitätskoeffizient einer Spezies i nach Gl. 2.35 berechnet werden.

$$\log_{10}\gamma_i = -z_i^2 D + \sum_k \varepsilon(i, k) \cdot m_k \quad (2.35)$$

mit

γ_i = Aktivitätskoeffizient von Ion i

z_i = Ladung von Ion i

$\varepsilon(i, k)$ = Ioneninteraktionskoeffizient von Ion i mit Ion k

m_k = Molale Konzentration von Ion k

$$D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba_i\sqrt{I_m}}; \text{ Debye-Hückel-Term}$$

Die Debye-Hückel-Parameter A und B sind temperatur- und druckabhängige Konstanten, und a_i ist ein Ionengrößeparameter für das hydratisierte Ion i . Bei dem SIT-Ansatz werden auch die nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite in Betracht gezogen. Dies erfolgt durch empirische Virialkoeffizienten, welche die individuellen Wechselwirkungen der einzelnen Ionen untereinander beschreiben. Diese werden in Form von Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon(i, k)$ additiv zum Debye-Hückel-Term ($-z_i^2 D$) hinzugefügt. Ein Ioneninteraktionskoeffizient $\varepsilon(i, k)$ bezieht sich dabei auf ein Ionenpaar i, k mit unterschiedlichen Vorzeichen der Ladung (($m+$, $n-$) bzw. ($m-$, $n+$)). Für gleichgeladene Ionenpaare (($m+$, $n+$) bzw. ($m-$, $n-$)) und für ungeladene Spezies ist $\varepsilon(i, k) = 0$. Dies ist berechtigt, da $\varepsilon(i, k)$ die

Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite beschreibt, und Ionen gleicher Polarität, bedingt durch ihre gegenseitige elektrostatische Abstoßung, und neutrale Spezies weit genug von einander entfernt sind. Für den Fall, dass die Konzentration des Hintergrundelektrolyten viel größer ist als die Konzentration der Spezies, die an der chemischen Reaktion beteiligt sind, kann Gl. 2.35 weiter vereinfacht werden, indem die Summe $\sum_k \varepsilon_{(i,k)} m_k$ nur Ionen-Interaktionskoeffizienten zwischen den reagierenden Spezies und den Elektrolytionen berücksichtigt.

Für eine Komplezierungsreaktion der Form



lassen sich nach der SIT aus den konditionellen Stabilitätskonstanten bei einer bestimmten Ionenstärke I_m die $\log K^0$ -Werte für $I_m = 0$ mittels Gl. 2.37 ermitteln.

$$\log K' - \Delta z^2 D = \log K^0 - \Delta \varepsilon \cdot I_m \quad (2.37)$$

mit

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

z_i = Ladung von Ion i

$$\Delta \varepsilon = \sum \varepsilon_{Produkte} - \sum \varepsilon_{Edukte}$$

Liegen experimentell ermittelte Stabilitätskonstanten bei unterschiedlichen Ionenstärken vor, lassen sich anhand von Gl. 2.37 die $\log K^0$ - und die $\Delta \varepsilon$ -Werte graphisch ermitteln. Dabei werden die $\log K' - \Delta z^2 D$ -Werte gegen I_m aufgetragen, und die Daten durch eine lineare Anpassung erhalten (lineare SIT-Regression) [GUI03].

2.5.3 Ionenstärkekorrektur bei höheren Temperaturen

Da im Rahmen dieser Arbeit thermodynamische Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden, sind Ionenstärkekorrekturen bei $T > 25^\circ\text{C}$ erforderlich. Auch dies kann mit Hilfe der SIT durchgeführt werden. Die Temperaturabhängigkeit wird über die Parameter A und B beschrieben. Diese sind temperatur- und druckabhängige Konstanten und können für die unterschiedlichen Temperaturen aus den Dielektrizitätskonstanten und der Dichte von Wasser bei dem jeweiligen Druck und der Temperatur berechnet werden. Die Parameter A und B sind für den Temperaturbereich von 0 bis 300°C verfügbar [GUI03]. Die Daten für die in

2. Kenntnisstand der Literatur

dieser Arbeit verwendeten Temperaturen wurden anhand der Literaturdaten interpoliert und sind ebenfalls in Tab. 2.6 gegeben.

Tab. 2.6 Debye-Hückel-Parameter A und B bei $T = 0$ bis 200°C

$T [^\circ\text{C}]$	A^a	B^a	Baj^a	A^b	B^b
0	0.491	0.325	1.48	0.491	1.48
5	0.494	0.325	1.49	0.494	1.49
10	0.498	0.326	1.49	0.497	1.49
15	0.501	0.327	1.49	0.501	1.49
20	0.505	0.328	1.50	0.505	1.50
25	0.509	0.328	1.50	0.509	1.50
30	0.513	0.329	1.50	0.514	1.50
40	0.525	0.331	1.51	0.523	1.51
50	0.534	0.333	1.52	0.534	1.52
60	-	-	-	0.546	1.53
70	-	-	-	0.558	1.54
75	0.564	0.337	1.54	0.564	1.54
80	-	-	-	0.571	1.54
90	-	-	-	0.585	1.55
100	0.600	0.342	1.56	0.600	1.56
110	-	-	-	0.616	1.57
120	-	-	-	0.633	1.58
130	-	-	-	0.651	1.59
140	-	-	-	0.670	1.60
150	-	-	-	0.690	1.61
160	-	-	-	0.711	1.62
170	-	-	-	0.734	1.63
180	-	-	-	0.758	1.65
190	-	-	-	0.783	1.66
200	0.810	0.365	1.67	0.811	1.67

^aLiteraturdaten [GUI03], ^binterpolierte Daten

Ein weiterer Punkt bei der Anwendung der SIT-Gleichung bei erhöhten Temperaturen ist die Temperaturabhängigkeit der Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon(i,k)$. Die Veränderung von $\varepsilon(i,k)$ -Werten mit steigender Temperatur ist bereits für verschiedene anorganische und organische Ligandensysteme in der Literatur beschrieben [LEW61, MIL79, HEL81, OEL90, GRE97, YON06]. Die Untersuchungen zeigen, dass im Temperaturbereich von $T \leq 200^\circ\text{C}$ die Werte von $(\partial\varepsilon/\partial T)_p \leq 0.005$ sind. Temperaturabhängige Daten zu Ioneninteraktionskoeffizienten (insbesondere für Actiniden) sind selten in der Literatur und aus diesem Grund müssen häufig für Berechnungen bei höheren Temperaturen die Daten bei $T = 25^\circ\text{C}$ verwendet werden.

Da die SIT, verglichen mit komplexeren Ansätzen (z.B. Pitzer-Modell), nur eine geringe Parametrisierung aufweist und in der Lage ist, Lösungen mit hoher Ionenstärke bis 4.0 mol/kg zu erfassen, ist sie eine praktikable Methode für Ionenstärkekorrekturen bei Raum- und bei erhöhten Temperaturen.

2.5.4 Temperaturabhängigkeit von Stabilitätskonstanten

Die Temperaturabhängigkeit einer Komplexbildungskonstanten $K^0(T)$ wird durch Gl. 2.38

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad (2.38)$$

und Gl. 2.39 beschrieben [PUI97]

$$\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (2.39)$$

mit

$$R = \text{allgemeine Gaskonstante (8.314 J/K}\cdot\text{mol)}$$

Für den Fall, dass die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^0$ als temperaturunabhängig in dem betrachteten Temperaturbereich angenommen wird, ergibt die Integration über einen Temperaturbereich von T_0 bis T Gl. 2.40

$$\log K^0(T) = \log K^0(T_0) + \frac{\Delta_r H^0(T_0)}{R \ln(10)} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (2.40)$$

Gleichung 2.40 stellt die integrierte Van't Hoff Gleichung dar. Die Auftragung von $\log K^0(T)$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade falls $\Delta_r H^0$ konstant ist im betrachteten Temperaturintervall. Der Wert für $\Delta_r H^0$ errechnet sich für eine Regressionsgerade der Form $y = A + B \cdot x$ nach folgender Gleichung aus der Steigung

$$\Delta_r H^0 = -B \cdot R \cdot \ln(10) \quad (2.41)$$

und $\Delta_r S^0$ folgt aus dem y-Achsenabschnitt bei $1/T = 0$

$$\Delta_r S^0 = -A \cdot R \cdot \ln(10) \quad (2.42)$$

Eine Abweichung der aufgetragenen Daten von der Linearität bedeutet, dass im betrachteten Temperaturbereich die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^0$ temperaturabhängig ist. Daten die ein solches Verhalten zeigen, können durch einen

erweiterten Ansatz beschrieben werden. Die Abweichung von der Linearität wird dabei durch einen zusätzlichen Term beschrieben, welcher einen konstanten Wert für $\Delta_r C_p^0$ beinhaltet [PUI97]. Hiernach ergibt sich folgender Ausdruck für die logarithmierte Stabilitätskonstante

$$\log K^0(T) = \log K^0(T_0) + \frac{\Delta_r H^0(T_0)}{R \ln(10)} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_r C_p^0(T_0)}{R \ln(10)} \left(\frac{T_0}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_0} \right) \quad (2.44)$$

Mit dieser Gleichung ist es möglich eine Vielzahl von Datensätze über einen größeren Temperaturbereich anzupassen.

3. Experimenteller Teil

3.1 Herstellung der Proben

Im Folgenden werden die Zusammensetzungen der Proben der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme beschrieben. Sämtliche Konzentrationen sind auf der molalen Skala (mol/kg H₂O) gegeben. Alle verwendeten Chemikalien stammen von der Firma Merck und haben den Reinheitsgrad Suprapur.

Die Konzentration an Cm(III) wurde mit Aliquoten einer 2.12×10^{-5} m Cm(III)-Stammlösung in 0.101 m HClO₄ auf $[Cm(III)] = 10^{-7}$ m eingestellt. Die Isotopenzusammensetzung der verwendeten Cm(III)-Stammlösung ist wie folgt: 89.7% Cm-248, 9.4% Cm-246, 0.3% Cm-244 und insgesamt 0.6% an Cm-243, Cm-245 und Cm-247.

3.1.1 Proben des Cm(III)-Nitrat-Systems

Die untersuchten Proben enthalten 0.101 m HNO₃ + (x - 0.101)m NaNO₃ (mit x = 0.101, 0.509, 1.027, 2.138, 3.327, 4.614 m). Die Ionenstärke I_m der einzelnen Proben entspricht der jeweiligen Nitrat-Konzentration. Eine Übersicht der untersuchten Proben des Cm(III)-Nitrat-Systems ist in Tab. 3.1 gegeben.

Tab. 3.1 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Nitrat-Systems

Probe	[Cm(III)] mol/kg H ₂ O	[NO ₃ ⁻] _{total} mol/kg H ₂ O	[H ⁺] _{total} mol/kg H ₂ O	I_m mol/kg H ₂ O
N1	10^{-7}	0.101	0.101	0.101
N2	10^{-7}	0.509	0.101	0.509
N3	10^{-7}	1.027	0.101	1.027
N4	10^{-7}	2.138	0.101	2.138
N5	10^{-7}	3.327	0.101	3.327
N6	10^{-7}	4.614	0.101	4.614

Die Herstellung der Proben erfolgte durch Lösen von entsprechenden Mengen festem NaNO₃ in H₂O (Milli-Q) und anschließender Zugabe von HNO₃ (1M). Messungen bei konstanter Ionenstärke sind hier nicht möglich, da aufgrund der geringen Komplexierungsstärke von NO₃⁻ große Mengen des Hintergrundelektrolyten gegen Nitrat ausgetauscht werden müssten. Hierbei würde zwar die Gesamtionenstärke konstant bleiben, hätte aber eine Änderung der Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies zur Folge.

3.1.2 Proben des Cm(III)-Fluorid-Systems

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden zwei Serien an Proben angesetzt. Die erste Serie beinhaltet Proben bei steigender Fluoridkonzentration und konstanter Ionenstärke. Hingegen weisen die Proben der zweiten Serie eine konstante Fluoridkonzentration und unterschiedliche Ionenstärken auf.

Die Herstellung der Proben der ersten Messreihe erfolgte durch Zugabe von Aliquoten einer F⁻-Stammlösung ($[F^-]_{\text{total}} = 4.15 \times 10^{-2}$ m, $I_m = 0.1$ m, $[H^+]_{\text{total}} = 7.04 \times 10^{-4}$ m) zu einer Probe mit einer anfänglichen F⁻-Konzentration von $[F^-]_{\text{total}} = 3.0 \times 10^{-4}$ m ($I_m = 0.1$ m) bis zu einer maximalen Konzentration von $[F^-]_{\text{total}} = 3.4 \times 10^{-3}$ m. Die Ionenstärke wurde mittels Zugabe von festem NaClO₄·H₂O konstant auf $I_m = 0.1$ m eingestellt. Die Gesamtkonzentration an H⁺-Ionen entspricht $[H^+]_{\text{total}} = 7.04 \times 10^{-4}$ m (eingestellt mit HClO₄ (1M)). Eine Übersicht der Proben der ersten Serie ist in Tab. 3.2 gegeben.

Tab. 3.2 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Fluorid-Systems bei $I_m = \text{const.}$

Probe	[Cm(III)] $\times 10^{-8}$ mol/kg H ₂ O	[F ⁻] _{total} $\times 10^{-3}$ mol/kg H ₂ O	[H ⁺] _{total} $\times 10^{-4}$ mol/kg H ₂ O	I_m mol/kg H ₂ O
F1	9.95	0.3	7.04	0.1
F2	9.90	0.5	7.04	0.1
F3	9.86	0.7	7.04	0.1
F4	9.81	0.9	7.04	0.1
F5	9.77	1.1	7.04	0.1
F6	9.72	1.2	7.04	0.1
F7	9.67	1.4	7.04	0.1
F8	9.63	1.6	7.04	0.1
F9	9.59	1.8	7.04	0.1
F10	9.54	2.0	7.04	0.1
F11	9.50	2.2	7.04	0.1
F12	9.46	2.3	7.04	0.1
F13	9.41	2.5	7.04	0.1
F14	9.37	2.7	7.04	0.1
F15	9.33	2.9	7.04	0.1
F16	9.29	3.0	7.04	0.1
F17	9.25	3.2	7.04	0.1
F18	9.20	3.4	7.04	0.1

Die Messreihe bei variabler Ionenstärke wurde anhand einer Proben mit $[F^-]_{\text{total}} = 2 \times 10^{-3}$ m durchgeführt, bei welcher die Ionenstärke schrittweise durch Zugabe an festem NaClO₄·H₂O erhöht wurde bis $I_m = 3.93$ erreicht war. Die Menge an

3. Experimenteller Teil

zugegebenen $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Gewichtsbestimmung der Küvette vor und nach der Zugabe ermittelt. Auch hier beträgt $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 7.04 \times 10^{-4}$ m. Eine Übersicht der Proben der zweiten Serie ist in Tab. 3.3 gegeben.

Tab. 3.3 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Fluorid-Systems bei $[\text{F}]_{\text{total}} = \text{const.}$

Probe	$[\text{Cm(III)}]$ mol/kg H_2O	$[\text{F}]_{\text{total}} \times 10^{-3}$ mol/kg H_2O	$[\text{H}^+]_{\text{total}} \times 10^{-4}$ mol/kg H_2O	I_m mol/kg H_2O
F19	10^{-7}	2.0	7.04	0.25
F20	10^{-7}	2.0	7.04	0.96
F21	10^{-7}	2.0	7.04	1.35
F22	10^{-7}	2.0	7.04	1.77
F23	10^{-7}	2.0	7.04	1.97
F24	10^{-7}	2.0	7.04	2.23
F25	10^{-7}	2.0	7.04	2.49
F26	10^{-7}	2.0	7.04	2.99
F27	10^{-7}	2.0	7.04	3.10
F28	10^{-7}	2.0	7.04	3.45
F29	10^{-7}	2.0	7.04	3.67
F30	10^{-7}	2.0	7.04	3.93

3.1.3 Proben des Cm(III)-Sulfat-Systems

Die Komplexierung von Cm(III) mit SO_4^{2-} wurde ebenfalls anhand zweier Serien an Proben untersucht. Die Proben der ersten Serie besitzen variable SO_4^{2-} -Konzentrationen bei konstanter Ionenstärke. Die Proben der zweiten Serie hingegen weisen unterschiedliche Ionenstärken bei konstanter SO_4^{2-} -Konzentration auf. Die Gesamtkonzentration an H^+ beträgt konstant $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 8.93 \times 10^{-2}$ m (eingestellt mit HClO_4 (70%)).

Die Gesamtkonzentration an Sulfat der Proben der ersten Messreihe wurde im Bereich von $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.32 \times 10^{-3}$ bis 3.65×10^{-1} m durch Zugabe an entsprechende Mengen an festem Na_2SO_4 variiert. Die Ionenstärke der Proben wurde durch Zugabe von festem $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf $I_m = 2.0$ m eingestellt. Eine Übersicht der Proben der ersten Serie ist in Tab. 3.4 gegeben.

3. Experimenteller Teil

Tab. 3.4 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Sulfat-Systems bei $I_m = \text{const.}$

Probe	[Cm(III)] mol/kg H ₂ O	[SO ₄ ²⁻] _{total} × 10 ⁻³ mol/kg H ₂ O	[H ⁺] _{total} × 10 ⁻⁴ mol/kg H ₂ O	I_m mol/kg H ₂ O
S1	10 ⁻⁷	0.006	8.93	2.0
S2	10 ⁻⁷	0.015	8.93	2.0
S3	10 ⁻⁷	0.031	8.93	2.0
S4	10 ⁻⁷	0.116	8.93	2.0
S5	10 ⁻⁷	0.144	8.93	2.0
S6	10 ⁻⁷	0.212	8.93	2.0
S7	10 ⁻⁷	0.297	8.93	2.0
S8	10 ⁻⁷	0.365	8.93	2.0

Die Gesamtkonzentration an Sulfat der Proben der zweiten Serie beträgt konstant $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.2 \text{ m}$. Die Ionenstärke wurde im Bereich von $I_m = 1.0$ bis 4.0 m durch Zugabe an festem $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ variiert. Eine Übersicht der Proben der zweiten Serie ist in Tab. 3.5 gegeben.

Tab. 3.5 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Sulfat-Systems bei $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = \text{const.}$

Probe	[Cm(III)] mol/kg H ₂ O	[SO ₄ ²⁻] _{total} × 10 ⁻³ mol/kg H ₂ O	[H ⁺] _{total} × 10 ⁻⁴ mol/kg H ₂ O	I_m mol/kg H ₂ O
S9	10 ⁻⁷	0.2	8.93	1.0
S10	10 ⁻⁷	0.2	8.93	2.0
S11	10 ⁻⁷	0.2	8.93	3.0
S12	10 ⁻⁷	0.2	8.93	4.0

3.1.4 Proben des Cm(III)-Chlorid-Systems

Die untersuchten Proben weisen eine steigende Chloridkonzentration bei konstanter Gesamtkonzentration an H⁺ auf. Die Ionenstärke I_m der einzelnen Proben entspricht der jeweiligen Chlorid-Konzentration.

Tab. 3.6 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Chlorid-Systems

Sample	[Cm(III)] mol/kg H ₂ O	[Cl ⁻] _{total} mol/kg H ₂ O	[H ⁺] _{total} mol/kg H ₂ O	I_m mol/kg H ₂ O
C1	10 ⁻⁷	0.101	0.101	0.101
C2	10 ⁻⁷	0.511	0.101	0.511
C3	10 ⁻⁷	1.023	0.101	1.023
C4	10 ⁻⁷	1.548	0.101	1.548
C5	10 ⁻⁷	2.107	0.101	2.107
C6	10 ⁻⁷	2.646	0.101	2.646
C7	10 ⁻⁷	3.232	0.101	3.232
C8	10 ⁻⁷	3.780	0.101	3.780
C9	10 ⁻⁷	4.372	0.101	4.372

3. Experimenteller Teil

Eine Übersicht der untersuchten Proben des Cm(III)-Chlorid-Systems ist in Tab. 3.6 gegeben. Die Herstellung der Proben erfolgte durch Lösen von entsprechenden Mengen festem NaCl in H₂O (Milli-Q) und anschließender Zugabe von HCl (12M). Eine Messreihe bei konstanter Ionenstärke ist hier nicht möglich, da aufgrund der geringen Komplexierungsstärke von Cl⁻ große Mengen des Hintergrundelektrolyten gegen Chlorid ausgetauscht werden müssten. Hierbei würde zwar die Gesamtionenstärke konstant bleiben, hätte aber eine Änderung der Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies zur Folge.

3.2 Angewandte Untersuchungsmethoden

In den folgenden Kapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden beschrieben.

3.2.1 Die Hochtemperaturzelle

Die Untersuchungen der Komplexbildung von Cm(III) mit NO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- wurden in einer hierfür entwickelten Hochtemperatur- und Hochdruckzelle durchgeführt. Der heiße Bereich der Zelle ist während des Betriebs einer erhöhten Belastung durch Korrosion ausgesetzt. Aus diesem Grund besteht dieser Bereich aus Titan mit 0.2 Masseprozent Palladium (TiPd), da dieser Werkstoff eine sehr hohe Beständigkeit gegenüber Korrosion aufweist. Ein schematischer Querschnitt durch den Zentralkörper der Zelle ist in Abb. 3.1 gegeben.

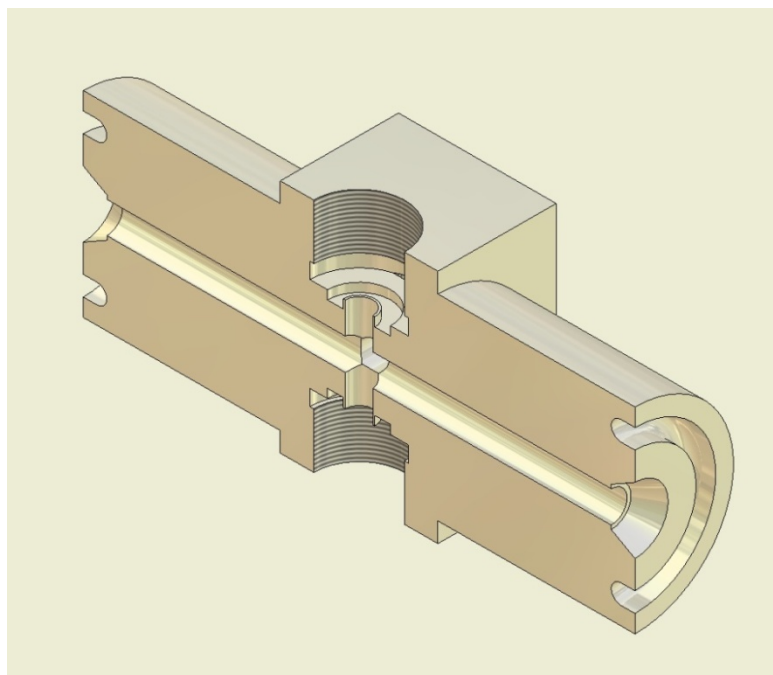


Abb. 3.1 Schematischer Querschnitt durch den Zentralkörper der Hochtemperaturzelle

Zur Vermeidung von Blasenbildung in der Probenlösung, bedingt durch Ausgasung bei erhöhten Temperaturen, kann der Druck in der Zelle mittels einer Handpumpe auf 13 bis 15 bar erhöht werden. Nachfolgend sind die technischen Daten der Zelle aufgeführt:

- Zentralkörper besteht aus Ti mit 0.2 wt.% Pd (TiPd)
- Vier optische Fenster (Durchmesser = 8mm, Dicke = 2 mm)

3. Experimenteller Teil

- Dichtungen der Fenster bestehen aus FKM 80 / KALREZ
- Probenvolumen = ca. 2 ml
- Max. Druck: 30 bar (Testdruck bei Raumtemperatur = 60 bar, TÜV geprüft)
- Max. Temperatur: 200 °C (höhere Temperaturen führen zur thermischen Zersetzung der Dichtungen)

3.2.1.1 Modifikationen der Hochtemperaturzelle für TRLFS-Messungen

Zur Durchführung von TRLFS-Untersuchungen wurde die Zelle mit vier optischen Fenstern aus Quarzglas ausgestattet, welche eine hohe Durchlässigkeit für den Anregungslaserstrahl bei einer Wellenlänge von $\lambda = 396.6$ nm aufweisen.

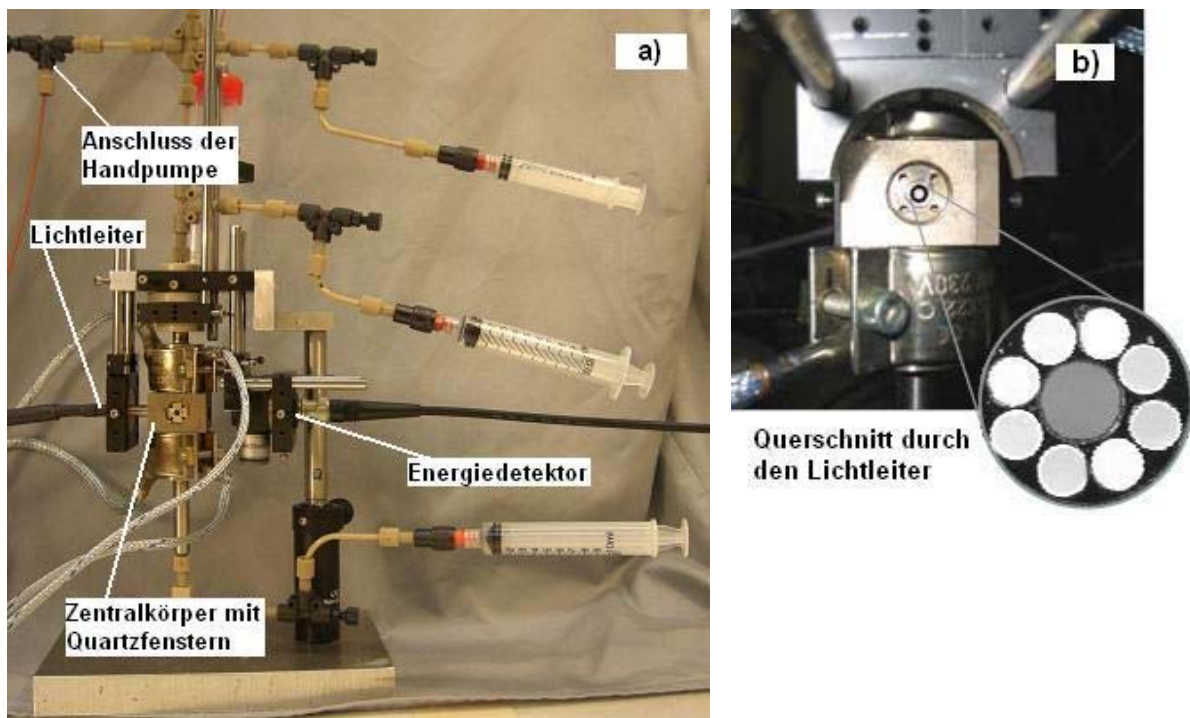


Abb. 3.2 a) Hochtemperaturzelle für TRLFS-Untersuchungen mit Lichtleiter, Energiedetektor und Handpumpe. **b)** Querschnitt durch den Lichtleiter

Die Befüllung der Zelle erfolgt über ein Leitungssystem aus PEEK-Kunststoff (Polyetheretherketon), in welches die Probe über handelsübliche Spritzen eingebracht wird. Eine Abbildung der so modifizierten Zelle ist in Abb. 3.2a gegeben. Der Laserstrahl wird über einen speziell entwickelten Lichtleiter in die Zelle ein- und das Fluoreszenzlicht über selbigen wieder ausgekoppelt. Ein Querschnitt durch den Lichtleiter ist in Abb. 3.2b dargestellt. Der Lichtleiter besteht aus einer zentralen

3. Experimenteller Teil

Quarzfaser, durch welche der Laserstrahl in die Zelle eingekoppelt wird. Die zentrale Faser ist von einem Bündel von acht zusätzlichen Quarzfasern umgeben, über welche das Fluoreszenzlicht in einem Winkel von 180° zum Anregungslicht gesammelt und an den Detektor geleitet wird. Verglichen mit dem herkömmlichen experimentellen Aufbau für TRLFS, bei welchem die Detektion der Fluoreszenz in einem Winkel von 90° zum Laserstrahl erfolgt, wird so eine Steigerung der Fluoreszenzintensität um einen Faktor von 4-5 erzielt [HAU07].

3.2.1.2 Modifikationen der Hochtemperaturzelle für UV/Vis-Messungen

Für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen wird die Hochtemperaturzelle über zwei Lichtleiter aus Quarzglas an ein UV/Vis-Spektrometer (Cary 50, Varian, Abb. 3.3a) gekoppelt.

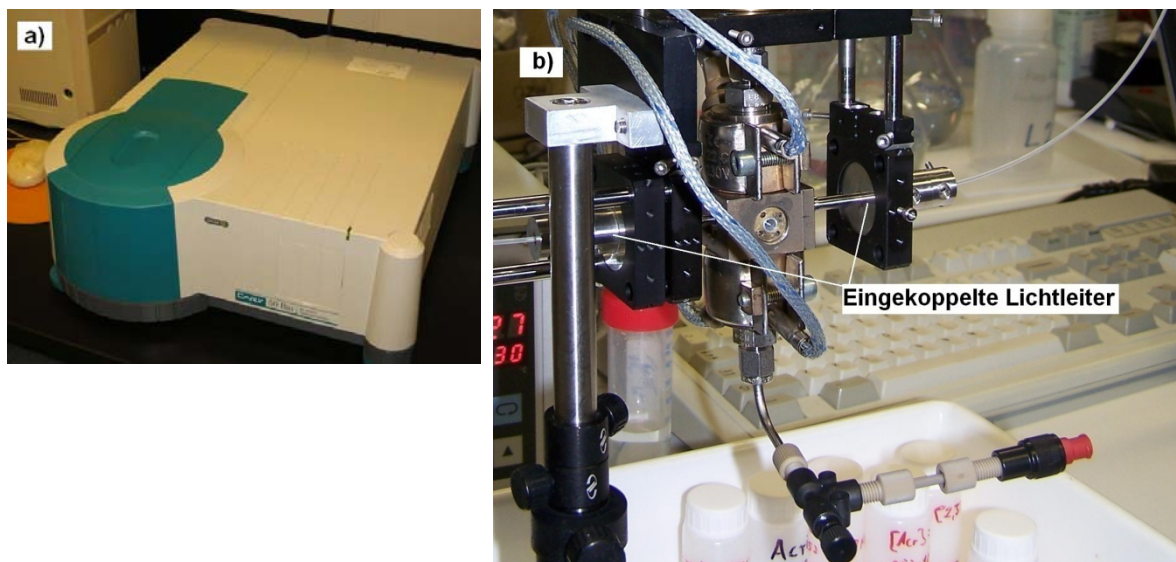


Abb. 3.3 a) Cary 50 Spektrometer. b) Hochtemperaturzelle für UV/Vis-Untersuchungen mit den eingekoppelten Lichtleitern.

Die vier optischen Fenster bestehen ebenfalls aus Quarzglas. Die Befüllung der Zelle erfolgt auch hier über ein Leitungssystem aus PEEK-Kunststoff (Polyetheretherketon), in welches die Probe über Spritzen eingebracht wird. Eine Abbildung der so modifizierten Zelle ist in Abb. 3.3b gegeben.

3.2.1.3 Modifikationen der Hochtemperaturzelle für EXAFS-Messungen

Um EXAFS-Untersuchungen mit der Hochtemperaturzelle durchführen zu können, wurden zwei der optischen Quarzfenster durch Fenster aus poliertem, metallischem Be ersetzt (Abb. 3.4a).

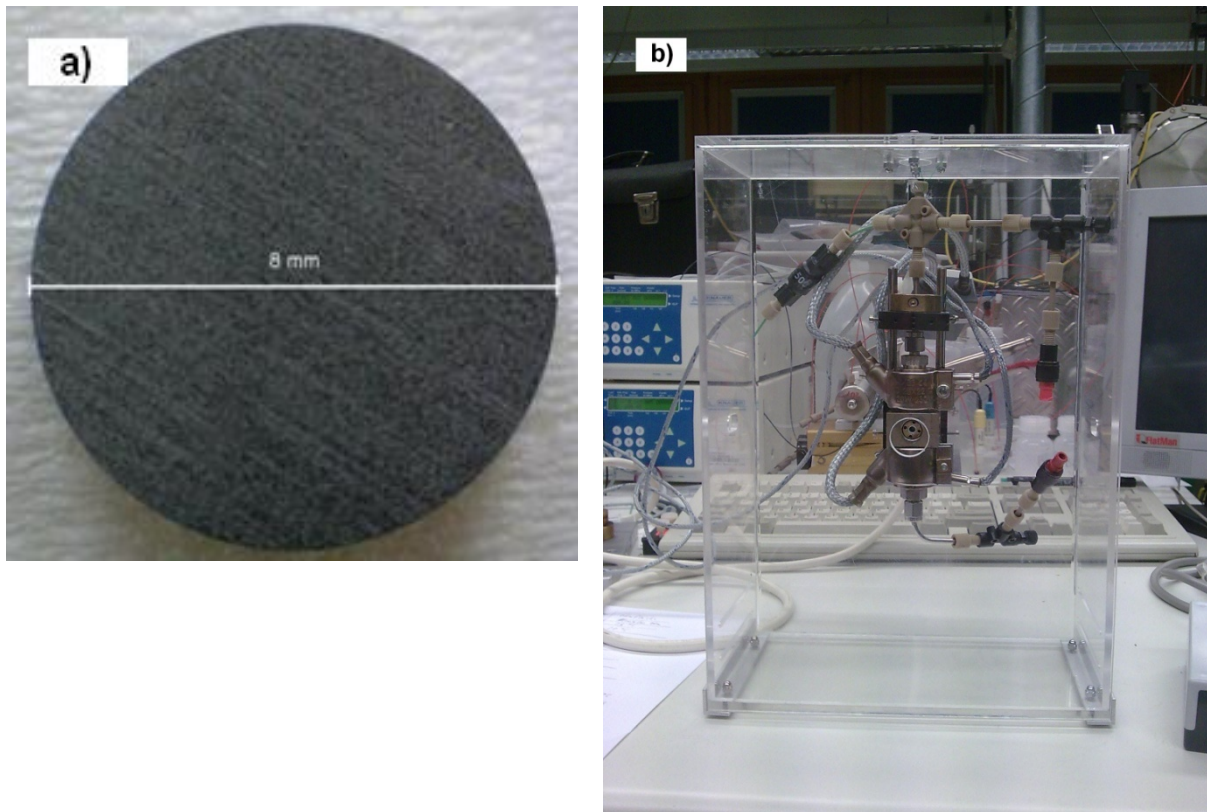


Abb. 3.4 a) Be-Fenster, poliert. b) Hochtemperaturzelle für EXAFS-Untersuchungen (mit Sicherheitsbehälter).

Metallisches Be zeigt für Photonen der Energie von 17.6 keV eine Durchlässigkeit von ca. 92% und ist daher hervorragend geeignet für EXAFS-Untersuchungen an der Am-L₃-Kante (18.51 keV) bzw. Zr-K-Kante (17.99 keV). Da für EXAFS-Untersuchungen Konzentration des zu untersuchenden Elements von mindestens 10⁻³ mol/kg H₂O benötigt werden, liegen im Falle der Untersuchungen an Am(III) Aktivitäten im Bereich von 5 bis 6 MBq vor. Um eine Kontamination des Messplatzes an der Synchrotron-Beamline im Falle eines Bruches der Fenster zu vermeiden, wurde ein Sicherheitsbehälter gefertigt, welcher die Messzelle vollständig umschließt. Eine Darstellung der EXAFS-Hochtemperaturzelle samt Behälter ist in Abb. 3.4b gegeben.

3.2.2 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Die TRLFS-Experimente wurden an zwei unterschiedlichen Lasersystemen durchgeführt, welche im Folgenden als Lasersystem 1 und Lasersystem 2 bezeichnet werden.

3.2.2.1 Aufbau von Lasersystem 1

Bei Lasersystem 1 handelt es sich um einen Farbstofflaser, welcher durch einen Excimerlaser gepumpt wird. Dieses System zeichnet sich durch hohe Laserpulsenergien und eine Durchstimbarkeit über einen großen Wellenlängenbereich aus. Der Excimerlaser (EMG 201 MSC, Lambda Physik) arbeitet mit XeCl als Lasermedium und emittiert bei einer Wellenlänge von 308 nm mit einer Arbeitsfrequenz von 10 Hz. Der Farbstofflaser (FL 3002, Lambda Physik) wird mit dem Farbstoff „QUI“ (Lambda Physik) betrieben, dessen anwendbarer Wellenlängenbereich sich von 368 bis 402 nm erstreckt und der eine Effizienz von 11% besitzt. Eine schematische Darstellung von Lasersystem 1 ist in Abb. 3.5 gegeben. Der Laserstrahl ist mittels eines Quarzfaserbündels mit der Hochtemperaturzelle gekoppelt (siehe Kap. 3.2.1.1).

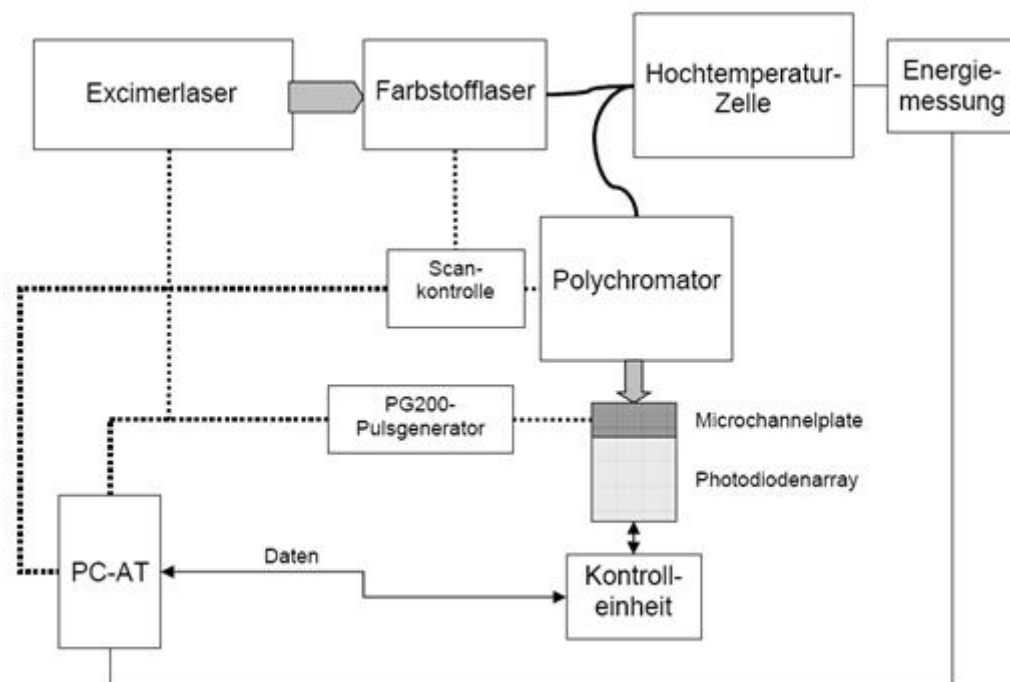


Abb. 3.5 Schematische Skizze des Aufbaus von Lasersystem 1

Die Detektion der Fluoreszenzemission erfolgt über einen Polychromator (Jobin Yvon 320) mit einem Gitter mit 1200 Linien/mm sowie einer Diodenarray-Kamera (Spectroscopic Instruments, ST 180, IRY 700G). Um Rayleigh- und Ramanstreuung sowie kurzlebige, störende Emissionen (z.B. von Organischen Verunreinigungen) auszuschließen, wurden alle Spektren mit einem zeitlichen Delay von 1.2 μs aufgenommen. Die Anregung von Cm(III) erfolgte bei einer Wellenlänge von $\lambda = 396.6 \text{ nm}$.

Die Fluoreszenzlebensdauern wurden anhand von Aufnahmen von Fluoreszenzspektren als Funktion der Delayzeit ermittelt. Die zeitliche Steuerung des Spektrometers erfolgte über einen Delaygenerator (PG200, Princeton Instruments, Inc.). Die Delayzeit zwischen Laserpuls und Detektion wurde dabei in Intervallen von 10 μs variiert.

3.2.2.2 Aufbau von Lasersystem 2

Das Lasersystem 2 besteht ebenfalls aus einem Farbstofflaser, welcher jedoch durch einen Nd:YAG-Laser (Continuum ND 6000, Powerlite 9030) gepumpt wird. Dieser emittiert bei einer Wellenlänge von $\lambda = 355 \text{ nm}$ (1024 nm, verdreifacht auf 355 nm) bei einer Arbeitsfrequenz von 10 Hz. Der Farbstofflaser (Continuum ND 6000) wird mit dem Farbstoff „Exalite 398“ (Continuum) betrieben. Dieser emittiert im Wellenlängenbereich von 391 bis 404 nm, und weist eine Effizienz von 22% auf. Der schematische Aufbau von Lasersystem 2 ist in Abb. 3.6 gegeben. Auch hier ist der Laserstrahl mittels eines Quarzfaserbündels mit der Hochtemperaturzelle verbunden (siehe Kap. 3.2.1.1).

Die Anregung des Cm(III) erfolgt ebenfalls bei einer Wellenlänge von $\lambda = 396.6 \text{ nm}$. Die Fluoreszenzemission wird mittels eines Vielkanalanalysators detektiert, welcher jedoch aus einem Polychromator (Chromex 250is) mit drei Gittern (300, 600 und 1200 Linien/mm) und einer ICCD-Kamera besteht. Dieser Aufbau ermöglicht die gleichzeitige Erfassung der Fluoreszenzemission im Wellenlängenbereich von 575 bis 625 nm. Zur Diskriminierung von Rayleigh- und Ramanstreuung sowie kurzlebige, störende Emissionen wurden die Fluoreszenzspektren mit einem zeitlichen Delay von 1 μs aufgenommen.

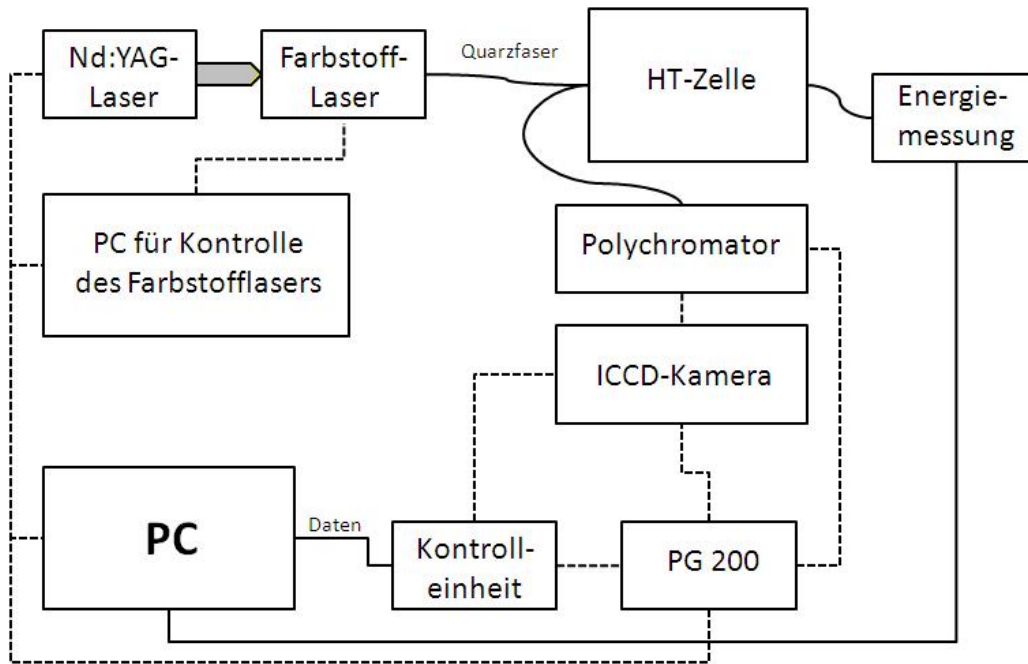


Abb. 3.6 Schematische Skizze des Aufbaus von Lasersystem 2

Die zeitliche Steuerung der Aufnahme von Fluoreszenzspektren als Funktion der Delayzeit erfolgte über einen Pulsgenerator (PG200, Princeton Instruments, Inc.). Die Delayzeit zwischen Laserpuls und Detektion wurde dabei in Intervallen von 10 μ s variiert.

3.2.3 UV/Vis Absorptionsspektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie basiert auf der Absorption von Strahlung im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich. Der Zusammenhang der Lichtabsorption mit der Weglänge des Lichts durch die Probe und der Konzentration der Probe ist durch das Lambert-Beer'sche Gesetz gegeben.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot L \cdot c \quad (3.1)$$

mit

E = Exstinktion

I_0 = Intensität des Lichts vor Durchgang durch die Probe

I = Intensität des Lichts nach Durchgang durch die Probe

L = Weglänge des Lichts durch die Probe

c = Konzentration der Probe

ε = Extinktionskoeffizient

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgten an einem Varian Cary 50 Spektrophotometer.

3.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)

In der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Bei sukzessiver Erhöhung der Photonenenergie durchläuft der Strahl die Röntgenabsorptionskanten der Elemente in einer Probe. Das Prinzip der XAS besteht in der Messung der Variation des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ in Abhängigkeit der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung. Neben der XANES-Spektroskopie („X-Ray Absorption Near Edge Structure“) steht die EXAFS-Spektroskopie [MEL06] („Extended X-Ray Absorption Fine Structure“) zur Verfügung.

Die EXAFS-Spektroskopie beruht auf dem Prinzip, dass aus der Absorption des Röntgenlichts resultierend Photoelektronen mit niedriger kinetischer Energie erzeugt werden. Diese werden dann an den umliegenden Atomen rückgestreut. Die Interferenz der Emission und der Rückstreuung erzeugt Effekte wie Auslöschung oder Resonanz, wodurch das Spektrum der Probe eine Feinstruktur erhält. Das Prinzip der Interferenz ist in Abb. 3.7 dargestellt.

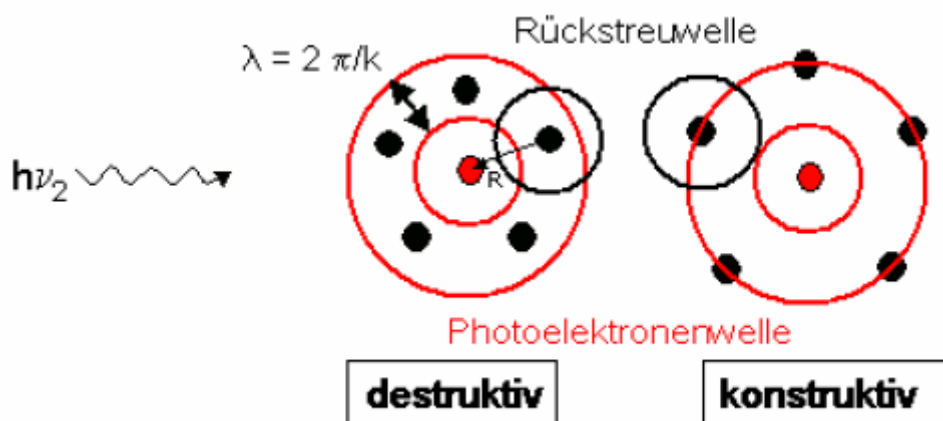


Abb. 3.7 Schematische Darstellung der Rückstreuung von Photoelektronen des angeregten Atoms an benachbarten Atomen; destruktive und konstruktive Interferenz

Anhand der Analyse der Feinstruktur des Absorptionsspektrums lassen sich die Ordnungszahl ($Z \pm 1$), Bindungslängen ($\pm 0.02 \text{ \AA}$) sowie die Anzahl der Atome, die das angeregte Atom umgeben (Präzision $\sim 25 \%$), bestimmen. Hierbei gilt folgende mathematische Beziehung:

$$\chi(k) \sim \sum_i N_i \cdot f_i(k) \cdot \sin(2kR_i + \Phi) \quad (3.2)$$

mit

χ = EXAFS-Signal

k = Wellenvektor des Photoelektrons

N_i = Anzahl der Rückstreuatome in der i -ten Schale

$F_i(k)$ = Streuamplitude eines Rückstreuatoms in der i -ten Schale

R_i = Abstand der i -ten Schale vom Absorberatom

Φ = Phasenverschiebung eines Photoelektrons im Potential eines Atoms in der i -ten Schale

Die EXAFS-Messungen an der Eu-L_{III}-Kante (6.98 keV), Am-L_{III}-Kante (18.51 keV) und Zr-K-Kante (17.99 keV) sind an der INE-Beamline der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) durchgeführt worden.

3.2.5 Quantenchemische Methoden

Die Quantenchemie kann als "angewandte, theoretische Chemie" verstanden werden. Sie dient der Simulation und Strukturberechnung von atomaren und molekularen Systemen mittels mathematischer Methoden.

Die Basis einer solchen Rechnung ist eine Energiehyperfläche, welche die Energie eines gegebenen chemischen Systems in Abhängigkeit der relativen Anordnung der Atome zueinander darstellt. Sie gibt den Energiewert für jede beliebige geometrische Struktur an. Um aus einer beliebigen Struktur eine Struktur mit möglichst niedriger Energie zu erhalten (Optimierung), sind zusätzliche Informationen erforderlich, wie sich die Energie in Abhängigkeit der einzelnen Geometrieparameter ändert. Diese liefert der Gradient, d.h. die erste Ableitung der Energie nach den geometrischen Parametern.

Heutzutage stehen der Quantenchemie eine Vielzahl an Rechenmethoden, wie klassische Kraftfeldrechnungen, Hartree-Fock basierte ab-initio Verfahren, semiempirische Methoden und Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Verfügung. Die Letztere wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

3.2.5.1 Density Functional Theory (DFT)

Bei DFT-basierten Rechnungen ist die zentrale Größe die Elektronendichte des Moleküls (verglichen mit der Wellenfunktion im Falle der ab-initio- oder semiempirischen Methoden). Die Elektronendichte stellt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons an einem bestimmten Punkt im Raum dar. Da sie lediglich von drei Raumkoordinaten und dem Spin abhängt, ist sie eine wesentlich einfacher zu behandelnde Größe als die Wellenfunktion, welche von allen Kern- und Elektronenkoordinaten (Ort und Spin) abhängig ist. Die Vorteile von DFT-basierten Rechnungen gegenüber traditionellen quantenchemischen Rechnungen liegen in einem deutlich niedrigeren Rechenaufwand.

Grundlage für die Dichtefunktionaltheorie ist das Hohenberg-Kohn-Theorem, welches besagt, dass alle Grundzustandseigenschaften eines Systems über Funktionale aus der Ladungsdichte berechenbar sind [HOH64]. Insbesondere die Energie kann mit Hilfe eines Funktionals aus der Elektronendichte abgeleitet werden. Ein Funktional ist eine Rechenvorschrift, die eine Funktion auf einen Wert abbildet. Nach der DFT wird ein möglichst großer Teil der Energie exakt berechnet, so dass die notwendigerweise genäherte Korrektur gering bleibt. Es werden die bekannten Funktionale für die folgenden Beiträge eingesetzt: Die kinetische Energie von nicht-wechselwirkenden Elektronen, die Kern-Elektron-Anziehung und die elektrostatische Elektron-Elektron-Abstoßung. Diese werden als Austausch-Korrelationsenergie zusammengefasst. In der Praxis werden vor allem sogenannte GGA-Funktionale („generalized gradient approximation“) angewandt. Diese verwenden nicht nur die Elektronendichte, sondern auch deren Gradient zur Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie. Desweiteren werden sogenannten „Hybridfunktionale“ verwendet. Diese berechnen die Austauschenergie als gewichtete Anteile aus der Elektronendichte und aus der Wellenfunktion. Ein Beispiel hierfür ist das B3-Funktional (Beckes 3-Parameter Funktional). Häufig verwendete Korrelationsfunktionale sind LYP und P86. Eine DFT-Methode ergibt sich durch Kombination eines Austausch- mit einem

3. Experimenteller Teil

Korrelationsfunktional, wie z.B. „B3LYP“ [BEC93], welches in Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.

Neben dem Funktional ist für DFT-basierte Rechnungen die Wahl der Basissätze von Bedeutung. Im Rahmen von DFT-Verfahren wird die, für die Rechnungen benötigte Elektronendichte aus einer Wellenfunktion berechnet. Die Gesamtwellenfunktion wird als antisymmetrisches Produkt (Slater-Determinante) von Molekülorbitalen angenommen. Zur Bestimmung dieser Orbitale werden vordefinierte, atomzentrierte Funktionen verwendet, welche „quasi“-Atomorbitale darstellen, aus welchen sich die Molekülorbitale durch Linearkombination in verschiedenen Gewichtungen zusammensetzen. Die Gesamtheit dieser Funktionen wird als Basissatz bezeichnet.

Die richtige Wahl der Basissätze ist von entscheidender Bedeutung für gute Ergebnisse bei minimalem Rechenaufwand. Die kleinste Basis stellt für jedes Atomorbital von voll oder teilweise besetzten Schalen genau eine Funktion zur Verfügung. Eine höhere Flexibilität bieten jedoch sogenannte „Mehrfach-Zeta“-Basissätze. Der Exponent ζ bestimmt dabei die Ausdehnung einer Funktion. So kann ein „double-zeta“-Basissatz die Ausdehnung eines Atomorbitals je nach Bindungssituation durch unterschiedliche Gewichtung zweier Funktionen anpassen, ein „triple-zeta“-Basissatz entsprechend durch drei Funktionen. Für schwere Atome werden häufig nicht alle Rumpfelektronen explizit behandelt, sondern zusammen mit dem Kern in einem effektiven Potential zusammengefasst, welches mit den äußeren Elektronen wechselwirkt.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen sind mit dem TURBOMOLE-Programm in der Gasphase durchgeführt worden. Die Optimierung der Strukturen erfolgte mit dem B3LYP-Funktional und den Basissätzen TZVP.

4. Ergebnisse und Diskussion

Um ein besseres Verständnis der aquatischen Chemie von dreiwertigen Actiniden unter erhöhten Temperaturen zu erhalten, wird die Komplexierung von Cm(III) mit einer Reihe von anorganischen Liganden mittels spektroskopischer Methoden untersucht. Die jeweiligen Ligandensysteme werden in den folgenden Kapiteln beschrieben. Aufgrund der Änderung der Dichte von Wasser mit steigender Temperatur und der damit verbundenen Änderung der molaren Konzentrationen sind sämtliche folgende Konzentrationen in molalen Einheiten (mol/kg H₂O; „m“) gegeben, welche unabhängig von der Volumenänderung des Wassers sind.

4.1 Komplexierung von Cm(III) mit NO₃⁻ bei T = 5 bis 200°C

Die untersuchten Proben enthalten 0.101 m HNO₃ + (x - 0.101)m NaNO₃ (mit x = 0.101, 0.509, 1.027, 2.138, 3.327, 4.614 m). Die Ionenstärke I_m der einzelnen Proben entspricht der jeweiligen Nitrat-Konzentration. Eine genaue Zusammenstellung der Proben ist in Kap. 3.1.1 gegeben. Die Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzlebensdauern wurden in der Hochtemperaturzelle (siehe Kap. 3.2.1) aufgenommen.

4.1.1 Fluoreszenzspektren

Die temperaturabhängigen Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei zwei unterschiedlichen Nitratkonzentrationen sind in Abb. 4.1 dargestellt. Auffällig ist die deutliche Abnahme der Emissionsintensität mit steigender Temperatur. Die Intensität der Fluoreszenz verringert sich bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 auf 200°C um ca. 75%, unabhängig von der Nitratkonzentration. Ein möglicher Grund für diesen Effekt ist die thermische Besetzung der verschiedenen kurzlebigen vibronischen Zustände des ersten angeregten Zustandes (⁶D'_{7/2}-Niveau), und/oder des ⁶P'_{5/2}-Niveaus, welches sich ca. 3500 cm⁻¹ über dem ersten angeregten Zustand befindet. Bedingt durch die Kurzlebigkeit dieses Niveaus bzw. der vibronischen Zustände, würde eine Besetzung dieser Energieniveaus zu einer Abnahme der Emissionsintensität mit steigender Temperatur führen. Ein weiterer Grund für die temperaturbedingte Abnahme der Fluoreszenzintensität könnte eine zunehmende Sorption der Cm(III)-Ionen an die Wände der Messzelle mit steigender Temperatur sein. Die Ursache für diesen Effekt liegt in einer zunehmenden Deprotonierung der

4. Ergebnisse und Diskussion

Zellwände mit steigender Temperatur, wodurch zusätzliche Sorptionsplätze für die Cm(III)-Ionen zur Verfügung stehen [KOS01]. Desweiteren ist es denkbar, dass der Mechanismus der Energieübertragung vom angeregten Cm(III) auf Vibrationsmoden von OH-Schwingungen der Wassermoleküle der ersten Koordinationssphäre bei erhöhten Temperaturen begünstigt ist (Verkürzter Cm(III)-OH-Abstand, erhöhte thermische Bewegung, etc.).

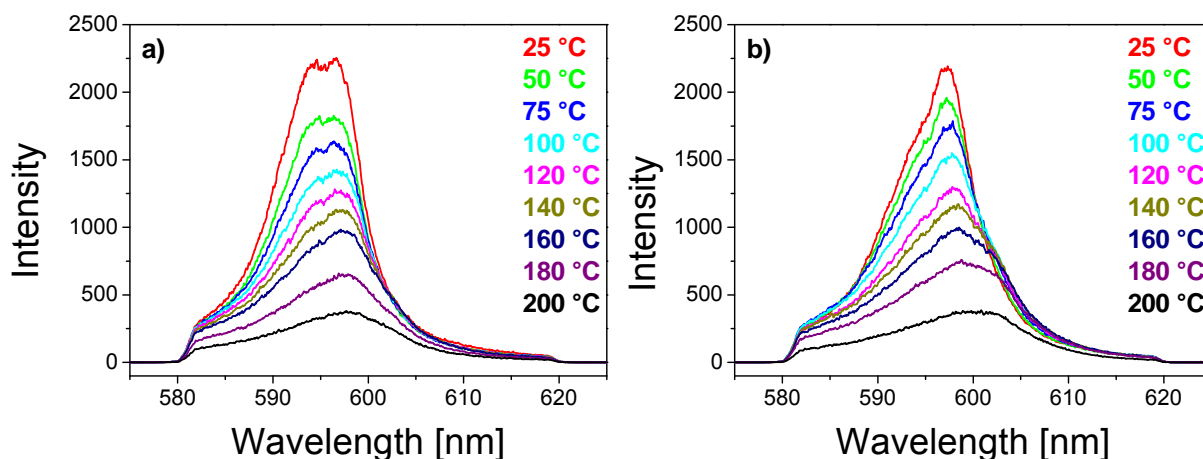


Abb. 4.1 Fluoreszenzspektren von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C bei **a)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ und **b)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 3.33 \text{ m}$

Um eine Vergleichbarkeit und einfachere Auswertung der Fluoreszenzspektren zu ermöglichen, wurden diese auf gleichen Flächeninhalt normiert. Die so normierten Spektren von Cm(III) bei verschiedenen Nitratkonzentrationen sind in Abbildung 4.2 im Temperaturbereich von 25 bis 200°C dargestellt. Bei $T = 25^\circ\text{C}$ bestehen die Spektren aus zwei Banden, welche dem Cm^{3+} -Aquoion (593.8 nm) und einem CmNO_3^{2+} -Komplex (597.3 nm) zugeordnet werden [BEI91]. Dabei hat eine Erhöhung der Nitratkonzentration eine bathochrome Verschiebung des Spektrums zur Folge, was auf eine Abnahme des Anteils des Aquoions und eine gleichzeitige Zunahme der komplexierten Spezies zurück zu führen ist.

Die Erhöhung der Temperatur führt zur Bildung einer zusätzlichen Schulter im Bereich von ca. 602 nm , was eine deutlich stärkere Verschiebung der Emissionsspektren zu höheren Wellenlängen zur Folge hat. Diese zusätzliche Emissionsbande deutet auf die Bildung einer weiteren komplexierten Spezies hin und kann einem $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ -Komplex zugeordnet werden. Desweiteren bildet sich mit steigender Temperatur eine breite „Hot Band“ bei ca. 585 nm aus, welche auf die

4. Ergebnisse und Diskussion

thermische Besetzung des nächsten Kristallfeldniveaus des ersten angeregten Zustandes zurück zu führen ist.

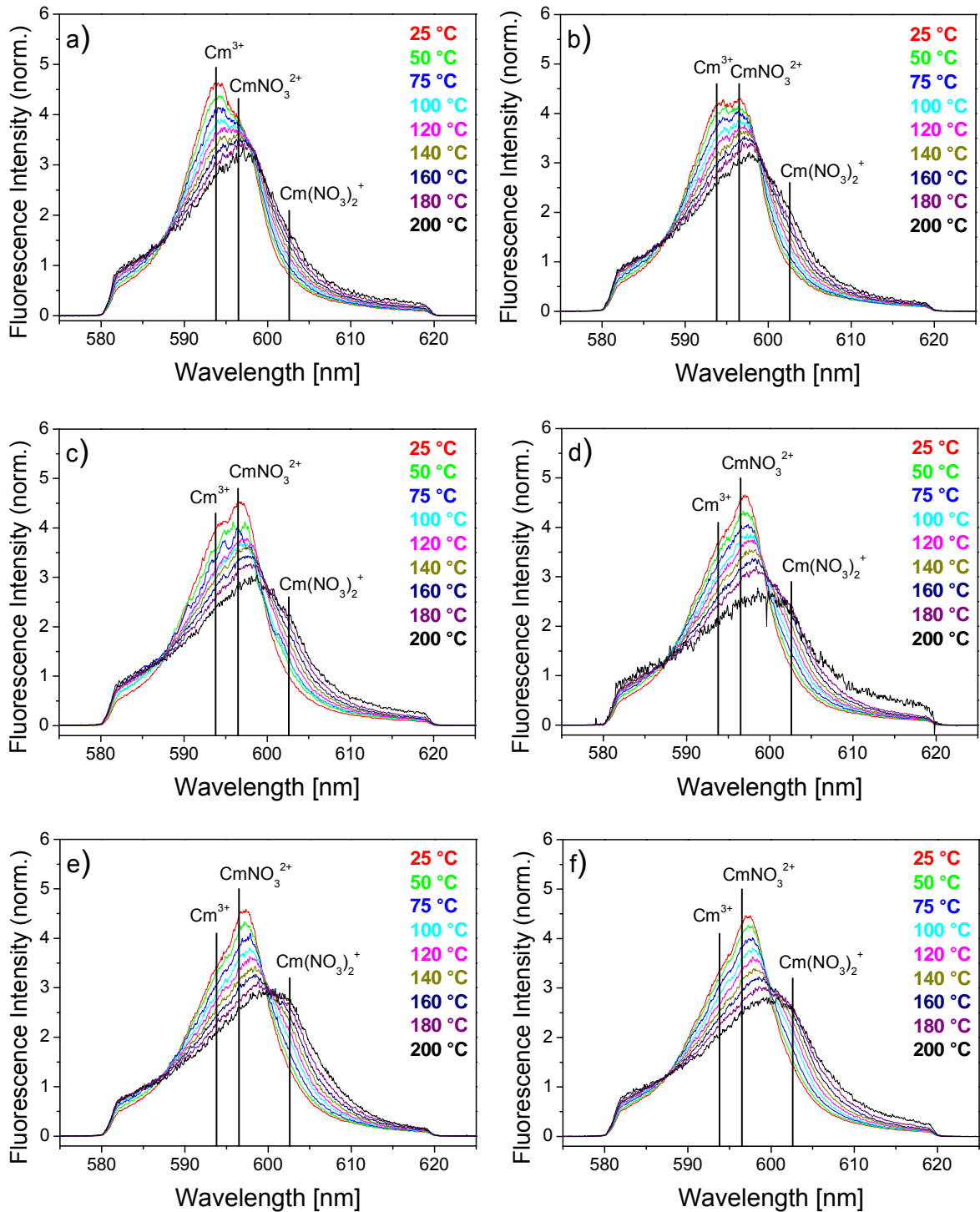


Abb. 4.2 Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C bei
a) $[\text{NO}_3]_{\text{total}} = 0.10 \text{ m}$, **b)** $[\text{NO}_3]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$, **c)** $[\text{NO}_3]_{\text{total}} = 1.03 \text{ m}$, **d)** $[\text{NO}_3]_{\text{total}} = 2.14 \text{ m}$, **e)** $[\text{NO}_3]_{\text{total}} = 3.33 \text{ m}$, **f)** $[\text{NO}_3]_{\text{total}} = 4.61 \text{ m}$

4.1.2 Peakentfaltung und Speziation

Die quantitative Auswertung der Spektren erfolgt durch Peakentfaltung. Diese Methode basiert auf der Tatsache, dass sich die gemessenen Fluoreszenzspektren durch Linearkombinationen der individuellen Fluoreszenzspektren der einzelnen Cm(III)-Spezies beschreiben lassen. Der Einsatz dieser Methode erfordert eine Abschätzung von eventuell vorhandenen Unterschieden in den Fluoreszenzintensitätsfaktoren der einzelnen Cm(III)-Spezies. Ein Vergleich der auf die Anregungsenergie normierten Spektren zeigt nur geringfügige Unterschiede in den Gesamtfluoreszenzintensitäten mit steigender Nitratkonzentration (Tab 4.1).

Tab. 4.1 Gesamtfluoreszenzintensitäten der untersuchten Proben des Cm(III)-Nitrat-Systems (normiert auf die Anregungsenergie)

	Intensität
Cm ³⁺ -Aquoion	338226 Counts / mJ
Probe N1, [NO ₃ ⁻] = 0.10 m	342446 Counts / mJ
Probe N2, [NO ₃ ⁻] = 0.51 m	345226 Counts / mJ
Probe N3, [NO ₃ ⁻] = 1.03 m	340632 Counts / mJ
Probe N4, [NO ₃ ⁻] = 2.14 m	340632 Counts / mJ
Probe N4, [NO ₃ ⁻] = 3.33 m	340994 Counts / mJ
Probe N6, [NO ₃ ⁻] = 4.61 m	344897 Counts / mJ

Dies lässt darauf schließen, dass die Fluoreszenzintensitätsfaktoren der einzelnen Spezies gleich sind, und diese nicht in den Rechnungen berücksichtigt werden müssen. Die Molfraktionen der individuellen Spezies entsprechen somit direkt den relativen Intensitäten der entsprechenden Emissionsbanden.

Voraussetzung für die Peakentfaltung der Fluoreszenzspektren sind die Reinspektren der einzelnen Cm(III)-Spezies. Da die Fluoreszenzspektren eine asymmetrische Verbreiterung mit steigender Temperatur aufweisen, muss für jede untersuchte Temperatur ein eigener Spektrensatz entwickelt werden. Eine Entfaltung

4. Ergebnisse und Diskussion

der Fluoreszenzspektren bei stark erhöhten Temperaturen mit Spektren der individuellen Spezies bei $T = 25^\circ\text{C}$ ist nicht möglich. Die temperaturabhängigen Reinspektren des CmNO_3^{2+} -Komplexes können anhand sukzessiver Subtraktion des Spektrums des Cm^{3+} -Aquoions von gemessenen Fluoreszenzspektren bei niedrigen Nitratkonzentrationen ermittelt werden, da unter diesen Bedingungen die Bildung des $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ -Komplexes gering ist. Die temperaturabhängigen Reinspektren des $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ -Komplexes lassen sich auf ähnliche Weise unter zu Hilfenahme der zuvor ermittelten Reinspektren des CmNO_3^{2+} -Komplexes aus Fluoreszenzspektren bei sehr hohen Nitratkonzentrationen ermitteln. Die so erhaltenen Reinspektren der individuellen Spezies sind in Abb. 4.3 dargestellt.

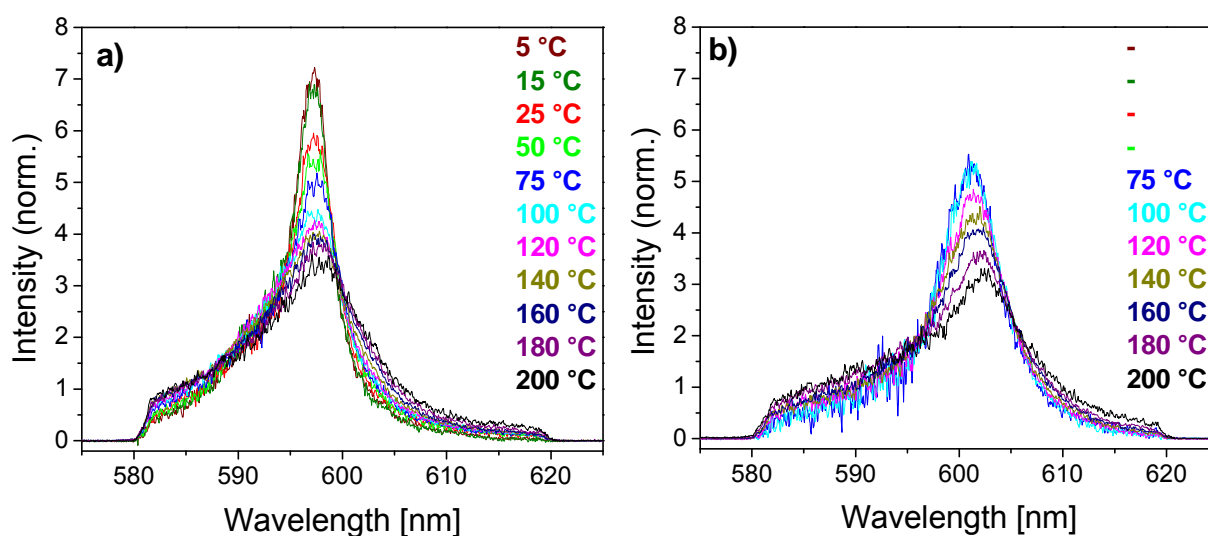


Abb. 4.3 Durch Peakentfaltung erhaltene Spektren der individuellen Spezies als Funktion der Temperatur. **a)** $\text{CmNO}_3^{2+}_{\text{aq}}$ und **b)** $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+_{\text{aq}}$

Die bei Temperaturen unter 75°C entwickelten Reinspektren des $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ -Komplexes können aufgrund zu starken Rauschens für die Peakentfaltung nicht verwendet werden. Die Entfaltung der gemessenen Fluoreszenzspektren bei $T < 75^\circ\text{C}$ erfolgte daher mit dem Reinspektrum des $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ -Komplexes bei $T = 75^\circ\text{C}$. Da unter diesen Bedingungen der Anteil der zweifach komplexierten Spezies nur gering ist, ist der so verursachte Fehler vernachlässigbar. Die Reinspektren zeigen eine bathochrome Verschiebung von ca. 1.2 nm mit steigender Temperatur, welche auf das in der Literatur beschriebene temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen einer neun- und einer achtfach koordinierten Spezies zurückgeführt werden kann [LIN05]. Zwei exemplarische Peakentfaltungen des Fluoreszenzspektrums von $\text{Cm}(\text{III})$ bei $T = 25$ und 200°C sind in Abb. 4.4 bei $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 1.03 \text{ m}$ dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

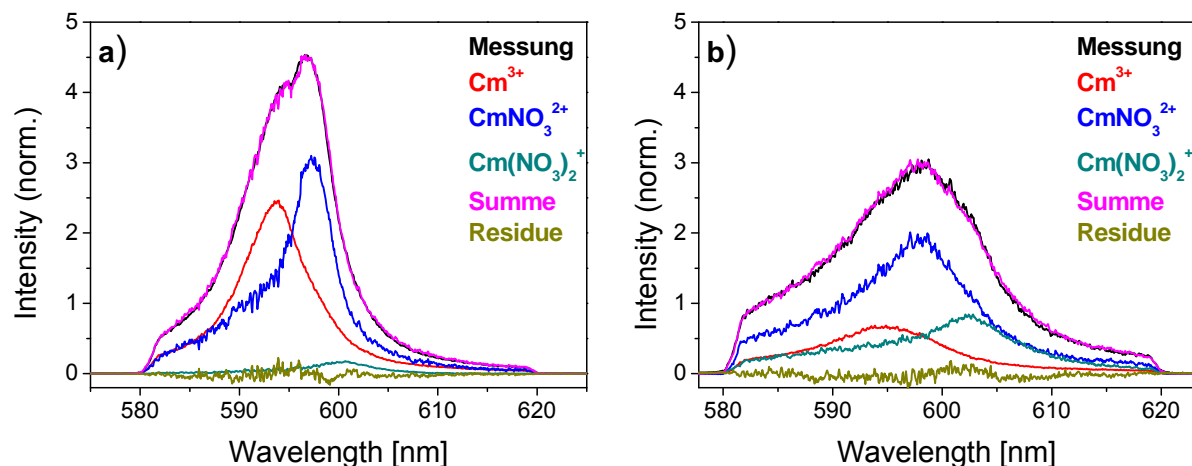


Abb. 4.4 Peakentfaltung der Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 1.03 \text{ m}$. **a)** $T = 25^\circ\text{C}$ und **b)** $T = 200^\circ\text{C}$

Die Abbildung zeigt die individuellen Spektren der einzelnen Spezies, Cm^{3+} , CmNO_3^{2+} , $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$, und die aus der Subtraktion der Summe dieser Komponenten von dem gemessenen Spektrum sich ergebende Residue. Die hieraus erhaltene Speziation ist in Abb. 4.5 als Funktion der Nitratkonzentration bei vier verschiedenen Temperaturen dargestellt.

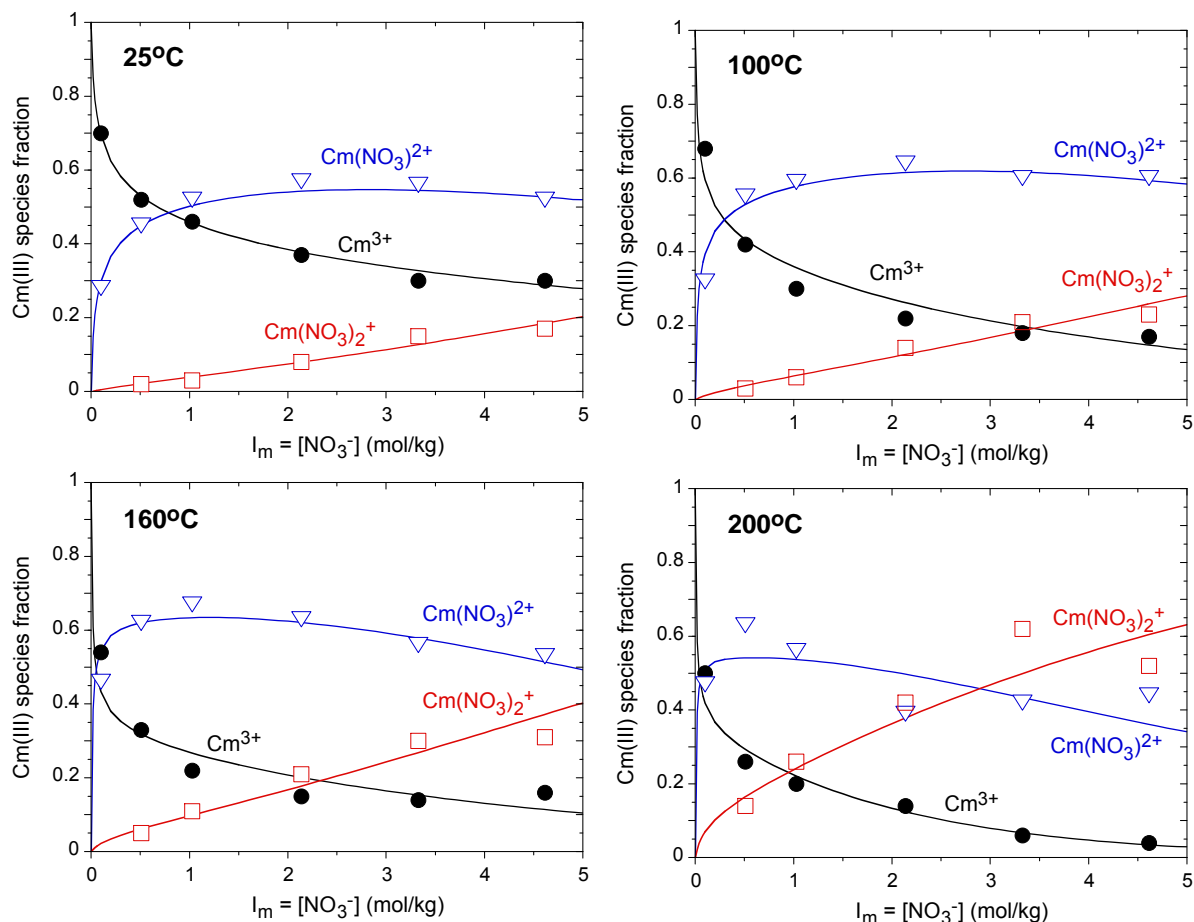
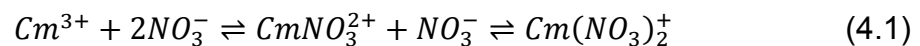


Abb. 4.5 Experimentell bestimmte Molfraktionen der Cm^{3+} -, CmNO_3^{2+} - und $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ -Spezies in Lösung bei $T = 25, 100, 160$ und 200°C .

Eine detaillierte Spezieszusammensetzung bei allen untersuchten Nitratkonzentrationen und Temperaturen ist im Anhang gegeben. Bei Raumtemperatur wird die Speziesverteilung durch das Cm^{3+} -Aquoion und den CmNO_3^{2+} -Komplex bestimmt. Eine Erhöhung der Nitratkonzentration führt zu einer Verschiebung des Verhältnisses dieser beiden Komponenten zugunsten des CmNO_3^{2+} -Komplexes. Der Anteil des $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ -Komplexes zeigt nur einen leichten Anstieg mit steigender Ligandenkonzentration und spielt bei Raumtemperatur nur eine untergeordnete Rolle. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil des Cm^{3+} -Aquoions ab, während der Anteil des CmNO_3^{2+} -Komplexes zunächst stark ansteigt. Bei höheren Temperaturen und höheren Nitratkonzentration fällt dieser wieder ab. Der Anteil des $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ -Komplexes nimmt dabei mit steigender Temperatur und Nitratkonzentration konstant zu. Bei $T = 200^\circ\text{C}$ und $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} > 3 \text{ m}$ stellt die zweifach komplexierte Spezies den dominanten Komplex in Lösung dar. Diese Temperaturabhängigkeit der Speziesverteilung lässt darauf schließen, dass das in Lösung vorliegende chemische Gleichgewicht 4.1



mit steigender Temperatur auf die rechte Seite verschoben wird.

4.1.3 Stabilitätskonstanten und Modellierung

Die konditionellen Stabilitätskonstanten $\log K'_n(T)$ ($n = 1, 2$) wurden anhand der Speziation und des Massewirkungsgesetzes als Funktion der Temperatur ermittelt. Die Nitratkonzentration unter Gleichgewichtsbedingungen $[\text{NO}_3^-]_{\text{eq}}$ entspricht der gesamten Nitratkonzentration $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}}$. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Bildung von HNO_3 in Lösung entsprechend Gleichgewicht 4.2



erst ab Temperaturen von $T > 250^\circ\text{C}$ berücksichtigt werden muss [PAL04].

Die konditionellen Stabilitätskonstanten werden auf $I_m = 0$ mittels linearer SIT-Regression extrapoliert (siehe Kap. 2.5.2). Die Regressionsgeraden für die beiden schrittweisen Komplexbildungsreaktionen sind in Abb. 4.6 bei $T = 25$ und 200°C dargestellt. Die daraus ermittelten Ergebnisse sind in Tab 4.2 zusammengefasst.

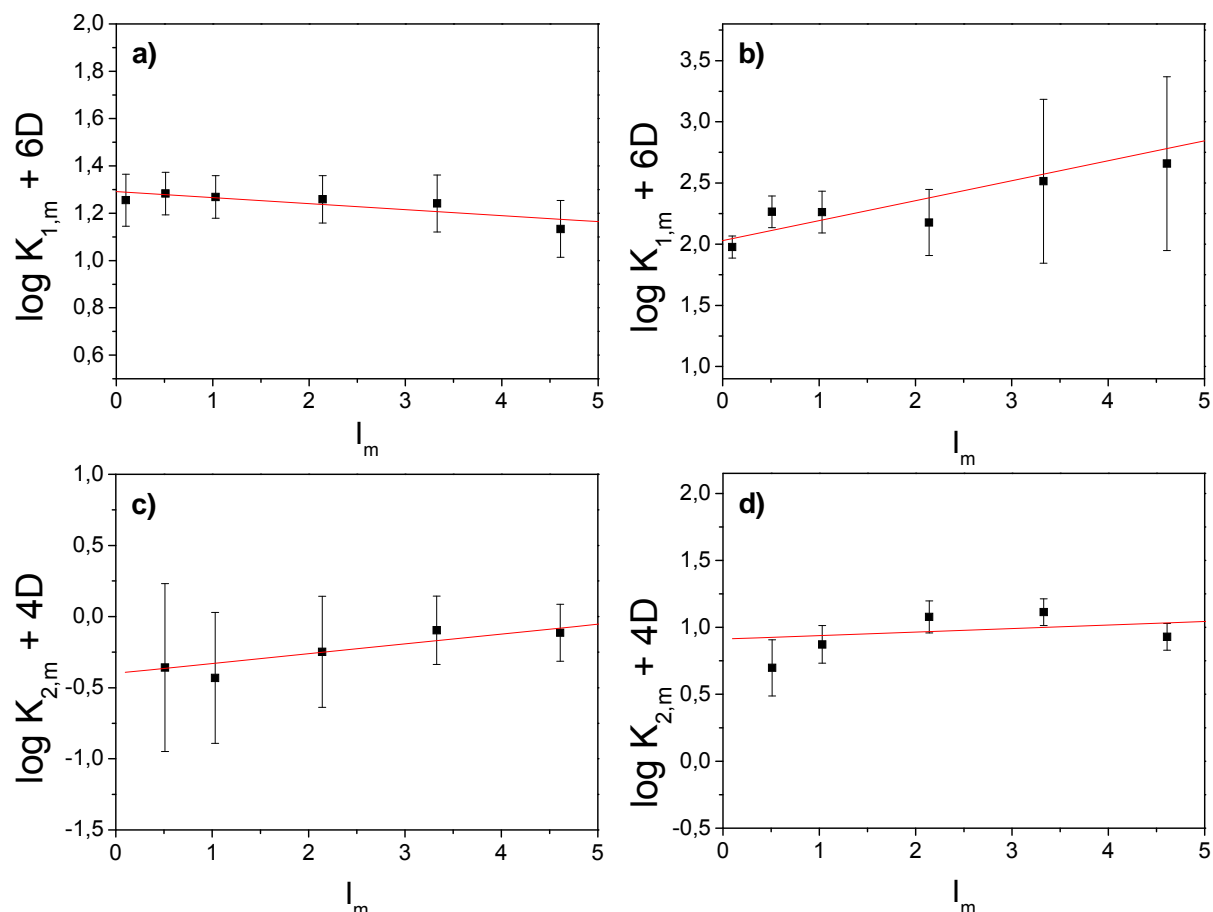


Abb. 4.6 Lineare SIT-Regression der Bildung von CmNO_3^{2+} bei **a)** 25°C und **b)** 200°C; und der schrittweisen Bildung $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ bei **c)** 25°C und **d)** 200°C

Die in dieser Arbeit bei 25°C ermittelten Ergebnisse können mit Literaturdaten für die analogen Komplexe von Am(III), Nd(III) und Eu(III) verglichen werden. Die Stabilitätskonstante $\log K^0_1$ (CmNO_3^{2+} , 25°C) = 1.29 ± 0.07 ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem in der NEA-TDB [GUI03] angegebenen Wert für $\log K^0_1$ (AmNO_3^{2+} , 25°C) = 1.33 ± 0.20 . Rao und Tian [RAO09] ermittelten für die Komplexierung von Eu(III) und Nd(III) Werte von $\log K'_1$ (EuNO_3^{2+} , 25°C) = 0.09 und $\log K'_1$ (NdNO_3^{2+} , 25°C) = -0.19 in 1 M NaClO_4 - NaNO_3 . Da die Stabilitätskonstanten in Lösungen ermittelt wurden, in welchen das Verhältnis von NaClO_4 zu NaNO_3 von 0 bis ca. 0.9 variiert, wird für die Extrapolation der konditionellen $\log K'_1$ -Daten auf Ionenstärke von $I_m = 0$ ein durchschnittlicher Wert der $\Delta\varepsilon_1$ -Werte in NaClO_4 -Lösung ($\Delta\varepsilon_1 = -0.06 \pm 0.06 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) und in NaNO_3 -Lösung ($\Delta\varepsilon_1 = 0.03 \pm 0.02 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) verwendet. Daraus ergeben sich $\log K^0_1$ -Werte von 1.29 ± 0.05 für Eu(III) und 1.01 ± 0.05 für Nd(III). Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.2 Schrittweise Stabilitätskonstanten $\log K_n^0$ der Komplexe CmNO_3^{2+} und $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ und die zugehörigen $\Delta\varepsilon_n$ -Werte ($n = 1, 2$)

T (°C)	$\log K_1^0$	$\Delta\varepsilon_1(\text{kg mol}^{-1})$	$\log K_2^0$	$\Delta\varepsilon_2(\text{kg mol}^{-1})$
5	1.28 ± 0.07	0.03 ± 0.02	-0.50 ± 0.05	-0.09 ± 0.02
15	1.26 ± 0.06	0.03 ± 0.02	-0.47 ± 0.01	-0.08 ± 0.01
25	1.29 ± 0.06	0.03 ± 0.02	-0.36 ± 0.10	-0.06 ± 0.07
50	1.30 ± 0.03	0.02 ± 0.01	-0.30 ± 0.10	-0.07 ± 0.07
75	1.38 ± 0.05	0.02 ± 0.02	-0.08 ± 0.17	-0.02 ± 0.05
100	1.58 ± 0.18	-0.03 ± 0.06	-0.07 ± 0.12	-0.05 ± 0.05
120	1.71 ± 0.30	-0.05 ± 0.10	0.07 ± 0.12	-0.05 ± 0.05
140	1.94 ± 0.18	0.01 ± 0.08	0.17 ± 0.12	-0.06 ± 0.05
160	1.99 ± 0.24	-0.01 ± 0.10	0.19 ± 0.16	-0.08 ± 0.05
180	2.03 ± 0.18	-0.02 ± 0.06	0.54 ± 0.21	-0.09 ± 0.07
200	2.08 ± 0.24	-0.12 ± 0.08	0.91 ± 0.27	-0.06 ± 0.10

Literaturdaten für die Stabilitätskonstante der zweiten Komplexbildungsreaktion sind kaum verfügbar. Der einzige von der NEA-TDB empfohlene Wert liegt bei $\log K'_2$ ($\text{Am}(\text{NO}_3)_2^+$, 30°C) = -0.10 ± 0.06 und basiert auf einer Extraktionsstudie in 1.0 M NH_4ClO_4 - NH_4NO_3 -Lösung. Dieser Wert ist deutlich höher als der in dieser Arbeit ermittelte Wert von $\log K'_2$ ($\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$, 25°C) = -1.24 ± 0.47 in 1.03 m NaNO_3 -Lösung. Der wesentliche Grund für diese Diskrepanz ist, dass bei Studien, welche auf Extraktionsmethoden basieren, die Daten aus Messreihen stammen bei welchen größere Mengen an Hintergrundelektrolyt gegen NaNO_3 ausgetauscht werden. Hierdurch bleibt zwar die Gesamtionenstärke der Lösung konstant, nicht jedoch die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies. Dies hat Änderungen der $\log K'_n$ -Werte zur Folge, welche als eine erhöhte Komplexbildung fehlinterpretiert werden. Andersson et al. ermittelten ebenfalls mittels Solvensextraktion Daten für die Komplexierung von Lanthaniden mit Nitrat in 5.0 M NaClO_4 - NaNO_3 -Lösungen [AND04]. Ihre Daten für Nd(III) ($\log K'_2$ ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^+$, 22°C) = -0.95) und Eu(III) ($\log K'_2$ ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_2^+$, 22°C) = -0.64) sind vergleichbar mit dem Wert von $\log K'_2$ ($\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$, 25°C) = -1.0 , welcher sich mit der SIT aus $\log K^0_2$ ($\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$, 25°C) = -0.36 ± 0.1 und $\Delta\varepsilon_2 = -0.06$ für eine 6.0 m (5.0 M) NaNO_3 -Lösung errechnet. Allerdings sind die von Andersson et al. ermittelten Werte für die erste Komplexierungsreaktion in 5.0 M NaClO_4 - NaNO_3 -Lösung, $\log K'_1$ (NdNO_3^{2+} , 22°C) = 0.03 und $\log K'_1$ (EuNO_3^{2+} , 22°C) = 0.27 , signifikant größer als der für die gleiche Ionenstärke errechnete Wert für

4. Ergebnisse und Diskussion

Cm(III) von $\log K'_1$ (CmNO_3^{2+} , 25°C) = -0.4. Auch hier ist dieser Unterschied auf die Tatsache zurück zu führen, dass bei dem schrittweisen Übergang von 5.0 M (6.5 m) NaClO_4 zu 5.0 M (6.0 m) NaNO_3 zwar die gesamte molare Ionenstärke konstant bleibt, die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies sich aber ändern. Andersson et al. haben diese Änderungen in den Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt, wodurch Änderungen in den $\log K'_n$ -Werten als eine erhöhte Komplexbildung fehlinterpretiert werden können.

Die anhand der SIT-Regression ermittelten $\Delta\varepsilon_n$ -Werte sind ebenfalls in Tab. 4.2 zusammengefasst. Sie zeigen nur eine leichte Abnahme mit steigender Temperatur, was an einer geringen Temperaturabhängigkeit der einzelnen $\varepsilon(i,k)$ -Werte liegen könnte. Allerdings es auch möglich, dass dieser Effekt auch durch gegenläufige Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Ioneninteraktionskoeffizienten verursacht wird.

Um thermodynamische Daten aus der Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten ableiten zu können, müssen diese mit einem geeigneten Ansatz modelliert werden. Die einfachste Gleichung hierfür stellt die integrierte Van't Hoff-Gleichung dar (Gl. 2.40, siehe Kap. 2.5.4). Die Anpassung der $\log K_n^0(T)$ -Werte, welche gegen die reziproke Temperatur aufgetragen sind, mit dieser Gleichung ist in Abb. 4.7 gegeben.

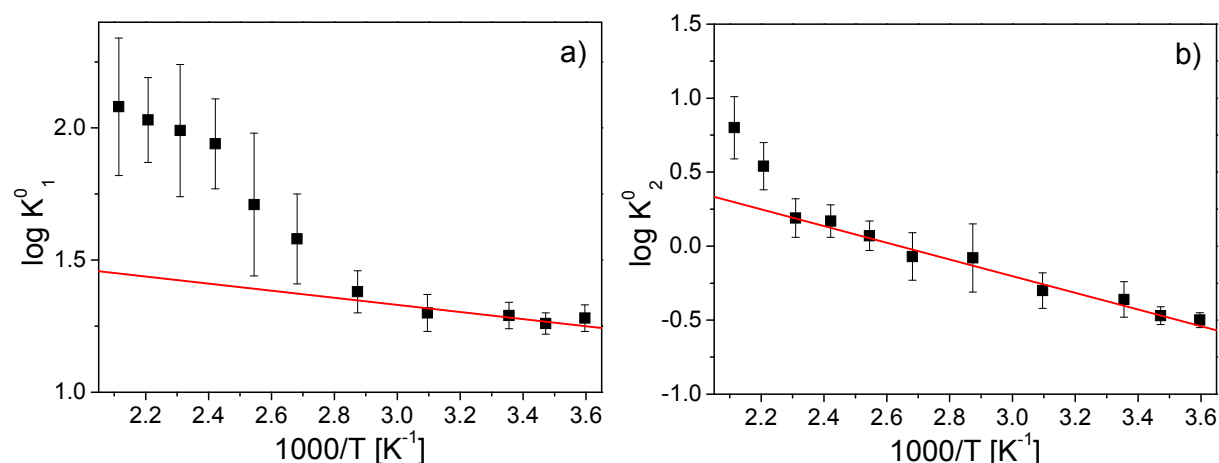


Abb. 4.7 Anpassung der Stabilitätskonstanten $\log K_n^0(\text{Cm}(\text{NO}_3)_{n-1})$ gegen die reziproke Temperatur mittels der integrierten Van't Hoff-Gleichung. **a)** $n = 1$, **b)** $n = 2$

Die so erhaltene lineare Anpassung der $\log K_n^0(T)$ -Daten beschreibt ihre Temperaturabhängigkeit hinreichend gut im Temperaturbereich von $1000/T = 3.6$ bis 2.9 K^{-1} . Bei höheren Temperaturen zeigen die Daten jedoch eine deutliche

4. Ergebnisse und Diskussion

Abweichung von der Linearität. Die Ergebnisse für die $\log K^0_2$ -Daten folgen Gl. 2.40 bis $1000/T = 2.3 \text{ K}^{-1}$, weichen dann aber ebenfalls von der linearen Anpassung ab. Eine Anpassung der Daten über den gesamten Temperaturbereich erfordert einen erweiterten Ansatz, der zusätzlich die Wärmekapazität der Komplexbildungsreaktion $\Delta_r C^0_{p,m}$ berücksichtigt (Gl. 2.44, siehe Kap. 2.5.4).

$$\log K^0_n(T) = \log K^0_n(T_0) + \frac{\Delta_r H^0(T_0)}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_r C^0_{p,m}}{R \ln 10} \left(\frac{T_0}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_0} \right) \quad (2.44)$$

Die Temperaturabhängigkeit der schrittweisen Stabilitätskonstanten $\log K^0_n$ ($n = 1, 2$) kann mit Gl. 2.44 adäquat über den gesamten Temperaturbereich beschrieben werden. Die entsprechenden Anpassungen sind in Abb. 4.8 dargestellt.

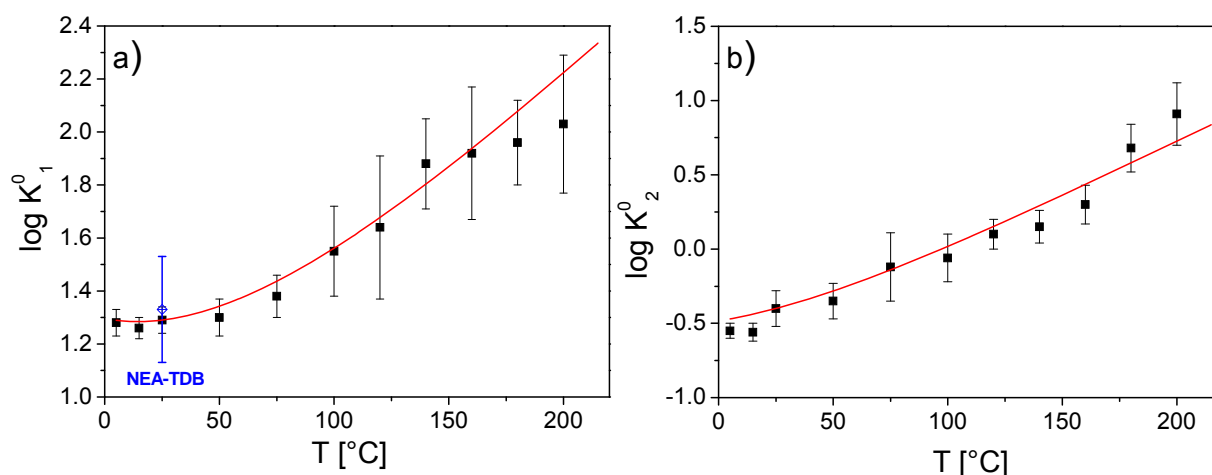


Abb. 4.8 Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten $\log K^0_n$ ($\text{Cm}(\text{NO}_3)_n^{3-n}$) im Temperaturbereich von $T = 5 - 200^\circ\text{C}$ mittels Gl. 2.44. **a)** $n = 1$, **b)** $n = 2$

Die aus der Anpassung mittels Gl. 2.44 errechneten thermodynamischen Daten sind in Tab. 4.3 zusammengefasst.

Tab. 4.3 Thermodynamische Daten für die schrittweise Komplexbildung von $\text{Cm}(\text{III})$ mit NO_3^-

	$\text{Cm}^{3+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{NO}_3)^{2+}$	$\text{Cm}(\text{NO}_3)^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$
$\Delta_r G^0_{m, 25^\circ\text{C}} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-7.3 ± 0.3	2.3 ± 0.6
$\Delta_r H^0_m (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	1.8 ± 1.0	9.0 ± 2.0
$\Delta_r S^0_m (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	30.5 ± 3.5	22.5 ± 7.0
$\Delta_r C^0_{p,m} (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	170 ± 20	80 ± 30

Die Daten zeigen eine endotherme Energiebilanz und eine Zunahme der Entropie während der Reaktion, welche die Triebkraft der Komplexbildungsreaktion ist. Dies bestätigt, dass es sich bei den $\text{Cm}(\text{NO}_3)_n^{3-n}$ -Komplexen um Innersphere-Komplexe handelt. Bei Outersphere-Komplexbildung wird die innere Hydratationshülle kaum gestört. Dadurch wird wenig Energie zur Abspaltung eines H_2O -Moleküls der ersten Koordinationssphäre benötigt und es kommt nur zu kleinen Änderungen der Entropie. Dies hat im Allgemeinen negative Reaktionsenthalpien und -entropien zur Folge [CHO65]. Eine Inner-Sphere-Komplexbildung hingegen geht mit einer höheren Desolvatisierungsenergie und einer größeren Störung der Unordnung einher, was sich in positiven Enthalpie- und Entropiewerten widerspiegelt. Anhand Tab 4.3 und der in der NEA-TDB angegebenen Standardbildungsenthalpien, -entropien und freie Bildungsenthalpien von Am^{3+} und NO_3^- [GUI03], können die entsprechenden Werte für die Komplexe CmNO_3^{2+} und $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ errechnet werden. Die so ermittelten Werte sind in Tab. 4.4 gegeben.

Tab. 4.4 Thermodynamische Daten der Spezies NO_3^- , Am^{3+} , CmNO_3^{2+} und $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$

	NO_3^-	Am^{3+}	CmNO_3^{2+}	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$
$\Delta_f G_m^0, 25^\circ\text{C}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-110.8 \pm 0.4^{\text{a}}$	$-598.7 \pm 4.8^{\text{a}}$	$-716.8 \pm 12.2^{\text{b}}$	$-825.3 \pm 13.2^{\text{b}}$
$\Delta_f H_m^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-206.9 \pm 0.4^{\text{a}}$	$-616.7 \pm 1.5^{\text{a}}$	$-821.8 \pm 2.9^{\text{b}}$	$-1019.7 \pm 5.9^{\text{b}}$
S_m^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$146.7 \pm 0.4^{\text{a}}$	$-201.0 \pm 0.2^{\text{a}}$	$-23.8 \pm 3.3^{\text{b}}$	$145.5 \pm 9.9^{\text{b}}$

a) Daten aus [GUI03]; b) hier berechnet

Der hier ermittelte Wert von $\Delta_f G_m^0, 25^\circ\text{C}$ für den Komplex CmNO_3^{2+} ist in hervorragender Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert für den analogen $\text{Am}(\text{III})$ -Komplex in der NEA-TDB [GUI03]. Literaturdaten für den Komplex $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ sind nicht verfügbar.

4.1.4 Fluoreszenzlebensdauern

Die zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität von $\text{Cm}(\text{III})$ in 1.01 m NaNO_3 -Lösung ist in Abb. 4.9a im Temperaturbereich von 25 bis 200°C dargestellt. Die Intensität zeigt eine monoexponentielle Abnahme, was auf einen schnellen Austausch der Liganden im Vergleich zur Relaxationszeit des angeregten $\text{Cm}(\text{III})$ -Ions schließen lässt. Dadurch werden gemittelte Relaxationsraten entsprechend der Speziation erhalten, was zu einer gemittelten Fluoreszenzlebensdauer führt. Die

Fluoreszenzlebensdauern zeigen mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme.

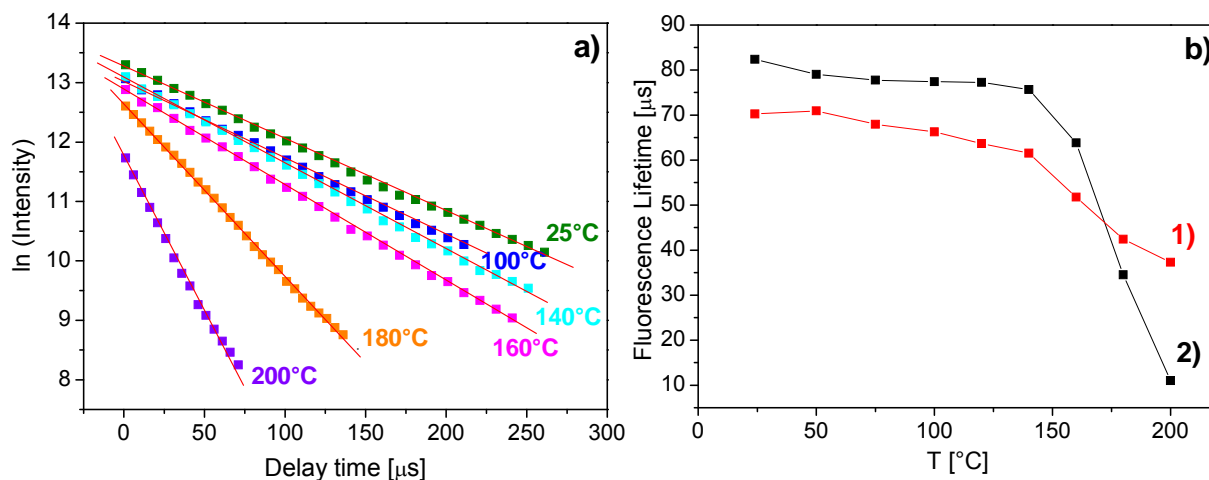


Abb. 4.9 a) Zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C bei $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 1.03 \text{ m}$; **b)** Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) in: **1)** 1.01 m NaClO_4 und **2)** 1.03 m NaNO_3

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) in 1.01 m NaClO_4 (Cm^{3+} -Aquoion) und 1.03 m NaNO_3 ist in Abb. 4.9b dargestellt. In 1.01 m NaClO_4 zeigt die Lebensdauer von Cm(III) bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 auf 200°C eine Abnahme von 70 ± 5 auf $37 \pm 5 \mu\text{s}$. Diese Abnahme steht in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [LIN05]. In Anwesenheit von Nitratliganden ist bis ca. 160°C ein ähnlicher Effekt zu erkennen. Bei höheren Temperaturen findet jedoch eine wesentlich stärkere Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer auf $20 \pm 5 \mu\text{s}$ statt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei sehr hohen Temperaturen ein Quenchmechanismus über das NO_3^- -Ion zum tragen kommt, was zur Folge hat, dass bei erhöhten Temperaturen die Lebensdauer des angeregten Cm(III)-Ions nicht linear mit der Zahl der koordinierten H_2O -Liganden zusammenhängt.

4.1.5 Struktur der Cm(III)-Nitrat-Komplexe

Eine Fragestellung bei den Untersuchungen der Komplexierung von Cm(III) mit Nitrat-Liganden ist, ob das NO_3^- -Ion mono- oder bidentat an das Cm(III) gebunden ist. Insbesondere im Falle der zweifach komplexierten Spezies wäre eine monodentate Bindung von zumindest einem der beiden NO_3^- -Liganden denkbar. Hinweise bezüglich dieser Fragestellung können die Fluoreszenzlebensdauern von

4. Ergebnisse und Diskussion

Cm(III) bei verschiedenen Nitratkonzentrationen und $T = 25^\circ\text{C}$ liefern, welche in Tab. 4.5 zusammengefasst sind.

Tab. 4.5 Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) (gemessene und berechnete) und Molfraktionen der Spezies bei $T = 25^\circ\text{C}$ und steigender $[\text{NO}_3^-]$ -Konzentration

$[\text{NO}_3^-]$	Cm^{3+}	CmNO_3^{2+}	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$	T_{gemessen}	$T_{\text{calc, monodentat}}$	$T_{\text{calc, bidentat}}$
0.10 m	0.70 ± 0.1	0.28 ± 0.1	0.01 ± 0.1	$74.7 \pm 5 \mu\text{s}$	$67.4 \pm 5 \mu\text{s}$	$70.3 \pm 5 \mu\text{s}$
0.51 m	0.52 ± 0.1	0.45 ± 0.1	0.02 ± 0.1	$76.6 \pm 5 \mu\text{s}$	$68.8 \pm 5 \mu\text{s}$	$73.6 \pm 5 \mu\text{s}$
1.03 m	0.46 ± 0.1	0.52 ± 0.1	0.03 ± 0.1	$81.6 \pm 5 \mu\text{s}$	$70.8 \pm 5 \mu\text{s}$	$76.5 \pm 5 \mu\text{s}$
2.14 m	0.37 ± 0.1	0.57 ± 0.1	0.08 ± 0.1	$82.4 \pm 5 \mu\text{s}$	$72.7 \pm 5 \mu\text{s}$	$80.2 \pm 5 \mu\text{s}$
3.33 m	0.30 ± 0.1	0.56 ± 0.1	0.15 ± 0.1	$82.5 \pm 5 \mu\text{s}$	$73.1 \pm 5 \mu\text{s}$	$82.5 \pm 5 \mu\text{s}$
4.61 m	0.30 ± 0.1	0.52 ± 0.1	0.17 ± 0.1	$81.1 \pm 5 \mu\text{s}$	$71.8 \pm 5 \mu\text{s}$	$81.4 \pm 5 \mu\text{s}$

Im Falle einer monodentaten Koordination würde die Komplexierung von Cm(III) mit NO_3^- zur Verdrängung von jeweils einem H_2O -Molekül aus der ersten Koordinationssphäre führen. Wird eine konstante Gesamtkoordinationszahl von Cm(III) von 9 angenommen, errechnen sich nach Gl. 2.30, die Fluoreszenzlebensdauern der in Lösung vorhandenen Spezies zu $\tau(\text{Cm}^{3+}) = 65.8 \mu\text{s}$, $\tau(\text{CmNO}_3^{2+})_{\text{mono}} = 73.2 \mu\text{s}$ und $\tau(\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+)_{\text{mono}} = 82.5 \mu\text{s}$. Im Falle einer bidentaten Bindung würde die Koordination von NO_3^- -Liganden zu der Verdrängung von jeweils zwei H_2O -Molekülen aus der ersten Koordinationssphäre des Cm(III)-Ions führen, und die entsprechenden Fluoreszenzlebensdauern der Cm(III)-Nitrat-Komplexe sollten $\tau(\text{CmNO}_3^{2+})_{\text{bi}} = 82.5 \mu\text{s}$ und $\tau(\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+)_{\text{bi}} = 110.5 \mu\text{s}$ betragen. Die Berechnung der gemittelten Fluoreszenzlebensdauern anhand der Lebensdauern und der Molfraktionen der einzelnen Spezies zeigt, dass die experimentell bestimmten Lebensdauern in deutlich besserer Übereinstimmung mit einem bidentaten als mit einem monodentaten Bindungsmodell stehen.

Die Frage nach der Art der Koordination des NO_3^- -Ions wurde ebenfalls mit EXAFS-Spektroskopie untersucht. Dabei sind Messungen an der Eu(III)- L_{III} -Kante bei zwei verschiedenen Nitratkonzentrationen ($[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ und 4.61 m ($I_{\text{m}} = [\text{NO}_3^-]_{\text{total}}$) und $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt worden. Eu(III) dient hierbei als inaktives Analogon für Cm(III). Die Eu(III)-Konzentration beider Proben liegt bei 10^{-3} m . Die Speziesverteilung der untersuchten Proben ist in Tab 4.6 gegeben.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.6 Molfraktionen der Komplexe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_n^{3-n}$ in wässriger Lösung bei $T = 25^\circ\text{C}$ und **a)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ und **b)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 4.61 \text{ m}$

	Eu^{3+}	EuNO_3^{2+}	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_2^+$
a)	0.43	0.56	< 0.02
b)	0.21	0.49	0.29

Da die EXAFS-Spektroskopie lediglich ein gemitteltetes Spektrum aller in Lösung vorhandenen Spezies erfassen kann, wurde $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ gewählt, da unter diesen Bedingungen der EuNO_3^{2+} -Komplex den größten relativen Anteil besitzt. Die Molfraktion des $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2^+$ -Komplexes ist bei $T = 25^\circ\text{C}$ nur gering, weshalb eine sehr hohe Nitratkonzentration ($[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 4.61 \text{ m}$) eingesetzt werden muss, um einen großen Anteil an zweifach komplexierter Spezies zu erreichen. Die k^2 -gewichteten $\text{Eu}(\text{III})\text{-L}_{\text{III}}$ EXAFS-Funktionen, ihre korrespondierenden Fourier-Transformationen und die zugehörigen theoretischen Fits sind in Abb. 4.10 gezeigt. Die daraus ermittelten Ergebnisse sind in Tab 4.7 zusammengefasst.

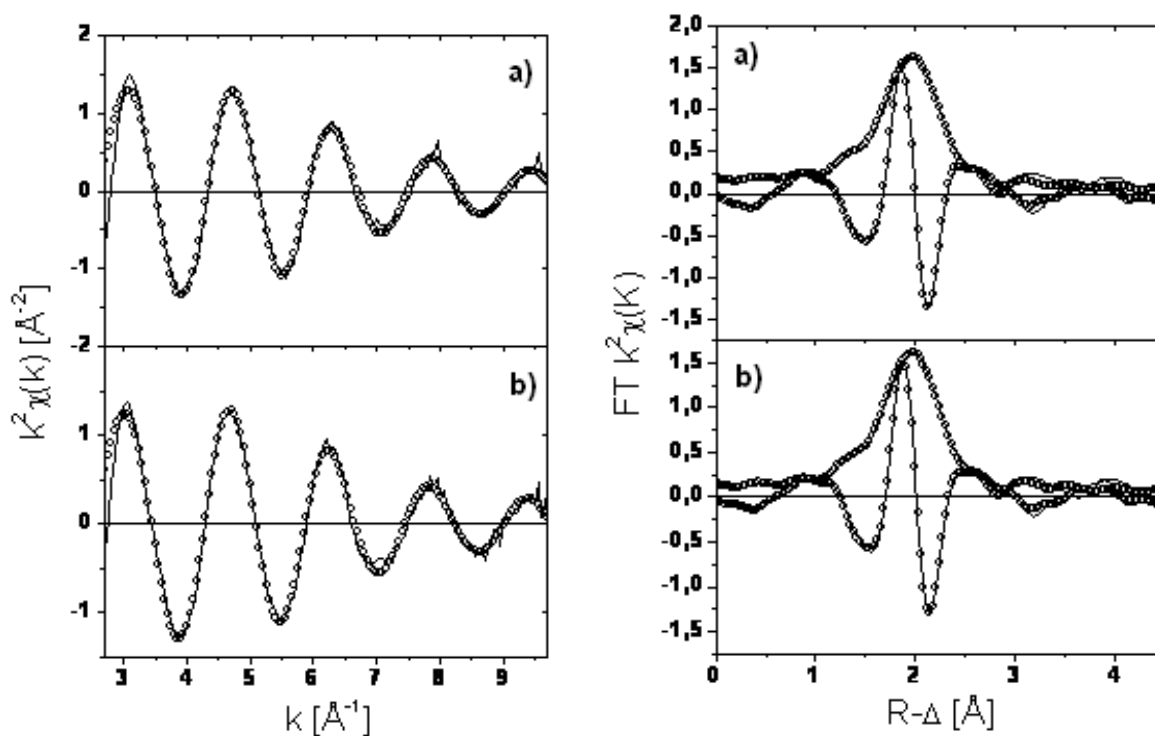


Abb. 4.10 Links: Eu-L_{III} -EXAFS Spektren, k^2 -gewichtet. Durchgezogenen Linie = Messdaten, Punkte = berechneter Fit. **Rechts:** Fouriertransformationen der Eu-L_{III} -EXAFS Spektren. Daten bei **a)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ und **b)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 4.61 \text{ m}$

Ein Vergleich der Spektren bei den zwei untersuchten Nitratkonzentrationen zeigt geringe Unterschiede. Der Hauptpeak der fouriertransformierten Spektren kann 9.4 ± 0.6 bzw. 9.3 ± 0.4 Sauerstoff-Atomen zugeordnet werden, welche sich in einem

4. Ergebnisse und Diskussion

mittleren Abstand von $2.43 \pm 0.01 \text{ \AA}$ bzw. $2.44 \pm 0.01 \text{ \AA}$ von dem kationischen Zentrum befinden. Dies zeigt, dass die Gesamtkoordinationszahl des Eu(III)-Ions (~ 9) konstant bleibt. Desweiteren entsprechen die Abstände sehr gut den in der Literatur beschriebenen Bindungslängen von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden zu H_2O -Liganden in der ersten Koordinationssphäre [ALL00, DEN06].

Tab. 4.7 Anzahl und Abstand der O und N Atome in der ersten und zweiten Koordinationssphäre von Eu(III) bei $T = 25^\circ\text{C}$ und **a)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ und **b)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 4.61 \text{ m}$

	Schale	Abstand [\AA]	n	σ^2 [\AA^2]
a)	O	2.43 ± 0.01	9.4 ± 0.6	0.008 ± 0.001
	N	3.06 ± 0.04	1.3 ± 0.5	0.005 ± 0.003
b)	O	2.44 ± 0.01	9.3 ± 0.4	0.008 ± 0.001
	N	3.08 ± 0.02	1.5 ± 0.4	0.005 ± 0.003

Der Peak der Stickstoff-Atome in den fouriertransformierten Spektren ist nicht separat aufgelöst und zeichnet sich als Schulter des Sauerstoff-Hauptpeaks ab. Die Stickstoff-Atome befinden sich ca. 0.5 \AA weiter von dem Eu(III)-Zentrum entfernt (3.06 ± 0.04 bzw. $3.08 \pm 0.02 \text{ \AA}$). Ihre Anzahl zeigt einen leichten Anstieg von 1.3 ± 0.5 auf 1.5 ± 0.4 , welcher sich jedoch im angegebenen Fehlerbereich befindet und nicht überinterpretiert werden sollte. Einen Hinweis auf die Koordinationsmoden des NO_3^- -Ions liefert der Debye-Waller-Faktor (σ^2). Dieser stellt die Standardabweichung der gemittelten Abstände dar. Im Falle einer monodentaten Bindung ist das N-Atom beweglicher als im Falle einer bidentaten Bindung, bei der das N-Atom über zwei O-Atome am Metallion fixiert ist. Dies würde zu größeren Debye-Waller-Faktoren führen. Da der hier ermittelte Debye-Waller-Faktor relativ gering ist und keine Änderung mit steigendem Anteil der zweifach koordinierten Spezies aufweist, deutet dies auf eine bidentate Bindung der beiden Nitratliganden hin.

4.2 Komplexierung von Cm(III) mit F⁻ bei T = 20 bis 90°C

Die Komplexierung von Cm(III) mit F⁻ ist anhand zweier unabhängiger Messreihen untersucht worden. Die erste Messreihe erfolgte bei steigender Fluoridkonzentration und konstanter Ionenstärke. Die zweite Messreihe wurde hingegen bei einer konstanten Fluoridkonzentration und unterschiedlichen Ionenstärken durchgeführt. Die Gesamtkonzentration an H⁺-Ionen in jeder Probe entspricht $[H^+]_{\text{total}} = 7.04 \times 10^{-4}$ m (eingestellt mit HClO₄). Eine detaillierte Zusammenstellung der Proben ist in Kap. 3.1.2 gegeben.

4.2.1 Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei $[F^-]_{\text{total}} = 2.5 \times 10^{-3}$ m ($I_m = 0.1$ m) sind im Temperaturbereich von T = 25 bis 120°C in Abb. 4.11a dargestellt. Die Messung dieser Spektren erfolgte in der Hochtemperaturzelle (siehe Kap. 3.2.1). Auffällig ist eine sehr starke Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur. So ist bei 100°C lediglich ~9% der ursprünglichen Intensität vorhanden und bei 120°C ist keine Fluoreszenzbande mehr zu erkennen.

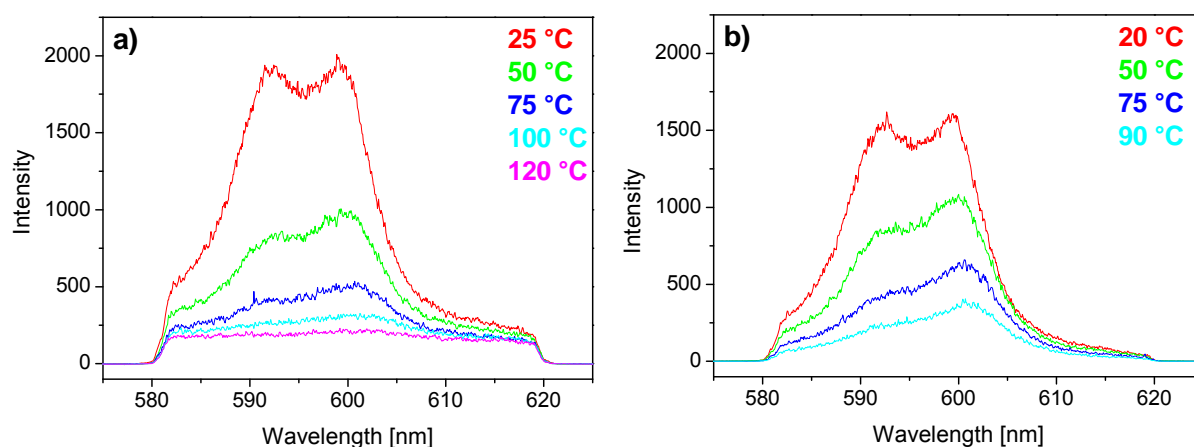


Abb. 4.11 Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei verschiedenen Temperaturen und $[F^-]_{\text{total}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ m, $I_m = 0.1$ m und $[H^+]_{\text{total}} = 7.04 \cdot 10^{-4}$ m. **a)** Messung in der Hochtemperaturzelle, **b)** Messung in einer Quarz-Küvette

Ein Vergleich der Fluoreszenzspektren einer Probe gleicher Zusammensetzung, welche in einer Quarzküvette aufgenommen wurden, zeigt eine deutlich geringere temperaturabhängige Abnahme der Fluoreszenzintensität (Abb. 4.11b). Ein möglicher Grund für die stärkere Abnahme der Fluoreszenzintensität der Spektren in der Hochtemperaturzelle könnte an einer erhöhten Sorption der Cm(III)-Ionen an den

4. Ergebnisse und Diskussion

Zellwänden liegen [KOS01]. Die Wandsorption wird durch den, im Vergleich zu dem Nitratsystem, hohen pH-Wert in Lösung von $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} \approx 3.5$ begünstigt. Unter diesen Bedingungen sind die Wände der Hochtemperaturzelle nicht mit genügend Protonen gesättigt, wodurch den Cm(III)-Ionen mehr freie Sorptionsplätze zu Verfügung stehen als dies bei niedrigeren pH-Werten ($\text{pH} = 1$) der Fall ist.

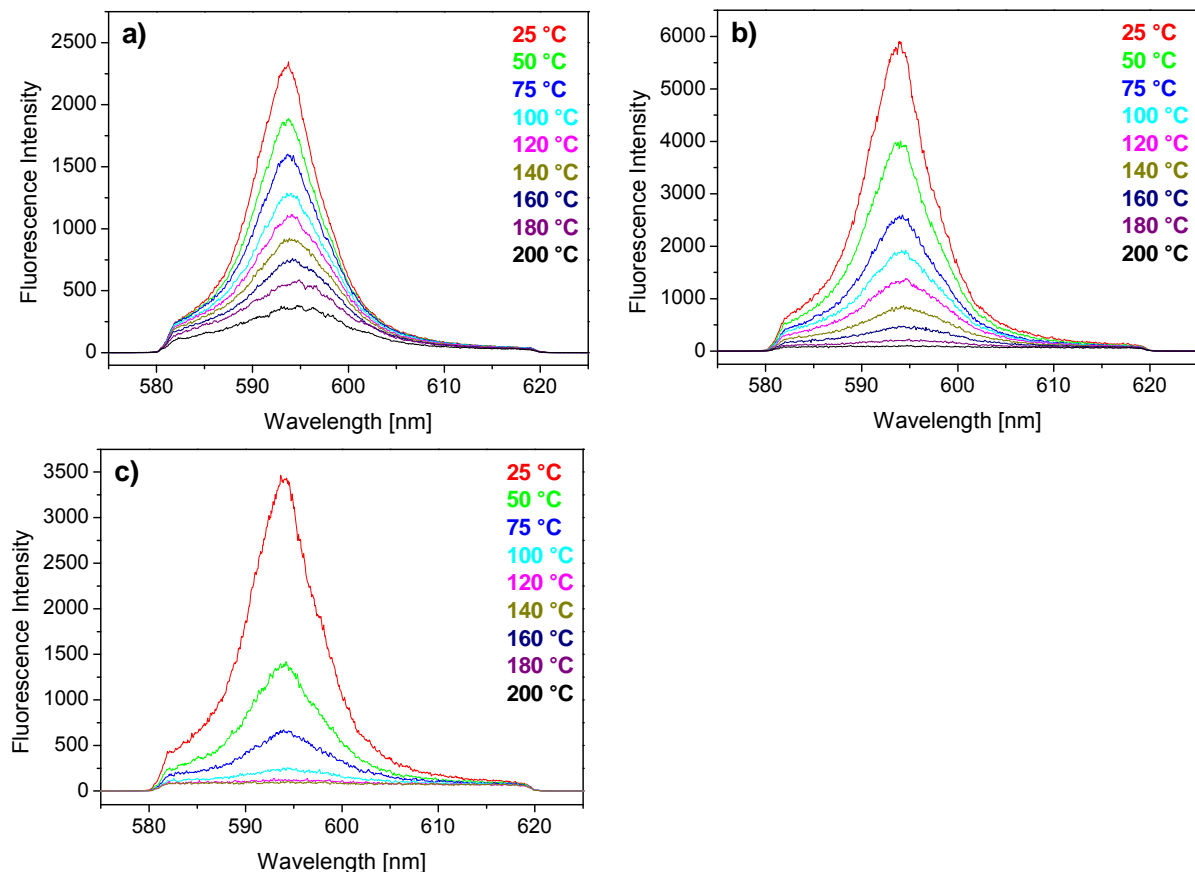


Abb. 4.12 Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren von Cm(III) in 0.1 m NaClO₄, aufgenommen in der Hochtemperaturzelle bei verschiedenen pH-Werten. **a)** $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 1.0$, **b)** $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 3.15$, **c)** $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 3.88$

Zudem werden die Zellwände mit steigender Temperatur zunehmend deprotoniert, was die Zahl der freien Sorptionsplätze weiter erhöht [KOS01]. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden temperaturabhängige Fluoreszenzspektren von Cm(III) in 0.1 m NaClO₄ bei verschiedenen pH-Werten in der Hochtemperaturzelle aufgenommen (Abb. 4.12). Bei einem niedrigen pH-Wert von $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 1.0$ tritt bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 auf 200 °C eine Abnahme der Fluoreszenzintensität um ca. 75% auf. Das Fluoreszenzspektrum weist jedoch auch bei 200 °C eine deutlich ausgeprägte Fluoreszenzbande auf. Mit steigendem $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ -Wert nimmt der temperaturabhängige Intensitätsverlust weiter zu. So ist bei $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 3.15$ und $T \sim$

4. Ergebnisse und Diskussion

170°C die Intensität der Fluoreszenzbande sehr gering. Bei $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 3.88$ ist die Fluoreszenzbande von Cm(III) bereits ab $T = 120^\circ\text{C}$ verschwunden. Dies zeigt, dass TRLFS-Messungen in der Hochtemperaturzelle bei hohen Temperaturen nur bei niedrigen pH-Werten durchgeführt werden können. Aufgrund des hohen $\text{pK}_{\text{s},25^\circ\text{C}}$ -Wertes von HF_{aq} , führen im Falle Cm(III)-F⁻-Systems niedrige pH-Werte zu einer verstärkten Protonierung des F⁻-Ions und zur Bildung nicht unerheblicher Mengen an Fluorwasserstoffsäure. Somit wurden die Untersuchungen der Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid bei $\text{pH} \sim 3.5$ in einer Quarzküvette im Temperaturbereich von 20 bis 90°C durchgeführt.

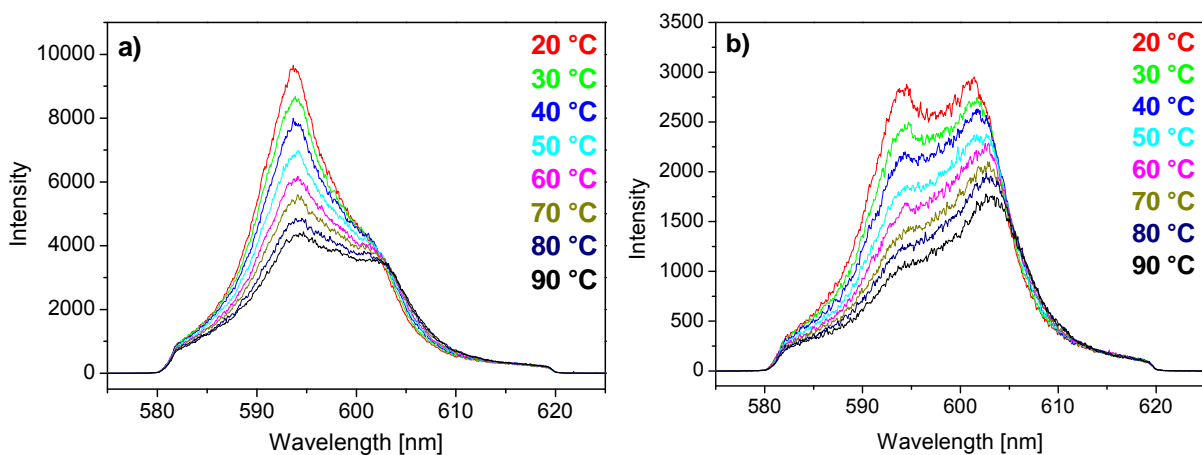


Abb. 4.13 Fluoreszenzspektren von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 20 - 90^\circ\text{C}$ und **a)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $I_{\text{m}} = 0.1 \text{ m}$ und **b)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $I_{\text{m}} = 0.1 \text{ m}$

Die Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 0.7 \times 10^{-3} \text{ m}$ und $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ und konstanter Ionenstärke von $I_{\text{m}} = 0.1$ sind in Abb. 4.13 im Temperaturbereich von 20 bis 90°C dargestellt. Wie bereits beschrieben, zeigt die Intensität der Fluoreszenz von Cm(III) eine Abnahme mit steigender Temperatur. Mögliche Gründe für diese allgemeine temperaturabhängige Abnahme der Emissionsintensität wurden bereits in Kap. 4.1.1. beschrieben. Um eine Vergleichbarkeit und bessere Auswertung der Spektren zu ermöglichen, wurden diese auf gleichen Flächeninhalt normiert. Eine Auswahl an normierten Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei verschiedenen $[\text{F}^-]_{\text{total}}$ und $I_{\text{m}} = 0.1$ ist in Abb. 4.14 gegeben. Bei $T = 20^\circ\text{C}$ zeigen die Fluoreszenzspektren zwei Emissionsbanden bei 593.8 und 601.3 nm, deren Verhältnis zueinander sich mit steigender Fluoridkonzentration zu Gunsten der Letzteren hin verschiebt. Diese Banden werden dem Cm³⁺-Aquoion und einem CmF²⁺-Komplex zugeordnet [AAS99].

4. Ergebnisse und Diskussion

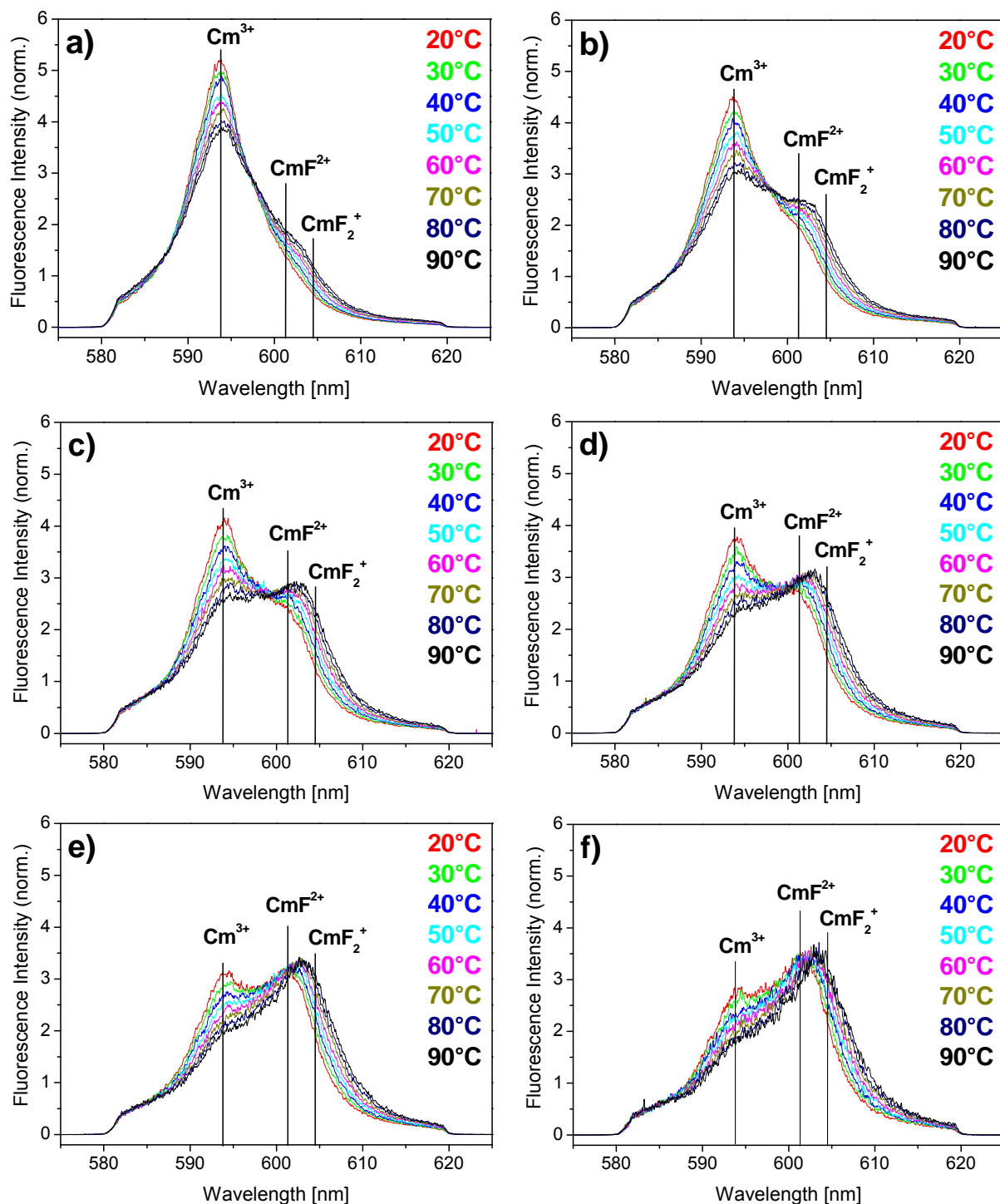


Abb. 4.14 Normierte Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 20$ bis 90°C bei $I_m = 0.1$ m und **a)** $[F^-]_{\text{total}} = 0.3 \cdot 10^{-3}$ m, **b)** $[F^-]_{\text{total}} = 0.7 \cdot 10^{-3}$ m, **c)** $[F^-]_{\text{total}} = 1.1 \cdot 10^{-3}$ m, **d)** $[F^-]_{\text{total}} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ m **e)** $[F^-]_{\text{total}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ m, **f)** $[F^-]_{\text{total}} = 3.4 \cdot 10^{-3}$ m

Eine Erhöhung der Temperatur resultiert bei niedrigen F^- -Konzentrationen ebenfalls in einem Anstieg der Bande des CmF^{2+} -Komplexes und einer gleichzeitigen Abnahme der Bande des Cm^{3+} -Aquoions. Bei höheren Konzentrationen an Fluorid und erhöhten Temperaturen ist die Bande des Cm^{3+} -Aquoions (593.8 nm) lediglich

als leichte Schulter auf der kurzwelligen Seite des Spektrums zu erkennen, und das Fluoreszenzspektrum wird durch eine breite Bande im Bereich von 601 bis 605 nm dominiert. Diese weist zusätzlich eine temperaturabhängige, bathochrome Verschiebung auf. Dies resultiert aus dem Anstieg einer Bande bei ca. 604.5 nm, welche einem CmF_2^+ -Komplex zugeordnet wird [AAS99]. Die Bildung einer „Hot Band“ im Bereich von 585 nm erfolgt im untersuchten Temperaturbereich nur in sehr geringem Ausmaß. Die Veränderung der Fluoreszenzspektren mit steigender Temperatur lässt auf einen Anstieg der Molfraktionen der komplexierten Spezies schließen.

4.2.2 Peakentfaltung und Speziation

Eine quantitative Beschreibung der Verteilung der Molfraktionen der einzelnen Spezies erfolgt durch Peakentfaltung der Fluoreszenzspektren. Wie beim Cm(III) -Nitrat-System müssen auch hier die Fluoreszenzintensitätsfaktoren der einzelnen Spezies berücksichtigt werden. Ein Vergleich der Gesamtintensität der Fluoreszenz zeigt keine Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration an Fluorid. Somit sind die Fluoreszenzintensitätsfaktoren der einzelnen Spezies gleich und die Molfraktion einer Spezies entspricht direkt der relativen Intensität der entsprechenden Emissionsbande (vergl. Kap. 4.1.2).

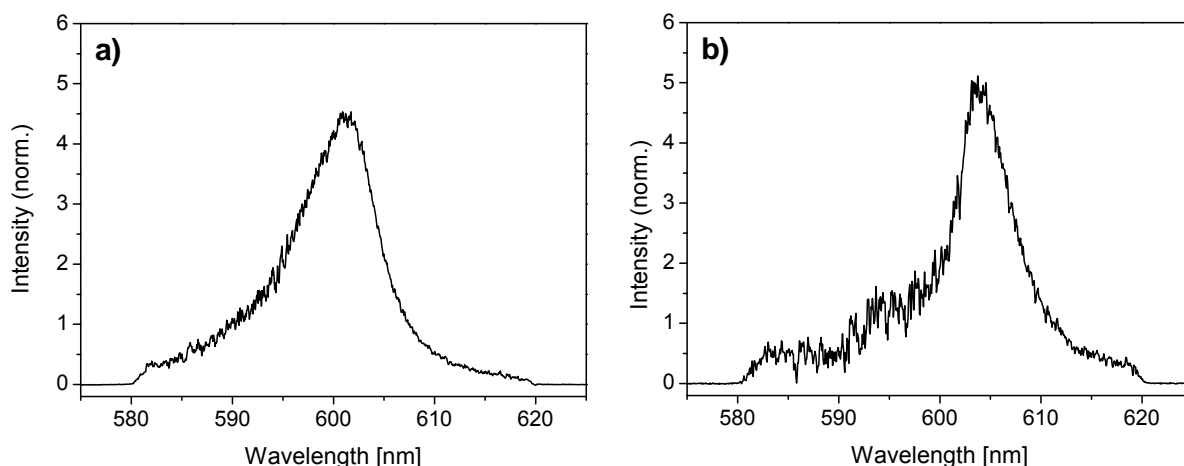


Abb. 4.15 Fluoreszenzspektren der Komplexe **a)** CmF_2^+ (20°C) und **b)** $\text{Cm}(\text{F})_2^+$ (90°C)

Für die Peakentfaltung der Fluoreszenzspektren bei allen Temperaturen ist das Reinspektrum von CmF^{2+} bei 25°C und das Reinspektrum von CmF_2^+ bei 90°C verwendet worden. Dieser Ansatz ist legitim, da im Temperaturbereich von $T = 20$ bis 90°C die asymmetrische Verbreiterung der Emissionsspektren nur schwach

4. Ergebnisse und Diskussion

ausgeprägt ist. Die für die Peakentfaltung verwendeten Reinspektren der individuellen Spezies sind in Abb. 4.15 dargestellt.

Zwei exemplarische Peakentfaltungen des Fluoreszenzspektrums von Cm(III) bei $[F^-]_{\text{total}} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ m}$ ($I_m = 0.$) bei $T = 20$ und 90°C sind in Abb. 4.16 dargestellt. Die Abbildung zeigt die individuellen Spektren des Cm^{3+} -Aquoions, des CmF^{2+} - und des CmF_2^+ -Komplexes in relativen Verhältnissen zueinander. Die Residue, welche sich aus der Differenz der Summe dieser Einzelkomponenten und dem gemessenen Fluoreszenzspektrum ergibt, weist bei allen Temperaturen keine zusätzliche Bande auf, was bedeutet, dass keine weitere Spezies in Lösung vorhanden ist.

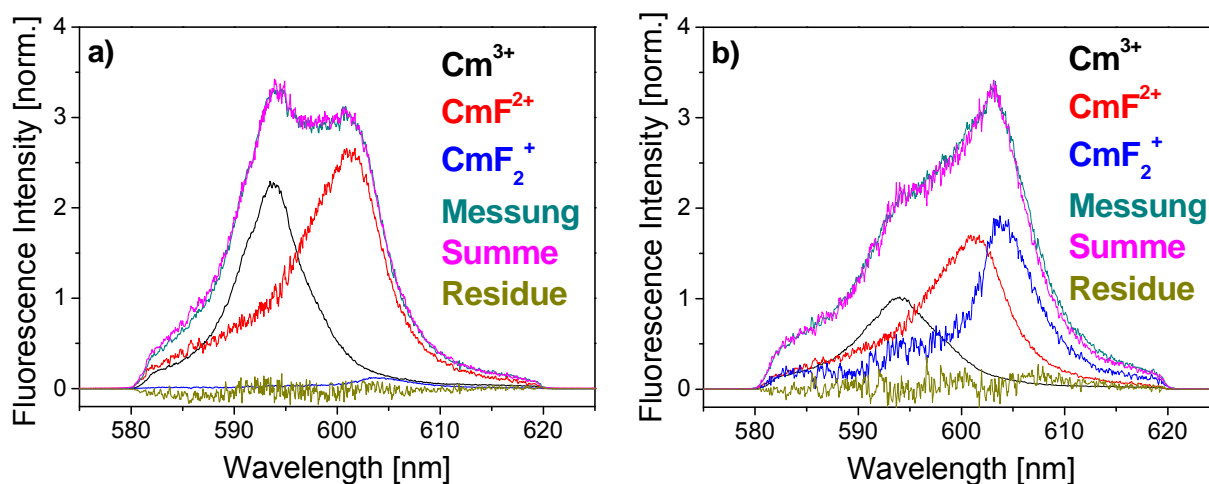


Abb. 4.16 Peakentfaltung der Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei $[F^-]_{\text{total}} = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ und $I_m = 0.1$. **a)** $T = 20^\circ\text{C}$ und **b)** $T = 90^\circ\text{C}$

Die so ermittelte Speziation ist als Funktion von $[F^-]_{\text{total}}$ bei $I_m = 0.1$ in Abb. 4.17 bei vier verschiedenen Temperaturen ($T = 20, 40, 70$ und 90°C) dargestellt. Eine detaillierte Angabe der Spezieszusammensetzung bei allen untersuchten Fluoridkonzentrationen, Ionenstärken und Temperaturen ist im Anhang gegeben. Bei 20°C wird die Spezieszusammensetzung in Lösung von dem Cm^{3+} -Aquoion und dem CmF^{2+} -Komplex bestimmt. Der CmF_2^+ -Komplex ist bei geringen Fluoridkonzentrationen kaum vorhanden und bildet sich auch bei höheren Fluoridkonzentrationen nur in geringen Mengen ($< 10\%$). Bei Fluoridkonzentrationen bis ca. $1.25 \times 10^{-3} \text{ m}$ ist das Cm^{3+} -Aquoion der dominierende Komplex. Bei $[F^-]_{\text{total}} > 1.25 \times 10^{-3} \text{ m}$ bildet sich hingegen bevorzugt der CmF^{2+} -Komplex und die Molfraktion des Cm^{3+} -Aquoions nimmt sukzessive ab.

4. Ergebnisse und Diskussion

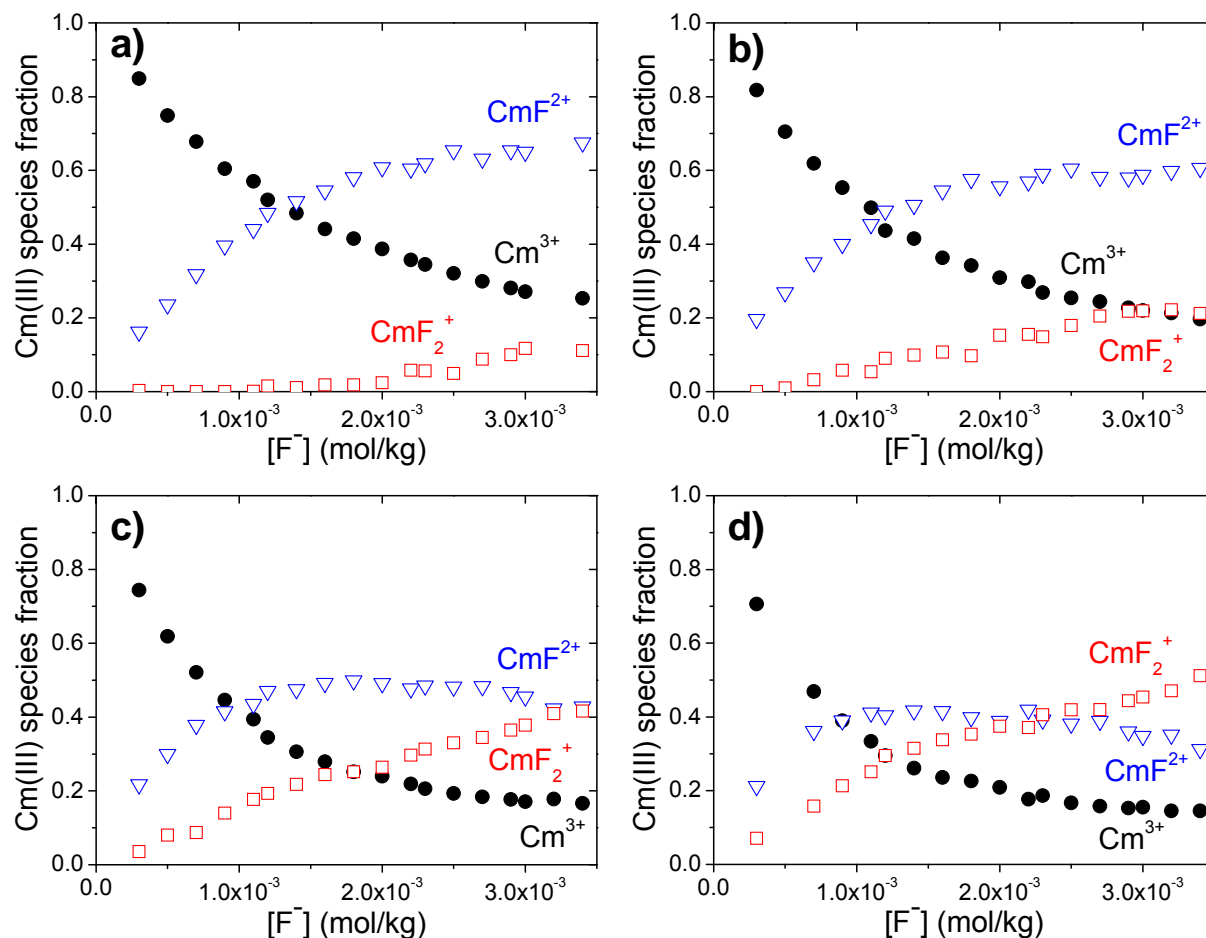
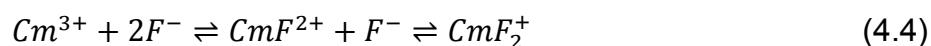


Abb. 4.17 Experimentell bestimmte Molfraktionen der Cm^{3+} -, CmF^{2+} - und CmF_2^+ -Spezies in Lösung bei $I_m = 0.1$ und **a)** $T = 20^\circ\text{C}$, **b)** $T = 40^\circ\text{C}$, **c)** $T = 70^\circ\text{C}$ und **d)** $T = 90^\circ\text{C}$.

Bei erhöhten Temperaturen erfolgt bereits bei geringeren Konzentrationen an Fluorid eine Abnahme des Anteils des Cm^{3+} -Aquoions und eine verstärkte Bildung des CmF_2^+ -Komplexes. Der Anteil des CmF^{2+} -Komplex nimmt bei geringen Fluoridkonzentrationen zunächst zu, zeigt jedoch bei den höchsten untersuchten Temperaturen wieder eine Abnahme mit steigender Fluoridkonzentration. Bei $T = 90^\circ\text{C}$ und $[\text{F}^-]_{\text{total}} > 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ stellt der CmF_2^+ -Komplex die dominierende Spezies in Lösung dar. Diese Ergebnisse zeigen, dass das chemische Gleichgewicht der Komplexbildungsreaktion



mit steigender Fluorid-Konzentration und/oder steigender Temperatur auf die rechte Seite verschoben wird.

4.2.3 Stabilitätskonstanten und Modellierung

Eine Berechnung der temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten erfordert die Kenntnis der freien Fluoridkonzentration in Lösung als Funktion der Temperatur. Diese wird durch die Protonierung des Fluoridions gemäß Reaktion 4.5 bestimmt.



Die thermodynamische Stabilitätskonstante hierfür ist definiert nach Gl. 4.6

$$K_{HF}^0 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{F^-}}{a_{HF}} = \frac{[H^+]_{eq} \cdot [F^-]_{eq}}{[HF]_{eq}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{F^-}}{\gamma_{HF}} \quad (4.6)$$

Dabei sind $[F^-]_{eq}$, $[H^+]_{eq}$ und $[HF]_{eq}$ die molalen Konzentrationen der jeweiligen Spezies, a_i ist die Aktivität von Spezies i und γ_i der entsprechende Aktivitätskoeffizient. Die $K_{HF}^0(T)$ -Werte sind in der Literatur verfügbar [ELL63]. Die Berechnung der freien Fluoridkonzentration in eine fluoridhaltigen Lösung mit einer definierten Ionenstärke erfordert die Kenntnis der konditionellen Stabilitätskonstanten $K'_{HF}(T)$. Diese errechnen sich nach Gl. 4.7.

$$K'_{HF} = K_{HF}^0 \cdot \frac{\gamma_{HF}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{F^-}} = \frac{[H^+]_{eq} \cdot [F^-]_{eq}}{[HF]_{eq}} \quad (4.7)$$

Die hierfür erforderlichen temperaturabhängigen Aktivitätskoeffizienten γ_i sind in der Literatur lediglich für $T = 25^\circ\text{C}$ verfügbar. Sie können jedoch mittels der SIT als Funktion der Ionenstärke und der Temperatur berechnet werden (siehe Kap. 2.5.2 f). Hierbei müssen nur die Aktivitätskoeffizienten von H^+ und F^- berücksichtigt werden, da γ_{HF} nach der SIT gleich eins ist [GUI03]. Die dafür benötigten Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon(i,k)$ in NaClO_4 -haltiger Lösung sind jedoch nur für $T = 25^\circ\text{C}$ in der Literatur verfügbar [GUI03]. Ein Einsatz der SIT im Temperaturbereich von 20 bis 90°C mit $\varepsilon(i,k)$ -Werten bei 25°C ist möglich, erfordert jedoch eine Abschätzung des dadurch verursachten Fehlers. Diese Abschätzung kann anhand von Literaturdaten für $\varepsilon(i,k)(T)$ von einer Reihe von mono-, di- und trivalenten Kationen in chloridhaltiger Lösung durchgeführt werden [YON06]. Hierbei werden die Aktivitätskoeffizienten von H^+ und F^- in einer 0.1 m NaCl-Lösung im Temperaturbereich von 20 bis 90°C mittels der SIT mit zwei unterschiedlichen Ansätzen berechnet: Zum einen mit temperaturunabhängigen $\varepsilon(i,k)_{25^\circ\text{C}}$ -Werten aus der NEA-TDB ($\varepsilon(H^+, Cl^-)_{25^\circ\text{C}} = 0.12 \pm 0.01$, $\varepsilon(F^-, Na^+)_{25^\circ\text{C}} = 0.02 \pm 0.02$) [GUI03], zum anderen mit temperaturabhängigen $\varepsilon(i,k)(T)$ -Werten aus [YON06]. Der $\varepsilon(H^+, Cl^-)(T)$ -

4. Ergebnisse und Diskussion

Wert ist direkt gegeben. Der $\varepsilon(\text{F}^-, \text{Na}^+)(T)$ -Wert ist nicht verfügbar, jedoch kann hierfür in guter Näherung der $\varepsilon(\text{Cl}^-, \text{Na}^+)(T)$ -Wert verwendet werden. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da die Ioneninteraktionskoeffizienten in erster Linie von der Ladung der jeweiligen Ionen abhängen. Die so errechneten temperaturabhängigen γ_i -Werte sind in Abb. 4.18 gegeben.

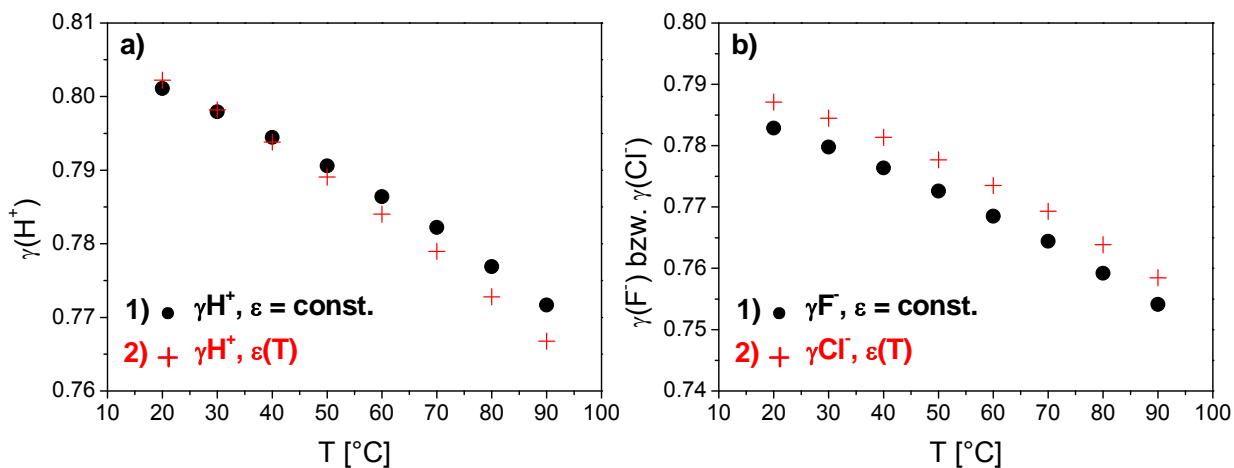


Abb. 4.18 Aktivitätskoeffizienten von a) H^+ und b) F^- bzw. Cl^- in 0.1 m NaCl im Temperaturbereich von $T = 20 - 90^\circ\text{C}$, berechnet anhand der SIT mit 1) $\varepsilon(i,k) = \text{const}$ und 2) $\varepsilon(i,k)(T)$

Ein Vergleich der so errechneten Aktivitätskoeffizienten von H^+ zeigt nur einen geringen Unterschied mit steigender Temperatur. Der Aktivitätskoeffizient von Cl^- liegt systematisch um ca. 0.02 höher als der entsprechende Wert für F^- , die Temperaturabhängigkeit der beiden Werte ist jedoch annähernd identisch. Dies zeigt, dass der Fehler, welcher durch den Einsatz der SIT im Temperaturbereich von 20 bis 90°C mit temperaturunabhängigen $\varepsilon(i,k)_{25^\circ\text{C}}$ -Werten gemacht wird, vernachlässigt werden kann.

Die konditionellen $\log K'_{\text{HF}}(T)$ -Werte wurden somit als Funktion der Temperatur mittels der SIT mit temperaturunabhängigen $\varepsilon(i,k)_{25^\circ\text{C}}$ -Werten und unter Verwendung der $\log K^0_{\text{HF}}(T)$ -Daten aus [ELL63] bei allen untersuchten Ionenstärken berechnet. Die verwendeten $\log K^0_{\text{HF}}(T)$ -Werte aus [ELL63], sowie eine exemplarische Zusammenstellung von $\gamma_{\text{H}^+}(T)$, $\gamma_{\text{F}^-}(T)$ und $\log K'_{\text{HF}}(T)$ (errechnet für eine Lösung mit $I_m = 0.1$ (NaClO_4)) sind in Tab 4.8 gegeben.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.8 Temperaturabhängige Werte für $\log K_{HF}^0$ aus [ELL63], für $\log K'_{HF}$ bei $T = 25 - 55^\circ\text{C}$ [WAL70], sowie γ_{H^+} , γ_{F^-} und $\log K'_{HF}$ (berechnet für Lösungen mit $I_m = 0.1$ und 1.0 (NaClO_4))

T [°C]	$\log K_{HF}^0$ ^{a)}	γ_{H^+}	γ_{F^-}	$\log K'_{HF}$ ^{b)}	$\log K'_{HF}$ ^{c)}	$\log K'_{HF}$ ^{d)}
20	-3.11 ± 0.01	0.805	0.783	-2.90 ± 0.01	-2.86 ± 0.01	-2.94 ± 0.01 (25°C)
30	-3.20 ± 0.01	0.802	0.780	-3.00 ± 0.01	-2.95 ± 0.01	-3.02 ± 0.01 (35°C)
40	-3.30 ± 0.01	0.798	0.776	-3.09 ± 0.01	-3.04 ± 0.01	-3.10 ± 0.01 (45°C)
50	-3.40 ± 0.02	0.793	0.772	-3.18 ± 0.02	-3.13 ± 0.02	-3.20 ± 0.01 (55°C)
60	-3.49 ± 0.02	0.789	0.767	-3.27 ± 0.02	-3.21 ± 0.02	
70	-3.59 ± 0.02	0.784	0.763	-3.36 ± 0.02	-3.30 ± 0.02	
80	-3.68 ± 0.03	0.779	0.757	-3.45 ± 0.03	-3.39 ± 0.03	
90	-3.78 ± 0.04	0.773	0.752	-3.54 ± 0.04	-3.47 ± 0.04	

a) aus [ELL63]; b) berechnet für $I_m = 0.1$; c) berechnet für $I_m = 1.0$; d) aus [WAL70]

Die $\log K'_{HF}(T)$ -Werte, berechnet nach der, in dieser Arbeit verwendeten Methode, für eine Lösung mit $I_m = 1.0$ (NaClO_4), stehen in hervorragender Übereinstimmung mit $\log K'_{HF}(T)$ -Werten ($I_m = 1.0$ (NaClO_4)) aus [WAL70], welche im Temperaturbereich von 25 bis 55°C ermittelt wurden (siehe Tab 4.8). Dies bestätigt das in der vorliegenden Dissertation angewandte System zur Berechnung von $\log K'_{HF}(T)$ -Werten.

Für die Berechnung der freien Fluoridkonzentration bei gegebener Gesamtkonzentration an F^- und gegebener Ionenstärke wurden folgende Annahmen gemacht:

- In wässriger Lösung ist NaF und NaClO_4 vollständig dissoziiert
- Die Gesamtkonzentration an F^- entspricht der Summe aus F^- und HF im Gleichgewicht

$$[F^-]_{total} = [F^-]_{eq} + [HF]_{eq} \quad (4.8)$$

- Die Gesamtkonzentration an H^+ entspricht der Summe aus H^+ und HF im Gleichgewicht.

$$[H^+]_{total} = [H^+]_{eq} + [HF]_{eq} \quad (4.9)$$

Die Gesamtkonzentration an H^+ entspricht der Konzentration an zugegebener HClO_4 . Die durch die Eigendissoziation von H_2O erzeugte Protonenkonzentration kann vernachlässigt werden, da diese bei allen Temperaturen ca. 3-5 Größenordnungen

4. Ergebnisse und Diskussion

geringer ist als die mittels HClO_4 zugegebene Menge an H^+ . Durch Kombination von Gl. 4.7, 4.8, 4.9 und der allgemeinen Lösung für quadratische Gleichungen ergibt sich Gl. 4.10, mit welcher sich die freie Fluoridkonzentration in Abhängigkeit der Gesamtkonzentrationen an F^- , H^+ und der $K'_{\text{HF}}(T)$ -Werte als Funktion der Ionenstärke und der Temperatur errechnen lässt.

$$[\text{F}^-]_{\text{eq}} = \frac{-([\text{H}^+]_{\text{total}} - [\text{F}^-]_{\text{total}} + K'_{\text{HF}}(T)) + \sqrt{([\text{H}^+]_{\text{total}} - [\text{F}^-]_{\text{total}} + K'_{\text{HF}}(T))^2 + 4K'_{\text{HF}}(T) \cdot [\text{F}^-]_{\text{total}}}}{2} \quad (4.10)$$

In Abb. 4.19 sind exemplarisch die berechneten freien Fluoridkonzentrationen bei zwei unterschiedlichen Gesamtkonzentrationen an Fluorid und $I_m = 0.1$ (NaClO_4) im Temperaturbereich von 20 bis 90°C dargestellt.

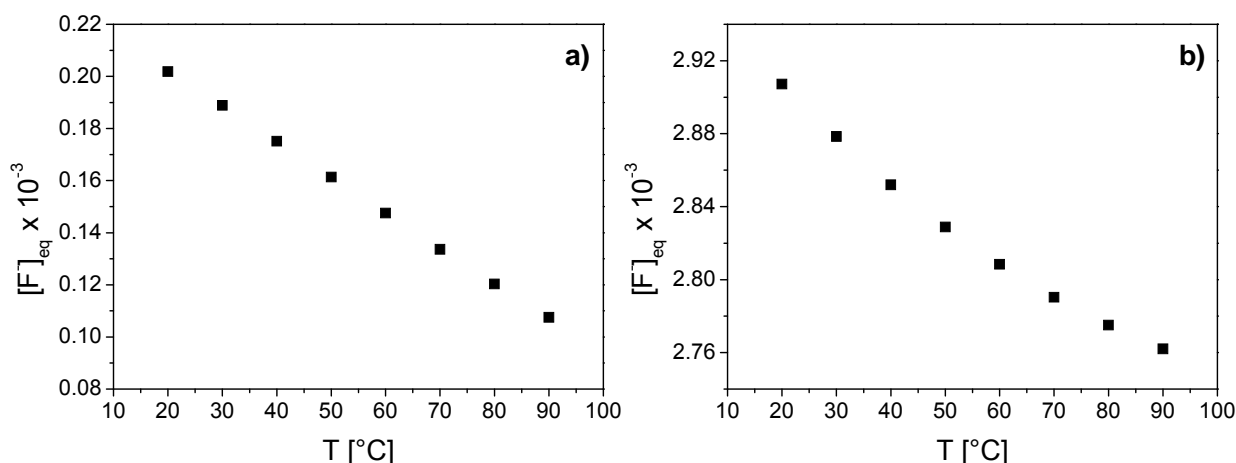


Abb. 4.19 Freie Fluoridkonzentration als Funktion der Temperatur bei $I_m = 0.1$ und **a)** $[\text{F}]_{\text{total}} = 0.3 \cdot 10^{-3}$ mol und **b)** $[\text{F}]_{\text{total}} = 3.4 \cdot 10^{-3}$ mol

Der Konzentrationsbereich an Fluorid, in welchem die Peakentfaltung verlässliche Daten für die Ableitung von $\log K^0$ -Werten liefert ist mittels linearer Steigungsanalyse bei allen Temperaturen überprüft worden.

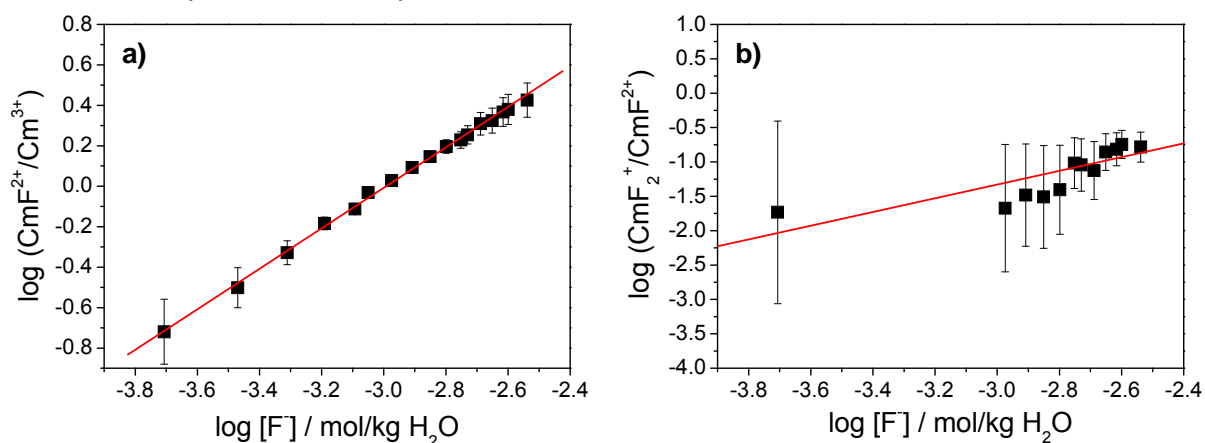


Abb. 4.20 Korrelation des experimentell bestimmten Verhältnisses $\log ([\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}]/[\text{Cm}(\text{F})_{n-1}^{3-(n-1)}])$ gegen $\log [\text{F}]$. **a)** $n = 1$ und **b)** $n = 2$. Steigung der Gerade entspricht 1.0

4. Ergebnisse und Diskussion

Eine exemplarische Darstellung der Korrelation von $\log \left(\frac{[\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}]}{[\text{Cm}(\text{F})_{n-1}^{3-(n-1)}]} \right)$ ($n = 1, 2$) gegen $\log [\text{F}^-]_{\text{eq}}$ bei $T = 20^\circ\text{C}$ ist in Abb. 4.20 gegeben. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung der Speziation mit der Bildung eines 1:1- bzw. eines 1:2-Komplexes

Die konditionellen Stabilitätskonstanten $\log K'_n$ werden anhand der Molfraktionen der einzelnen Spezies und der freien Fluoridkonzentration nach Gl. 4.11 ermittelt.

$$K'_n(T) = \frac{[\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}](T)}{[\text{Cm}(\text{F})_{n-1}^{3-(n-1)}](T)} \cdot [\text{F}^-]_{\text{eq}}(T); \quad n = 1, 2 \quad (4.11)$$

Die so erhaltenen $\log K'_n$ -Werte können mittels der SIT auf $I_m = 0$ extrapoliert werden. Im Fall der Messreihe bei $[\text{F}^-]_{\text{total}} = \text{var.}$ und $I_m = 0.1$ werden die $\log K'^0_n$ -Werte direkt mittels Gl. 2.37 erhalten. Die Extrapolation der $\log K'_n$ -Werte, welche aus der Messreihe bei $I_m = \text{var.}$ und $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 2 \times 10^{-3} \text{ m}$ erhalten wurden, auf $I_m = 0$ erfolgt mittels linearer SIT-Regression (siehe Kap. 2.5.2). Die SIT-Regressionsanalysen für beide Komplexbildungsreaktionen sind in Abb. 4.21 bei $T = 20$ und 90°C gegeben.

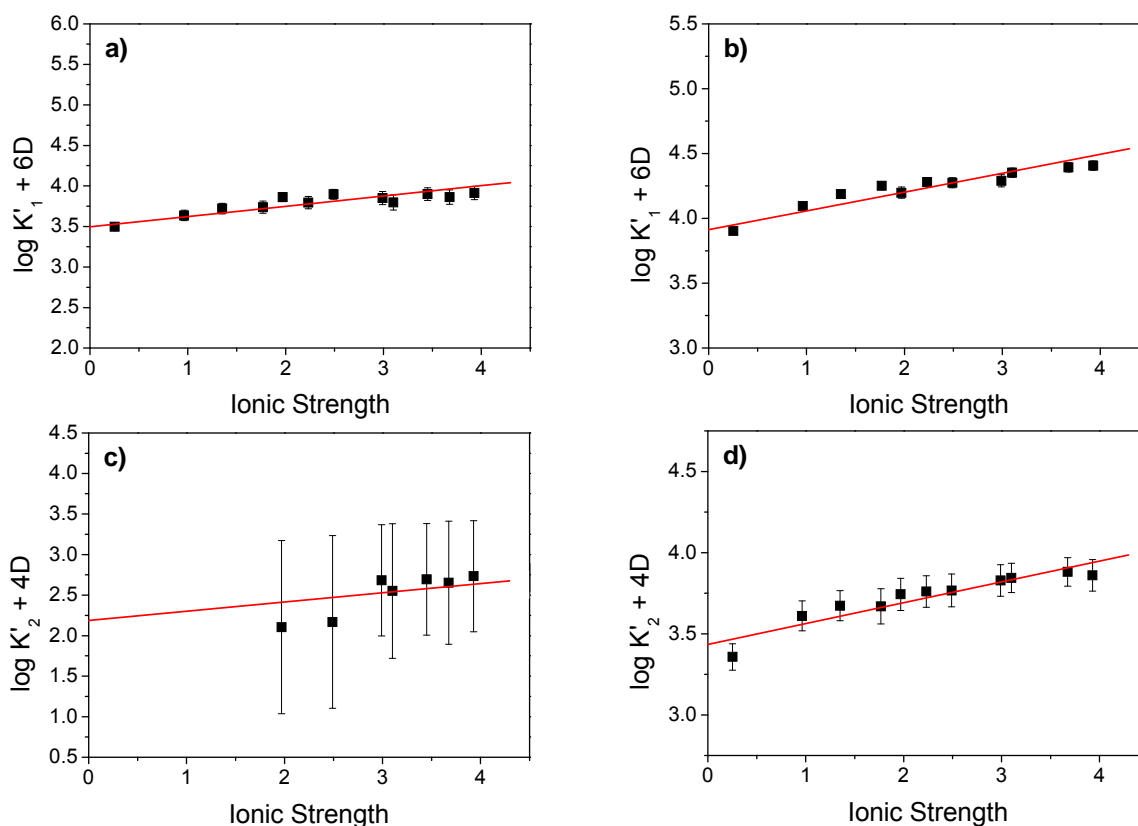


Abb. 4.21 Lineare SIT-Regressionsanalysen für die schrittweise Bildung von CmF^{2+} bei **a)** 20°C und **b)** 90°C ; und von CmF_2^+ bei **c)** 20°C und **d)** 90°C

4. Ergebnisse und Diskussion

Dabei ist zu beachten, dass der, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen relativ große Fehler der $\log K'_2$ -Daten aus dem unter diesen Bedingungen geringen Anteil des CmF_2^+ -Komplexes und der damit zusammenhängenden Unsicherheit in der Peakentfaltung resultiert.

Die beiden so erhaltenen Sätze an $\log K^0_n$ -Werten sind in Tab. 4.9 zusammengefasst. Für die weitere Auswertung wird ein Mittelwert der beiden Datensätze verwendet (siehe Tab. 4.9c).

Tab. 4.9 Schrittweise thermodynamischen Stabilitätskonstanten $\log K^0_n$ der Komplexe CmF^{2+} und CmF_2^+ ermittelt anhand von Messreihen bei **a)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = \text{var.}; I_m = 0.1$ und **b)** $I_m = \text{var.}; [\text{F}^-]_{\text{total}} = 2 \times 10^{-3}$ m. **c)** Mittelwert aus a und b

T [°C]	a) $\log K^0_1$ $I_m = \text{const}$	b) $\log K^0_1$ $I_m = \text{var.}$	c) $\log K^0_1$ mean value	a) $\log K^0_2$ $I_m = \text{const}$	b) $\log K^0_2$ $I_m = \text{var.}$	c) $\log K^0_2$ mean value
	20	3.62 ± 0.02	3.50 ± 0.02	3.56 ± 0.07	2.21 ± 0.77	2.19 ± 0.83
30	3.67 ± 0.04	3.62 ± 0.01	3.65 ± 0.07	2.39 ± 0.64	2.30 ± 0.31	2.35 ± 0.69
40	3.73 ± 0.06	3.64 ± 0.01	3.69 ± 0.10	2.60 ± 0.48	2.60 ± 0.20	2.60 ± 0.55
50	3.79 ± 0.08	3.69 ± 0.01	3.74 ± 0.16	2.76 ± 0.40	2.79 ± 0.15	2.78 ± 0.47
60	3.85 ± 0.06	3.79 ± 0.01	3.82 ± 0.09	2.89 ± 0.29	3.01 ± 0.11	2.95 ± 0.41
70	3.92 ± 0.04	3.82 ± 0.01	3.87 ± 0.07	3.03 ± 0.17	3.14 ± 0.08	3.09 ± 0.26
80	3.99 ± 0.04	3.89 ± 0.01	3.94 ± 0.07	3.15 ± 0.14	3.32 ± 0.06	3.23 ± 0.25
90	4.05 ± 0.01	3.91 ± 0.01	3.98 ± 0.06	3.25 ± 0.08	3.43 ± 0.05	3.34 ± 0.21

Um einen Vergleich mit Literaturdaten zu ermöglichen, ist ein Wert von $\log K^0_1(\text{CmF}^{2+}, 25^\circ\text{C}) = 3.61 \pm 0.07$ interpoliert worden. Die in dieser Arbeit für Cm(III) ermittelte Stabilitätskonstante ist innerhalb des angegebenen Fehlerbereichs in guter Übereinstimmung mit dem in der NEA-TDB empfohlenen Wert für die Bildung des analogen Am(III)-Komplexes ($\log K^0_1(\text{AmF}^{2+}, 25^\circ\text{C}) = 3.4 \pm 0.3$) [GUI03].

Die Temperaturabhängigkeit von $\log K^0_1$ kann mit Literaturdaten von Millero et al. verglichen werden [LUO04]. Da die von Millero et al. ermittelten Stabilitätskonstanten für eine Ionenstärke von $I_m = 0.025$ mol/l angegeben sind, müssen die in der vorliegenden Arbeit ermittelten $\log K^0_n$ -Werte mittels der SIT-Gleichung (Gl. 2.37) auf diese Ionenstärke extrapoliert werden. Der so errechnete Wert für $\log K'_1(\text{CmF}^{2+}, 25^\circ\text{C})$ ist um ca. 0.5 logarithmische Einheiten kleiner als der entsprechende Wert für Eu(III) in [LUO04]. Die von Millero et al. ermittelten Werte für $\log K'_1(T)(\text{EuF}^{2+})$ zeigen bei einer Erhöhung der Temperatur von 5 auf 45°C einen Anstieg von 3.63 ± 0.02 auf

4. Ergebnisse und Diskussion

3.81 ± 0.01 . Dieser Anstieg ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Anstieg der in dieser Arbeit ermittelten Stabilitätskonstanten für Cm(III) in dem entsprechenden Temperaturbereich.

Der hier ermittelte Wert für $\log K^0_2(\text{CmF}_2^+, 25^\circ\text{C}) = 2.28 \pm 0.7$ ist um ca. 0.1 logarithmische Einheiten kleiner als der in der NEA-TDB-Wert angegebene Wert von $\log K^0_2(\text{AmF}_2^+, 25^\circ\text{C}) = 2.4 \pm 0.5$. Die Werte sind jedoch innerhalb des Fehlerbereichs vergleichbar.

Ein Vergleich mit [LUO04] erfordert ebenfalls eine Extrapolation der $\log K^0_2(T)(\text{CmF}_2^+)$ -Werte auf $I_m = 0.025$ m. Der so errechnete Wert für $\log K^0_2(\text{CmF}_2^+, 25^\circ\text{C})$ ist um ca. 0.37 logarithmische Einheiten kleiner als der entsprechende Wert für $\log K^0_2(\text{EuF}_2^+, 25^\circ\text{C})$ in [LUO04]. Die $\log K^0_2(\text{EuF}_2^+)$ -Daten in [LUO04] zeigen im Temperaturbereich von $T = 5 - 45^\circ\text{C}$ einen Anstieg von 2.26 ± 0.1 auf 2.49 ± 0.03 . Dieser Anstieg ist um ca. 0.36 logarithmische Einheiten geringer verglichen mit dem in dieser Arbeit ermittelten Anstieg der $\log K^0_2(T)(\text{CmF}_2^+)$ -Werte in dem entsprechenden Temperaturbereich.

Die $\Delta\varepsilon_n$ -Werte ($n = 1, 2$) der schrittweisen Bildung der $\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}$ -Komplexe wurden mittels linearer SIT-Regression als Funktion der Temperaturen ermittelt. Die Daten im Temperaturbereich von 20 bis 90°C sind in Abb. 4.22 dargestellt und in Tab 4.10 zusammengefasst.

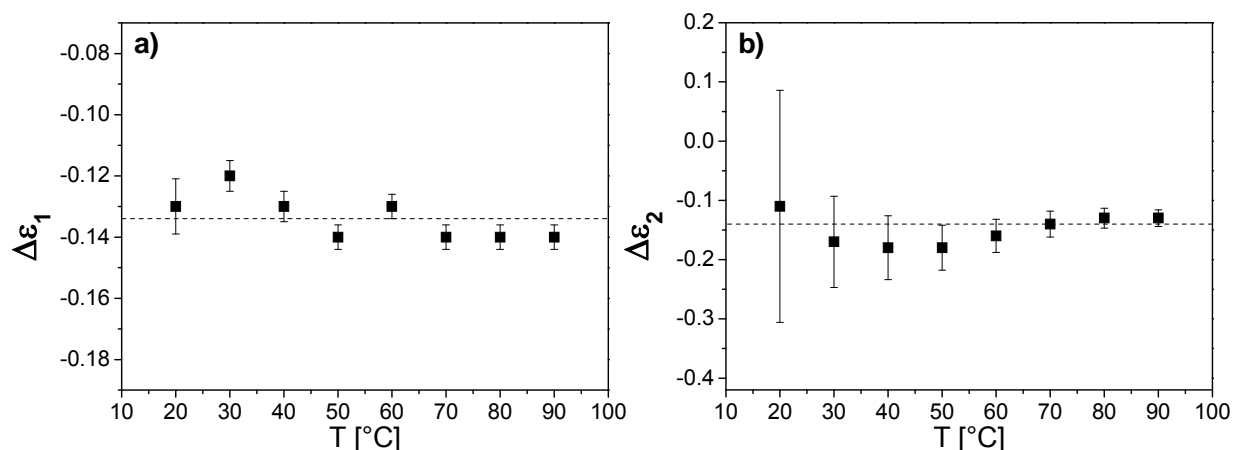


Abb. 4.22 $\Delta\varepsilon_n$ für die schrittweise Bildung von $\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}$ im Temperaturbereich von $T = 20$ bis 90°C . **a)** $n = 1$ und **b)** $n = 2$

Der Wert für $\Delta\varepsilon_1(20^\circ\text{C}) = -0.13 \pm 0.01$ ist in hervorragender Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $\Delta\varepsilon_1(\text{Am}^{3+} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{AmF}^{2+}; 25^\circ\text{C}) = -0.12 \pm 0.01$, welcher anhand

4. Ergebnisse und Diskussion

der in der NEA-TDB angegebenen Daten errechnet wurde [GUI03]. Eine Erhöhung der Temperatur resultiert in einer vernachlässigbaren Änderung der Werte.

Tab. 4.10 $\Delta\varepsilon_n$ -Werte ($n = 1, 2$) für die schrittweise Bildung von $\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}$ in ClO_4^- -haltiger Lösung als Funktion der Temperatur

T [°C]	a) $\Delta\varepsilon_1$ [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]	b) $\Delta\varepsilon_2$ [$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]
20	-0.10 ± 0.01	-0.11 ± 0.20
30	-0.10 ± 0.01	-0.17 ± 0.08
40	-0.11 ± 0.01	-0.12 ± 0.05
50	-0.12 ± 0.01	-0.13 ± 0.04
60	-0.11 ± 0.01	-0.11 ± 0.03
70	-0.11 ± 0.01	-0.11 ± 0.02
80	-0.11 ± 0.01	-0.10 ± 0.02
90	-0.11 ± 0.01	-0.09 ± 0.01

Der in dieser Arbeit ermittelte Wert für $\Delta\varepsilon_2 = -0.11 \pm 0.20$ ist um $0.13 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ größer als der anhand der NEA-TDB errechnete Wert bei 25°C von $\Delta\varepsilon_2(\text{AmF}_2^{2+} + \text{F}^- \leftrightarrow \text{AmF}_2^+; 25^\circ\text{C}) = -0.24 \pm 0.02$. Jedoch weist der in dieser Arbeit ermittelte Wert einen relativ großen Fehler auf, was auf den geringen Anteil des CmF_2^+ -Komplexes bei Raumtemperatur und der daraus entstehenden Unsicherheit in der Peakentfaltung zurück zu führen ist. Zusätzlich ist der in der NEA-TDB angegebene Wert für $\varepsilon(\text{AmF}_2^+, \text{ClO}_4^-) = 0.17 \pm 0.04$ nur ein abgeschätzter Wert. Dieser basiert auf der Tatsache, dass die Ioneninteraktionskoeffizienten der Komplexe $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ und AmCO_3^+ mit ClO_4^- annähernd gleich sind und der Wert von $\varepsilon(\text{AmF}_2^+, \text{ClO}_4^-)$ ebenfalls als gleich angenommen wurden [SIL95b]. Die Abschätzung beruht darauf, dass die Ioneninteraktionskoeffizienten hauptsächlich von den Ladungen der zwei beteiligten Spezies abhängig sind.

Eine Erhöhung der Temperatur resultiert auch im Fall von $\Delta\varepsilon_2$ in keiner deutlichen Änderung und die Werte zeigen einem konstanten Wert von ca. $\Delta\varepsilon_2 = -0.14 \pm 0.07$. Unter Verwendung dieses $\Delta\varepsilon_2$ -Wertes lässt sich mit $\varepsilon(\text{AmF}_2^+, \text{ClO}_4^-)_{25^\circ\text{C}} = 0.39 \pm 0.04$ und $\varepsilon(\text{F}^-, \text{Na}^+)_{25^\circ\text{C}} = 0.02 \pm 0.02$ [GRE92] ein Wert für den Interaktionskoeffizienten von CmF_2^+ mit ClO_4^- von $\varepsilon(\text{CmF}_2^+, \text{ClO}_4^-)_{25^\circ\text{C}} = 0.27 \pm 0.09$ errechnen.

Die in dieser Arbeit ermittelten $\log K_n^0$ -Daten zeigen eine lineare Korrelation mit der reziproken Temperatur. Dies deutet darauf hin, dass sich die

4. Ergebnisse und Diskussion

Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H_m^0$ beider Komplexbildungsreaktionen im untersuchten Temperaturbereich nicht ändert. Somit kann die integrierte Van't Hoff Gleichung (Gl. 2.44) zur Modellierung verwendet werden.

$$\log K^0(T) = \log K^0(T_0) + \frac{\Delta_r H^0(T_0)}{R \ln(10)} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.44)$$

Die so errechnete Anpassung der experimentellen Daten ist in Abb. 4.23 dargestellt.

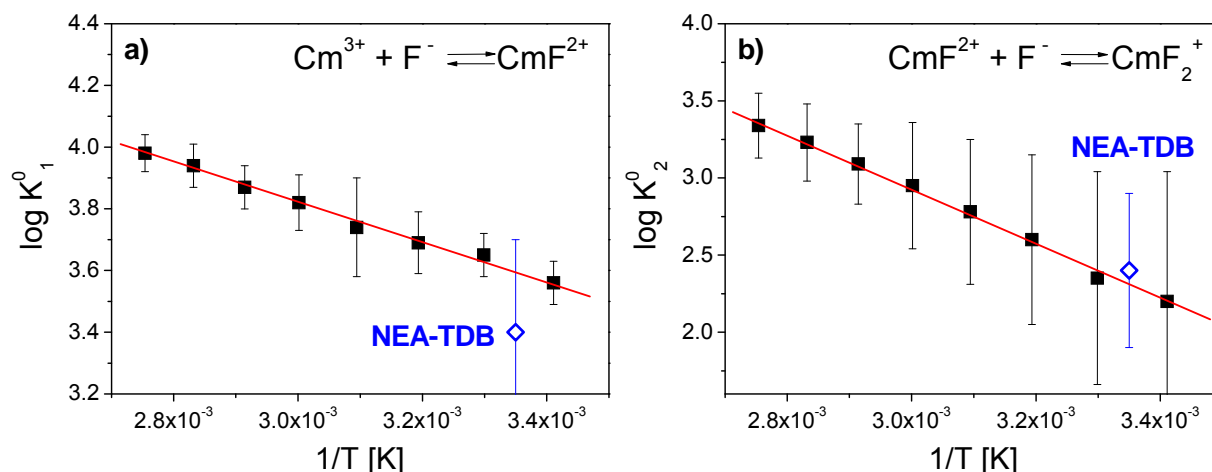


Abb. 4.23 Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten $\log K_n^0$ ($\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}$) im Temperaturbereich von $T = 20 - 90^\circ\text{C}$. **a)** $n = 1$ und **b)** $n = 2$

Die Temperaturabhängigkeit der schrittweisen Stabilitätskonstanten $\log K_n^0$ ($n = 1, 2$) kann mit diesem Ansatz adäquat über den gesamten Temperaturbereich beschrieben werden. Die hieraus errechneten thermodynamischen Daten für die schrittweisen Komplexbildungsreaktionen sind in Tab. 4.11 zusammengefasst. Ähnlich der Komplexbildung von $\text{Cm}(\text{III})$ mit NO_3^- zeigen die Ergebnisse eine endotherme Energiebilanz und eine Zunahme der Entropie während der Reaktion, welche die Triebkraft der Komplexbildungsreaktion darstellt. Zusätzlich bestätigten die Daten, dass es sich bei den $\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}$ -Komplexen um Inner-Sphere-Komplexe handelt (siehe Kap 4.1.3).

Tab. 4.11 Thermodynamische Daten für die schrittweise Komplexbildung von $\text{Cm}(\text{III})$ mit F^-

	$\text{Cm}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CmF}^{2+}$	$\text{CmF}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{F})_2^+$
$\Delta_r G_m^0, 25^\circ\text{C}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-20.54 ± 0.38	-13.22 ± 4.71
$\Delta_r H_m^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	12.09 ± 2.15	33.01 ± 14.33
$\Delta_r S_m^0$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	109.48 ± 6.55	155.14 ± 41.59

4. Ergebnisse und Diskussion

Anhand Tab. 4.11 und der in der NEA-TDB angegebenen Standardbildungsenthalpien, -entropien und freie Bildungsenthalpien von Am^{3+} und F^- [GUI03], können die entsprechenden Werte für die Komplexe CmF^{2+} und CmF_2^+ errechnet werden. Die so ermittelten Werte sind in Tab. 4.12 gegeben.

Tab. 4.12 Thermodynamische Daten der Spezies F^- , Am^{3+} , CmF^{2+} und CmF_2^+

	F^-	Am^{3+}	CmF^{2+}	CmF_2^+
$\Delta_f G_m^0, 25^\circ\text{C}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-281.5 \pm 0.7^{\text{a}}$	$-598.7 \pm 4.8^{\text{a}}$	$-900.7 \pm 5.9^{\text{b}}$	$-1195.4 \pm 11.3^{\text{b}}$
$\Delta_f H_m^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-335.4 \pm 0.7^{\text{a}}$	$-616.7 \pm 1.5^{\text{a}}$	$-939.2 \pm 5.1^{\text{b}}$	$-1241.6 \pm 20.1^{\text{b}}$
S_m^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$-13.8 \pm 0.8^{\text{a}}$	$-201.0 \pm 0.2^{\text{a}}$	$-105.3 \pm 7.6^{\text{b}}$	$36.0 \pm 22.0^{\text{b}}$

a) Daten aus [GUI03]; b) hier berechnet

Die hier errechneten $\Delta_f G_m^0, 25^\circ\text{C}$ -Werte der Komplexe CmF^{2+} und CmF_2^+ stehen in hervorragender Übereinstimmung mit den entsprechenden Daten für die analogen Am(III) -Komplexe in der NEA-TDB [GUI03].

4.2.4 Fluoreszenzlebensdauern

Die zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität von Cm(III) bei konstanter F^- -Konzentration und $I_m = 0.1$ ist in Abb. 4.24a für die Temperaturen 20, 50 und 90°C dargestellt.

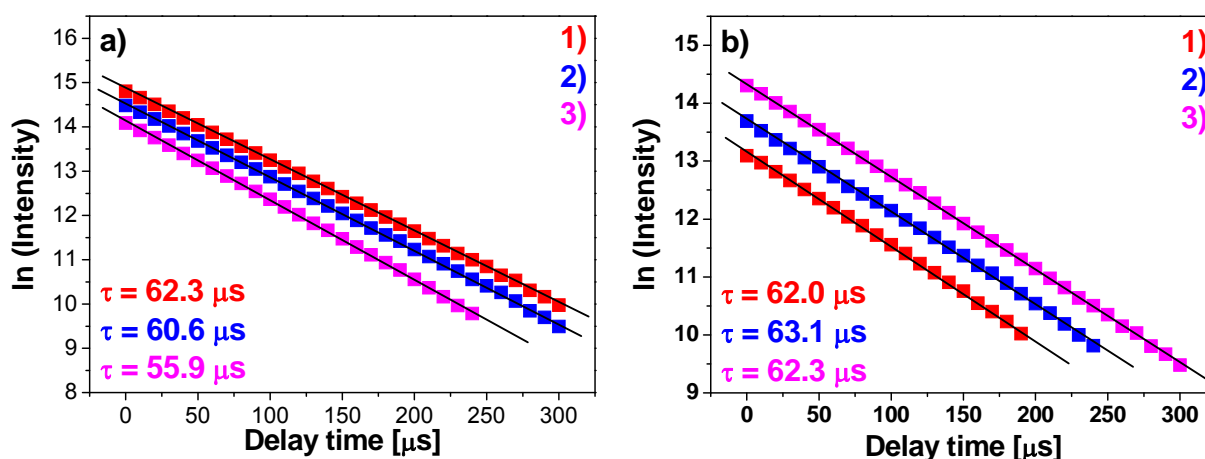


Abb. 4.24 Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) in **a)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$, $I_m = 0.1$, **1)** $T = 20^\circ\text{C}$, **2)** $T = 50^\circ\text{C}$, **3)** $T = 90^\circ\text{C}$ und **b)** $I_m = 0.1$, $T = 20^\circ\text{C}$ **1)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ m **2)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ m **3)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$ m

Bei allen Temperaturen ist eine monoexponentielle Abnahme der Fluoreszenzintensität zu beobachten. Somit erfolgt, ähnlich dem Cm(III) -Nitrat-System, die Austauschreaktion der Liganden wesentlich schneller als die Relaxation

des ${}^6D'_{7/2}$ -Niveaus des angeregten Cm(III)-Ions. Die gemittelte Fluoreszenzlebensdauer fällt mit steigender Temperatur um ca. 10 μs ab. Da anhand der Fluoreszenzspektren eine deutliche Zunahme der Molfraktionen der $\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) mit steigender Temperatur nachgewiesen wurde, wäre ein Anstieg der Fluoreszenzlebensdauern mit steigender Temperatur zu erwarten. Dies zeigt, dass auch für das Cm(III)-Fluorid-System ein zusätzlicher Quenchmechanismus bei erhöhten Temperaturen zum tragen kommt. Somit ist die Anzahl der H_2O -Liganden in der ersten Koordinationsschale nicht über Gl. 2.30 mit der Fluoreszenzlebensdauer korreliert.

Die zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität von Cm(III) bei $T = 20^\circ\text{C}$ und verschiedenen Fluoridkonzentrationen ist in Abb. 4.24b dargestellt. Dabei ist auffällig, dass die Fluoreszenzlebensdauern unabhängig sind von der Fluoridkonzentration und einen konstanten Wert von $62.5 \pm 5 \mu\text{s}$ aufweisen, was dem Wert des Cm^{3+} -Aquoions entspricht. Dieser Effekt ist auch in der Literatur beschrieben [AAS99]. Die Fluoreszenzspektren bestätigen die Bildung von Innere-Sphere-Komplexen der Art $\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}$ zweifellos. Da Cm^{3+} mit hoher Wahrscheinlichkeit eine konstante Koordinationszahl von 9 ± 0.5 bei Raumtemperatur aufweist, führt eine Komplexierung mit F^- zur Verdrängung von H_2O -Liganden aus der ersten Koordinationsschale. Da diese aber den Hauptbeitrag zum Quenchmechanismus des angeregten Cm(III) leisten, sollte sich ihre Verdrängung in höheren Fluoreszenzlebensdauern widerspiegeln. Entsprechend Gleichung 2.30 sollten die Komplexe $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_8\text{F}]^{2+}$ und $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_7\text{F}_2]^+$ Fluoreszenzlebensdauern von $73 \pm 5 \mu\text{s}$ bzw. $83 \pm 5 \mu\text{s}$ aufweisen. Da jedoch keine Veränderung der Fluoreszenzlebensdauer mit steigender Fluoridkonzentration beobachtet wurde, muss im Falle der Cm(III)-Fluorid-Komplexe ein weiterer Quenchprozess auftreten. Dieses Phänomen wird im folgenden Kapitel näher betrachtet.

4.2.5 Strukturberechnungen der Komplexe $[\text{MX}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ ($\text{M} = \text{Cm}, \text{Eu}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)

Ein Erklärungsansatz für die Unabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern der $\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}$ -Komplexe von der Anzahl der H_2O -Liganden in der ersten Koordinationsschale des Cm(III)-Ion ist ein Energieübertrag von dem angeregten Cm(III) auf Vibrationsmoden von Zweitschalen-Wassermolekülen. Um diese Hypothese zu überprüfen wurden Strukturberechnungen auf DFT-Niveau an

$[\text{MX}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ ($\text{M} = \text{Cm}, \text{Eu}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) Komplexen durchgeführt. Die analogen Chlorokomplexe sind für einen Vergleich gewählt worden, da $\text{Cm}(\text{Cl})_n^{3-n}$ -Komplexe einen Anstieg ihrer Fluoreszenzlebensdauern mit steigender Komplexierung entsprechend Gl. 2.30 zeigen [FAN95]. Die optimierten Strukturen von $[\text{CmX}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{18}$, ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) sind in Abb. 4.25 dargestellt.

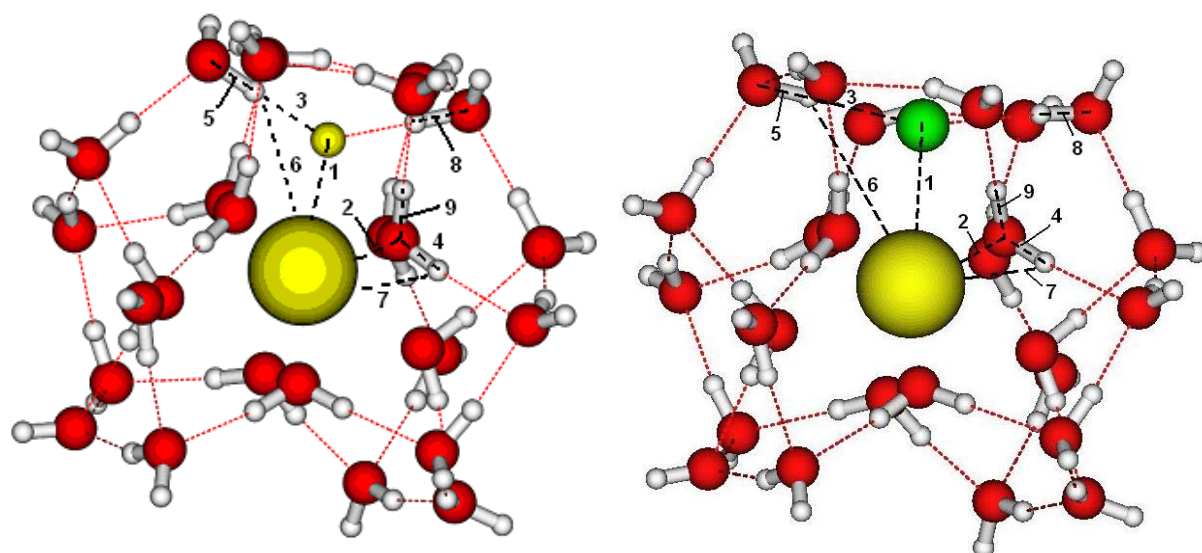


Abb. 4.25 Optimierte Strukturen von $[\text{CmX}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{18}$. **links**) $\text{X} = \text{F}$ und **rechts**) $\text{M} = \text{Cl}$. Die Strukturen der entsprechenden $\text{Eu}(\text{III})$ -Komplexe zeigen nur geringe Unterschiede und sind deshalb nicht dargestellt.

Im Rahmen dieser theoretischen Betrachtung wurden die Schwingungsfrequenzen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung der H_2O -Moleküle, welche über Wasserstoffbrückenbindungen an das Halogenid gebunden sind, der H_2O -Liganden der ersten Koordinationsschale sowie die Abstände der Protonen der wasserstoffverbrückten H_2O -Moleküle zu dem Halogenid, zum ihrem entsprechenden Sauerstoffatom und zum $\text{Cm}(\text{III})/\text{Eu}(\text{III})$ -Zentrum berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.13 zusammengefasst. Die nachfolgend genannten Indizes beziehen sich auf Abb. 4.25 und Tab. 4.13. Der Abstand des F^- zum $\text{Cm}(\text{III})$ -Ion beträgt 234 pm (Index 1), was um 23 pm kürzer ist als der entsprechende durchschnittliche Abstand eines H_2O -Moleküls in der ersten Koordinationsschale (Index 2). Aufgrund des größeren Ionenradius von Cl^- (181 pm) im Vergleich zu F^- (136 pm) und der niedrigeren Elektronegativität, beträgt die Länge der $\text{Cm}(\text{III})$ - Cl^- -Bindung 293 pm. Dieser Abstand ist um 59 pm länger als der entsprechende Abstand eines H_2O -Moleküls der ersten Schale. Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Wassermolekülen

4. Ergebnisse und Diskussion

der zweiten Schale zum Fluorid beträgt 162 pm (Index 3). In den Chloro-Komplexen weisen die entsprechenden Bindungen zum Cl⁻ eine Länge von 215 pm auf (Index 3). Dies zeigt, dass die Struktur des Wassernetzwerkes, welches das Halogenid umgibt, im Falle der Fluorokomplexe deutlich kompakter ist als bei den Chlorokomplexe. Von besonderer Bedeutung ist die Entfernung der Protonen, die die Wasserstoffbrücken zum Halogenid bilden, zum Cm(III)-Zentrum. Im Falle der Fluorokomplexe beträgt dieser Abstand 333 pm (Index 6). Dies entspricht in etwa dem Abstand der Protonen eines in der ersten Schale koordinierten Wassermoleküls (320 pm, Index 7). Im Vergleich dazu sind die entsprechenden Protonen der Chloro-Komplexe 389 pm von kationischen Zentrum entfernt. Wie in Tab. 4.13 gezeigt, sind die entsprechenden Bindungslängen und Abstände für die analogen Eu(III)-Komplexe sehr ähnlich.

Tab. 4.13 Abstände und Schwingungsfrequenzen ausgewählter Atompaare der DFT-optimierten Strukturen der $[MX(H_2O)_8]^{2+}(H_2O)_{18}$ (M = Cm, Eu; X = F, Cl) Komplexe

	Index ^a	$[CmF(H_2O)_8]^{2+}$ (H ₂ O) ₁₈		$[EuF(H_2O)_8]^{2+}$ (H ₂ O) ₁₈		$[CmCl(H_2O)_8]^{2+}$ (H ₂ O) ₁₈		$[EuCl(H_2O)_8]^{2+}$ (H ₂ O) ₁₈	
		d/pm	ν/cm^{-1}	d/pm	ν/cm^{-1}	d/pm	ν/cm^{-1}	d/pm	ν/cm^{-1}
M-X	1	234	374	230	379	293	168	291	193
M-OH ₂	2	257	178 ^b / 181 ^c	254	181 ^b / 188 ^c	254	155 ^b / 147 ^c	251	174 ^b / 182 ^c
H...X	3	162		163		215	-	215	
H-O	4 / 9	98	3564 ^b / 3558 ^c	98	3564 ^b / 3558 ^c	98	3475 ^b / 3467 ^c	98	3567 ^b / 3561 ^c
H-O	5 / 8	99	3409 ^b / 3337 ^c	99	3420 ^b / 3355 ^c	99	3435 ^b / 3359 ^c	99	3548 ^b / 3462 ^c
M...H	6	333		330		392	-	391	
M-H	7	320		317		317	-	313	

^a Index entsprechend Abb. 3.16; ^b Symmetrische und ^c asymmetrische Streckschwingung. Symbol “-“ entspricht einer direkten Bindung, während das Symbol “...” Atompaarabstände über zwei Bindungen oder eine Wasserstoffbrücke darstellt.

Ein Vergleich der ermittelten OH-Schwingungsmoden des Cm³⁺-Aquoions mit den OH...F...HO-Schwingungsmoden der komplexierten Spezies zeigt nur geringe Unterschiede. Die hierbei betrachteten Schwingungsmoden sind entkoppelt. Die Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Zweitschalen-OH-Bindungen zum Fluoridion betragen 3409 bzw. 3337 cm⁻¹ (Index 5 und 8). Die Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den entsprechenden H-O-H-Schwingungsmoden eines Erstschalenwassermoleküls (3564 bzw. 3558 cm⁻¹, Index 4 und 9). Dies zeigt, dass trotz der hohen Elektronegativität des Fluoridions die Schwingungsfrequenzen der wasserstoffbrückenbildenden H₂O-Moleküle kaum

beeinflusst werden. Die Schwingungsfrequenzen für die analogen Eu(III)-Komplexe stehen in sehr guter Übereinstimmung mit denen der Cm(III)-Komplexe (siehe Tab. 4.13).

Die Ergebnisse dieser DFT-Rechnungen unterstützen die Hypothese, dass ein Energieübertrag des angeregten Cm(III) auf OH-Schwingungsmoden von Wassermolekülen der zweiten Koordinationsschale möglich ist. Im Falle der Fluorokomplexe befinden sich, bedingt durch die starken Wasserstoffbrückenbindung zum F⁻-Ion, zwei Protonen von H₂O-Liganden der zweiten Koordinationsschale in ähnlichem Abstand zum kationischen Zentrum wie die Protonen von Erstschalenwasser. Hierdurch ist die Wahrscheinlichkeit eines Energieübertrages erhöht. Im Falle der analogen Chlorokomplexe ist das Cl⁻-Ion deutlich weiter von Cm(III)-Zentrum entfernt und die Wasserstoffbrückenbindungen sind länger als bei den Fluoro-Komplexen. Dadurch sind die wasserstoffbrückenbildenden Protonen weiter vom angeregten Cm(III) entfernt und die Wahrscheinlichkeit eines Energieübertrages ist geringer.

Im Gegensatz zu Cm(III) zeigen die Fluoreszenzlebensdauer von Eu(F)_n³⁻ⁿ-Komplexen eine lineare Abhängigkeit von der Anzahl der H₂O-Moleküle in der ersten Koordinationsschale entsprechend Gl. 2.30. Dies bedeutet, dass der Mechanismus der Energieübertragung auf Zweitschalenwasser im Falle des Eu(III) deutlich ineffektiver als im Falle des Cm(III). Der Grund hierfür ist zurzeit noch unklar.

4.3 Komplexierung von Cm(III) mit SO_4^{2-} bei $T = 25$ bis 200°C

Die Komplexierung von Cm(III) mit SO_4^{2-} ist anhand zweier Messreihen untersucht worden. Die erste Messreihe erfolgte bei variabler SO_4^{2-} -Konzentration und konstanter Ionenstärke. Die zweite Messreihe wurde hingegen bei variabler Ionenstärke und konstanter SO_4^{2-} -Konzentration durchgeführt. Die Gesamtkonzentration an H^+ beträgt konstant $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 8.93 \times 10^{-2} \text{ m}$ (HClO_4). Eine genaue Zusammenstellung der untersuchten Proben ist in Kap. 3.1.3 gegeben. Die Experimente sind in der Hochtemperaturmesszelle (siehe Kap. 3.2.1) im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C durchgeführt worden.

4.3.1 Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei zwei verschiedenen SO_4^{2-} -Konzentrationen ($I_m = 2.0$) sind im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C in Abb. 4.26 dargestellt.

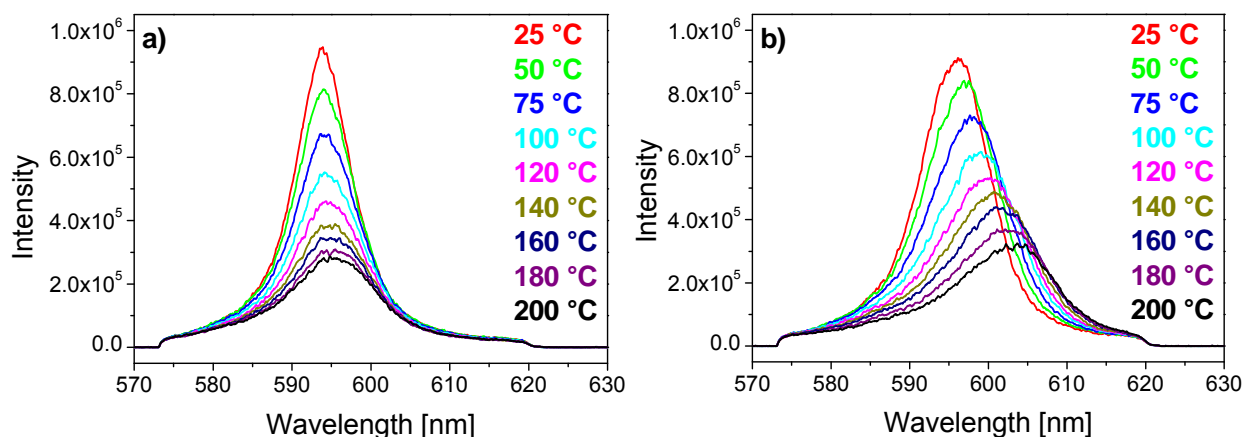


Abb. 4.26 Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei $I_m = 2.0 \text{ m}$, $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 8.93 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ und **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.32 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ und **b)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 3.65 \cdot 10^{-1} \text{ m}$

Die Spektren zeigen eine temperaturabhängige Abnahme der Fluoreszenzintensität, welche sich bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 auf 200°C um ca. 50% verringert. Die möglichen Ursachen hierfür sind bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben worden. Auffällig ist, dass die Abnahme der Fluoreszenzintensität von Cm(III) in SO_4^{2-} -haltiger Lösung deutlich geringer ist als die Abnahme der Fluoreszenz des Cm^{3+} -Aquoions, welche sich im entsprechenden Temperaturbereich um einen Faktor von 10 verringert [LIN05]. Auch die Fluoreszenzintensität in NO_3^- -haltiger Lösung nimmt deutlich stärker ab (um einen

Faktor von 5 im Temperaturbereich von 25 bis 200°C), wie in Kap. 4.1.1 dargestellt. Weitere Erläuterungen hierzu sind in Kap. 4.3.4 gegeben.

Die auf gleichen Flächeninhalt normierten Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei sechs ausgewählten SO_4^{2-} -Konzentrationen ($I_m = 2.0 \text{ m (NaClO}_4)$) sind in Abb. 4.27 dargestellt. Bei Raumtemperatur und niedrigen SO_4^{2-} -Konzentrationen zeigen die Fluoreszenzspektren eine Emissionsbande bei 593.8 nm (Cm^{3+} -Aquoion) mit einer leichten Schulter auf der langwelligen Flanke. Mit steigender Ligandenkonzentration verschiebt sich die Emissionsbande bathochrom und weist bei den höchsten untersuchten SO_4^{2-} -Konzentrationen ein Emissionsmaximum bei ca. 596 nm auf. Dies kann auf die Bildung eines CmSO_4^- -Komplexes (596.2 nm) zurückgeführt werden [PAV96].

Bei $T > 25^\circ\text{C}$ zeigen die Fluoreszenzspektren eine deutlich stärkere bathochrome Verschiebung mit steigender SO_4^{2-} -Konzentration. So liegt das Emissionsmaximum bei niedrigen Sulfatkonzentrationen und $T = 200^\circ\text{C}$ im Bereich des CmSO_4^+ -Komplexes und weist zusätzlich eine Schulter bei ca. 599 nm auf. Diese wird einem $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ -Komplex (599.5 nm) zugeordnet [PAV96]. Mit steigender SO_4^{2-} -Konzentration gewinnt diese Schulter zunehmend an Intensität, zusätzlich zeigt die Emissionsbande mit steigender Temperatur und/oder steigender Ligandenkonzentration eine asymmetrische Verbreiterung auf der langwelligen Flanke. Bei der höchsten untersuchten SO_4^{2-} -Konzentration und $T = 200^\circ\text{C}$ liegt das Maximum der Fluoreszenz bei 603.2 nm, was auf die Bildung eines $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ -Komplexes (602.2 nm) zurückzuführen ist [PAV96]. Desweiteren ist mit steigender Temperatur im Bereich von ca. 580 nm die Ausbildung einer schwachen „Hot Band“ zu erkennen.

4. Ergebnisse und Diskussion

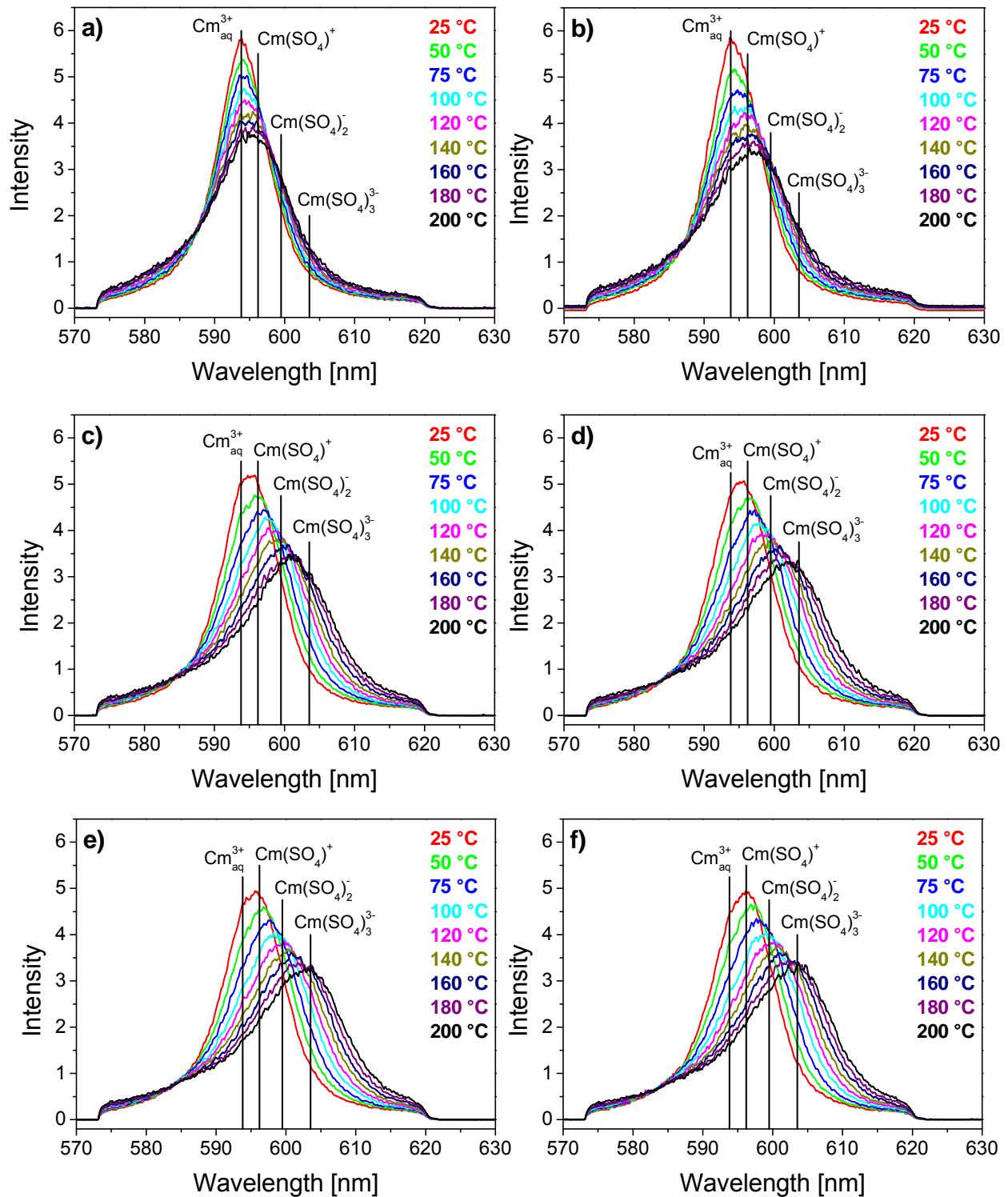


Abb. 4.27 Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C bei $I_m = 2.0$ m, $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 8.93 \cdot 10^{-2}$ m und **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.32 \cdot 10^{-3}$ m, **b)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 3.12 \cdot 10^{-2}$ m, **c)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 1.16 \cdot 10^{-1}$ m, **d)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 1.44 \cdot 10^{-1}$ m **e)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 2.12 \cdot 10^{-1}$ m, **f)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 3.65 \cdot 10^{-1}$ m

4.3.2 Peakentfaltung und Speziation

Die temperaturabhängige Verteilung der Spezies in Lösung wird durch Peakentfaltung der Fluoreszenzspektren bestimmt. Ein Vergleich der auf die Anregungsenergie normierten Fluoreszenzspektren zeigt keine Abhängigkeit der Gesamtfluoreszenzintensität von der Sulfatkonzentration. Somit weisen die verschiedenen Spezies identische Fluoreszenzintensitätsfaktoren auf, und die Molfraktion einer Spezies entspricht direkt dem relativen Intensitätsanteil der entsprechenden Emissionsbande (vergl. Kap. 4.1.2). Aufgrund der bereits beschriebenen asymmetrischen Verbreiterung und der leicht bathochromen Verschiebung der Fluoreszenzspektren bei erhöhten Temperaturen (siehe Kap. 4.1.2), sind für die Peakentfaltung bei unterschiedlichen Temperaturen die individuellen Spektren der einzelnen Spezies bei der jeweiligen Temperatur erforderlich.

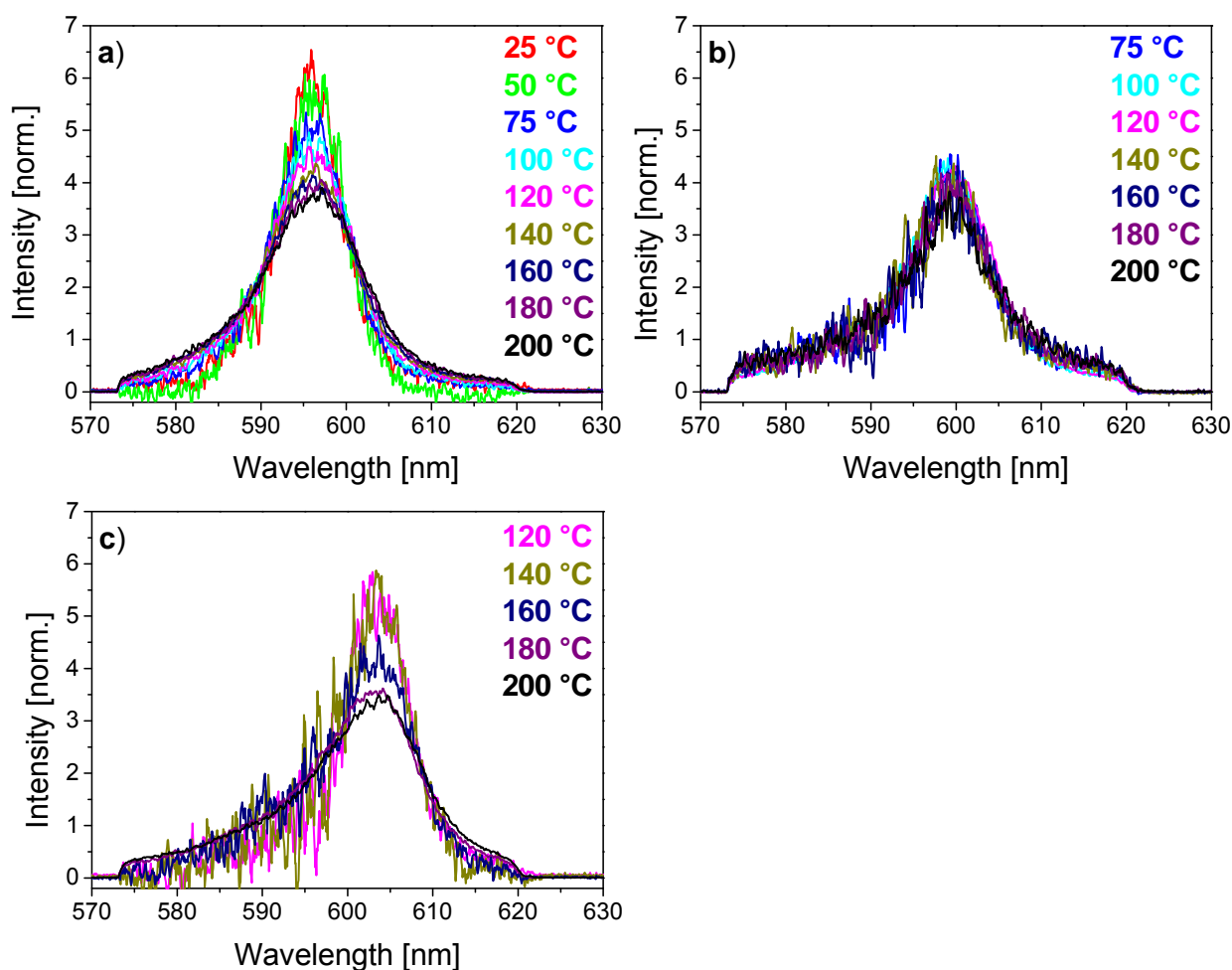


Abb. 4.28 Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren der Komplexe **a)** CmSO_4^+ , **b)** $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ und **c)** $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$

4. Ergebnisse und Diskussion

Die temperaturabhängigen Spektren des CmSO_4^+ -Komplexes sind durch Subtraktion des Fluoreszenzspektrums des Cm^{3+} -Aquoions von den gemessenen Fluoreszenzspektren bei niedrigen SO_4^{2-} -Konzentrationen ermittelt worden. Unter diesen Bedingungen sind die Molfraktionen der höheren Komplexe gering und die Residuen stellen die temperaturabhängigen Reinspektren des CmSO_4^+ -Komplexes dar. Die temperaturabhängigen Spektren der $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ - und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ -Komplexe lassen sich auf ähnliche Weise aus Fluoreszenzspektren bei mittleren und hohen SO_4^{2-} -Konzentrationen ableiten. Die so erhaltenen individuellen Spektren der einzelnen Komplexe sind in Abb. 4.28 dargestellt.

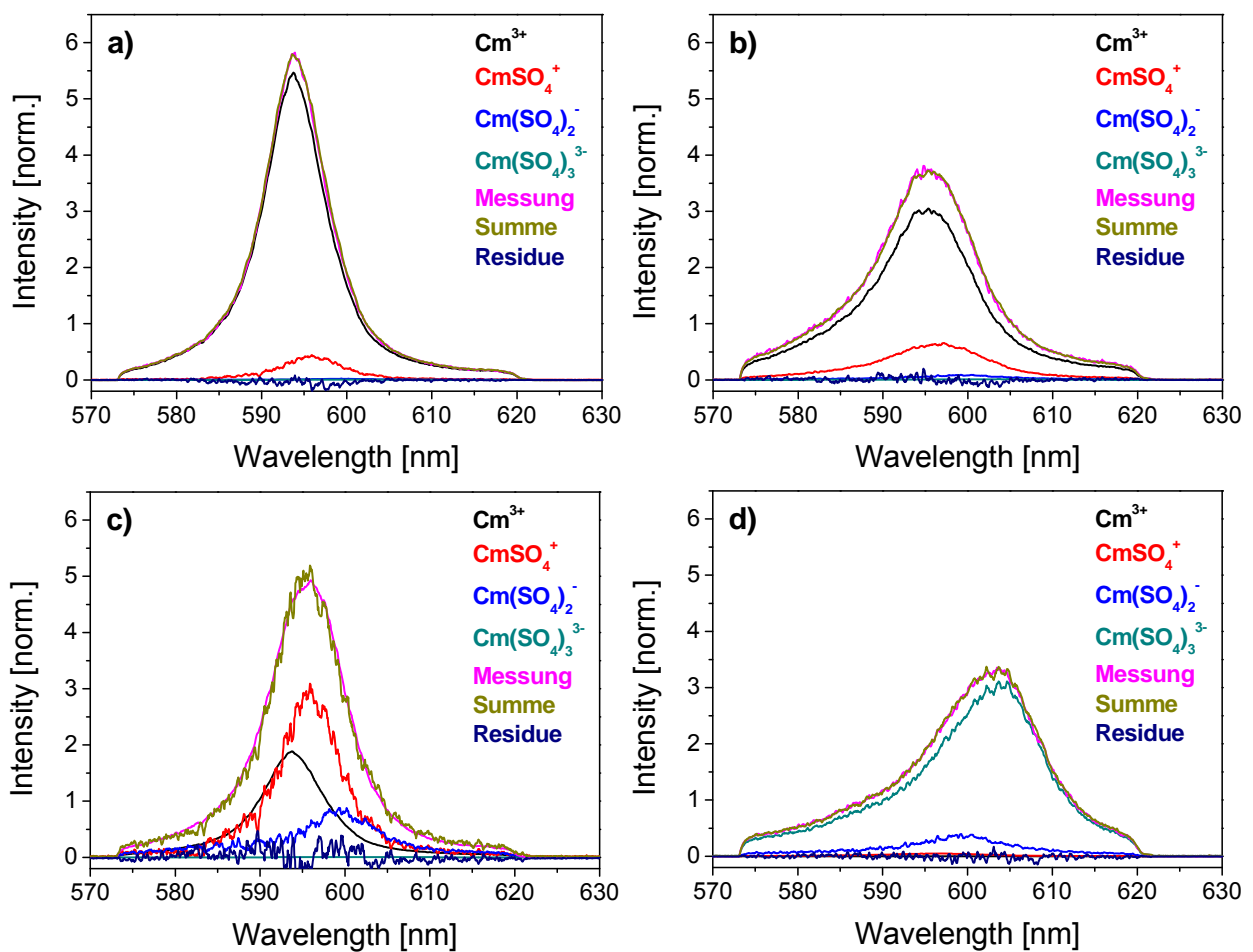


Abb. 4.29 Peakentfaltung der Fluoreszenzspektren von $\text{Cm}(\text{III})$ bei $I_m = 2.0 \text{ m}$, $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 8.93 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ und **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.23 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $T = 25^\circ\text{C}$; **b)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.23 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $T = 200^\circ\text{C}$; **c)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 2.97 \cdot 10^{-1} \text{ m}$, $T = 25^\circ\text{C}$; **d)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 2.97 \cdot 10^{-1} \text{ m}$, $T = 200^\circ\text{C}$

Die Emissionsmaxima der so ermittelten individuellen Spektren der $\text{Cm}(\text{III})$ -Sulfat-Komplexe sind bei $T = 25^\circ\text{C}$ in hervorragender Übereinstimmung mit Literaturdaten [PAV96]. Bei höheren Temperaturen zeigen die hier ermittelten Reinspektren jedoch eine leicht bathochrome Verschiebung. Diese Verschiebung kann auf eine Änderung

4. Ergebnisse und Diskussion

der Koordinationszahl des Cm(III) bei hohen Temperaturen von neun auf acht zurückgeführt werden [LIN05]. Die Reinspektren des $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ -Komplexes sind erst ab einer Temperatur von 75°C angegeben, da erst ab diesen Temperaturen die Molfraktion dieser Spezies ausreichend groß ist für ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Ähnliches gilt für den $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ -Komplex, für welchen die Reinspektren erst ab 120°C ermittelt werden können. Die Peakentfaltung bei Temperaturen unter 75°C bzw. 120°C ist mit dem Reinspektrum des $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ -Komplexes bei 75°C bzw. des $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ -Komplex bei 120°C durchgeführt worden. Da unter diesen Bedingungen die Molfraktionen der entsprechenden Spezies gering sind, ist der dadurch verursachte Fehler vernachlässigbar. Vier exemplarische Peakentfaltungen bei zwei verschiedenen Sulfatkonzentrationen und Temperaturen ($T = 25$ und 200°C) sind in Abb. 4.29 dargestellt.

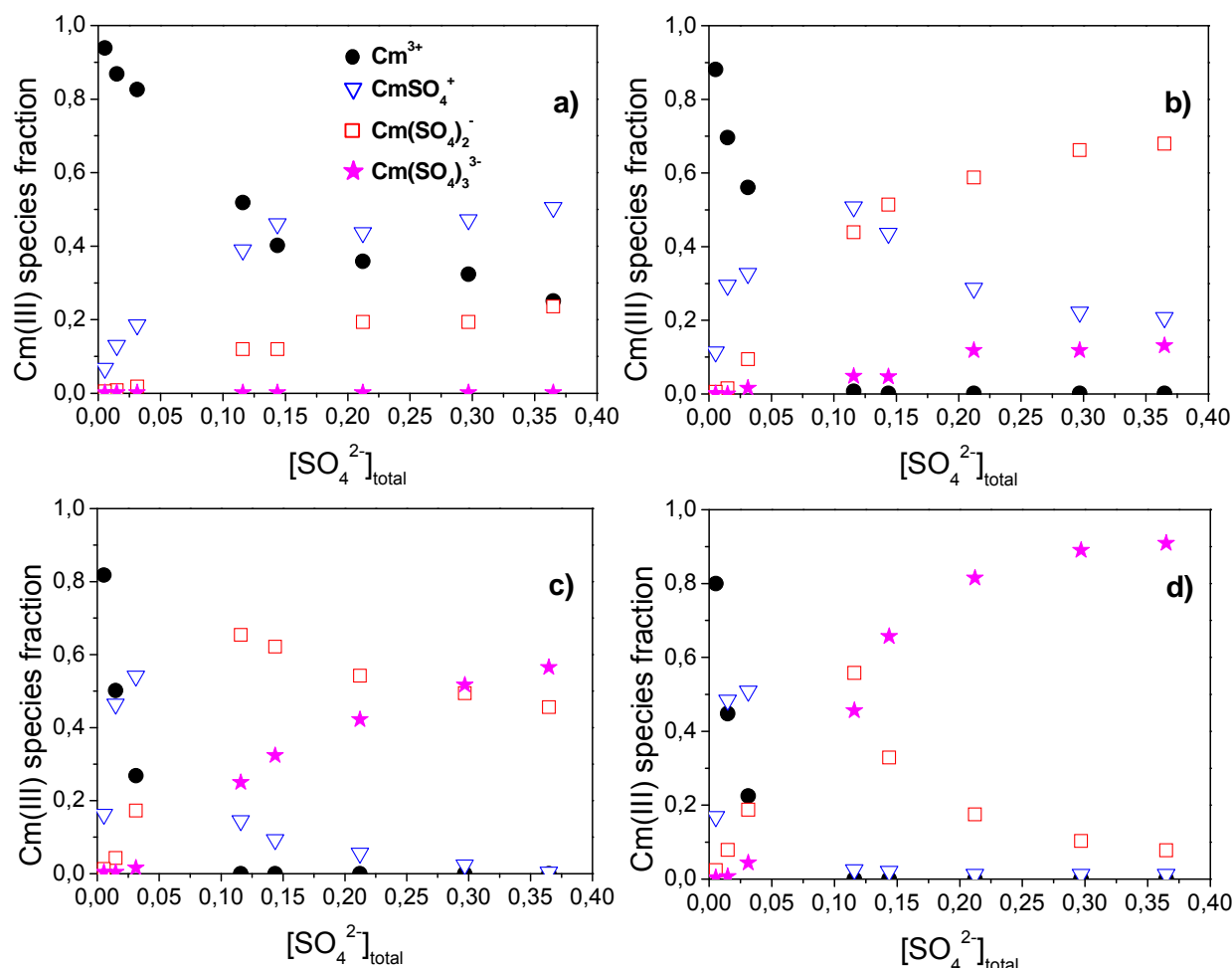
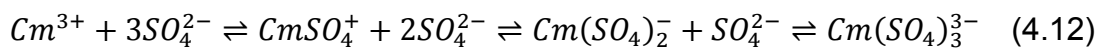


Abb. 4.30 Experimentell bestimmte Molfraktionen der Komplexe Cm^{3+} -Aquoion (Kreis), CmSO_4^+ (Quadrat), $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ (Dreieck) und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ (Stern) als Funktion von $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ bei $I_m = 2.0$ m und a) 25°C , b) 100°C , c) 160°C und d) 200°C .

4. Ergebnisse und Diskussion

Die so ermittelten Molfraktionen der einzelnen Spezies sind als Funktion von $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ bei vier verschiedenen Temperaturen in Abb. 4.30 dargestellt. Eine detaillierte Übersicht über die Molfraktionen der einzelnen Spezies bei sämtlichen untersuchten Bedingungen ist im Anhang gegeben.

Bei $T = 25^\circ\text{C}$ wird die Speziesverteilung in Lösung hauptsächlich von dem Cm^{3+} -Aquoion und dem CmSO_4^+ -Komplex bestimmt, deren Verhältnis zueinander sich mit steigender SO_4^{2-} -Konzentration zugunsten der einfach komplexierten Spezies hin verschiebt. Der Anteil des $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ -Komplexes beträgt bei $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} > 0.1 \text{ m}$ ca. 10% und steigt mit zunehmender Ligandenkonzentration auf ca. 20% an. Die Molfraktion des $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ -Komplexes ist dabei stets kleiner als 1%. Bei $T = 100^\circ\text{C}$ nimmt die Molfraktion des Cm^{3+} -Aquoions mit steigender Sulfatkonzentration deutlich schneller ab. Der Anteil des CmSO_4^+ -Komplexes steigt bis $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} \sim 0.1 \text{ m}$ an, fällt jedoch bei höheren Ligandenkonzentrationen wieder ab. Die Molfraktion des $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ -Komplexes steigt bei dieser Temperatur mit zunehmender Sulfatkonzentration schneller an und ab $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} \sim 0.1 \text{ m}$ stellt dieser Komplex die dominante Spezies in Lösung dar. Die Bildung des $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ -Komplexes wird ebenfalls leicht begünstigt, jedoch liegt sein Anteil stets unter 10%. Bei Temperaturen über 100°C verschiebt sich das chemische Gleichgewicht weiter in Richtung der zwei- und dreifach komplexierten Spezies. Bei $T = 200^\circ\text{C}$ ist das Cm^{3+} -Aquoion und der CmSO_4^{2+} -Komplex lediglich bei sehr niedrigen Ligandenkonzentrationen in auswertbaren Mengen in Lösung vorhanden. Bei höheren $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ wird die Speziesverteilung von dem $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ - und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ -Komplex bestimmt, wobei bei den höchsten Sulfatkonzentrationen der letztere Komplex mit ca. 90% die dominante Spezies darstellt. Die Ergebnisse zeigen, dass das chemische Gleichgewicht der Komplexbildung von $\text{Cm}(\text{III})$ mit SO_4^{2-} -Liganden



bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 auf 200°C stark auf die Seite der komplexierten Spezies hin verschoben wird.

4.3.3 Stabilitätskonstanten und Modellierung

Die Berechnung von temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten der schrittweisen Komplexbildung von Cm(III) mit SO_4^{2-} erfordert die Kenntnis der freien Sulfatkonzentration in Lösung als Funktion der Temperatur. Diese wird durch die Protonierung des SO_4^{2-} -Ions gemäß Reaktion 4.13 bestimmt.



Die thermodynamische Stabilitätskonstante für Reaktion 4.13 ist definiert nach Gl. 4.14.

$$K_{\text{HSO}_4^-}^0 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HSO}_4^-}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HSO}_4^-]_{\text{eq}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{HSO}_4^-}} \quad (4.14)$$

Dabei sind $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$, $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ und $[\text{HSO}_4^-]_{\text{eq}}$ die molalen Konzentrationen der jeweiligen Spezies im Gleichgewicht, a_i ist die Aktivität und γ_i der entsprechende Aktivitätskoeffizient von Spezies i . Aufgrund des verwendeten pH-Wertes von $\text{pH} \sim 1$, kann die Protonierung von HSO_4^- zu H_2SO_4 im Temperaturbereich von 25 bis 200°C vernachlässigt werden [PAL04].

Die temperaturabhängigen konditionellen Stabilitätskonstanten $\log K'(\text{HSO}_4^-)(T)$ für eine bestimmte Ionenstärke sind definiert nach Gl. 4.15.

$$K'(\text{HSO}_4^-) = \frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HSO}_4^-]_{\text{eq}}} = K_{\text{HSO}_4^-}^0 \cdot \frac{\gamma_{\text{HSO}_4^-}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (4.15)$$

Die $\log K'(\text{HSO}_4^-)(T)$ -Werte für Reaktion 4.13 sind für verschiedene Ionenstärken ($I_m = 0.0$ bis 5.0 (NaCl)) und im Temperaturbereich von 0 bis 250°C in der Literatur verfügbar [DIC90]. Diese Werte beziehen sich auf eine Lösung mit NaCl als Hintergrundelektrolyt, können aber dennoch für Berechnungen mit der SIT von Systemen mit NaClO_4 verwendet werden. Dies ist möglich, da die SIT lediglich Wechselwirkungen zwischen positiv und negativ geladenen Ionen berücksichtigt. Somit ändert sich beim Übergang von einem NaClO_4 - in ein NaCl-Medium nur der Aktivitätskoeffizient von H^+ , da anstelle von $\varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-)$ dann $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ verwendet werden muss. Diese Änderung ist zudem gering, da die jeweiligen Ioneninteraktionskoeffizienten ($\varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-)_{25^\circ\text{C}} = 0.14 \pm 0.02$; $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)_{25^\circ\text{C}} = 0.12 \pm 0.01$) sehr ähnlich sind [GUI03]. So unterscheiden sich die anhand der SIT bei 25°C berechneten $\log K'$ -Werte im NaClO_4 - und NaCl-Medium ($I_m = 2.0$) lediglich um 0.04

4. Ergebnisse und Diskussion

logarithmische Einheiten. Die Verwendung von $\log K'(\text{HSO}_4^-)(T)$ -Werten eines NaCl- auf ein NaClO_4 -System geht von einer annähernd gleichen Temperaturabhängigkeit von $\varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-)$ und $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$ aus, was im untersuchten Temperaturbereich in erster Näherung gegeben ist [YON06].

Der durch diesen Ansatz verursachte Fehler ist insbesondere bei $T > 100^\circ\text{C}$ deutlich kleiner, als der Fehler, der durch die Berechnung von $\log K'(\text{HSO}_4^-)(T)$ für das NaClO_4 -System mittels der SIT mit temperaturunabhängigen Ioneninteraktionskoeffizienten gemacht werden würde. Die Abschätzung dieses Fehlers wird anhand eines Vergleiches der so für $I_m = 2.0$ (NaCl) berechneten $\log K'(\text{HSO}_4^-)(T)$ -Werten mit Literaturdaten (welche auf $I_m = 2.0$ (NaCl) und $T = 25 - 200^\circ\text{C}$ extrapoliert wurden) [DIC90] durchgeführt (vergl. Kap. 4.2.3). Die so ermittelten Stabilitätskonstanten sind in Tab. 4.14 zusammengefasst. Die Daten zeigen insbesondere bei $T > 100^\circ\text{C}$ eine zunehmende Diskrepanz, welche bei $T = 200^\circ\text{C}$ ca. 0.4 Größenordnungen beträgt.

Tab. 4.14 Vergleich von $\log K'(\text{HSO}_4^-)(T)$ bei $I_m = 2.0$ (NaCl). **a)** Berechnet mittels SIT ($\varepsilon(i,k) = \text{const.}$), **b)** Literaturdaten [DIC90], **c)** Differenz von a zu b

T [$^\circ\text{C}$]	a) $\log K'(\text{HSO}_4^-)$ [nach SIT]	b) $\log K'(\text{HSO}_4^-)$ [DIC90]	c) $\Delta \log K'(\text{HSO}_4^-)$
25	-1.06	-1.01	0.05
50	-1.38	-1.30	0.08
75	-1.70	-1.59	0.11
100	-2.02	-1.87	0.15
120	-2.26	-2.08	0.18
140	-2.51	-2.28	0.23
160	-2.75	-2.47	0.28
180	-2.99	-2.64	0.35
200	-3.22	-2.83	0.39

Somit wurden die Berechnungen mit den $\log K'(\text{HSO}_4^-)(T)$ -Werte aus [DIC90] durchgeführt. Die Daten bei den in der vorliegenden Dissertation verwendeten Ionenstärken und Temperaturen wurden dabei durch Interpolation erhalten.

4. Ergebnisse und Diskussion

Für die Berechnung der freien Sulfatkonzentration als Funktion der Temperatur bei gegebener Gesamtkonzentration an SO_4^{2-} und gegebener Ionenstärke I_m werden folgende Annahmen gemacht:

- In wässriger Lösung ist Na_2SO_4 und NaClO_4 bei jeder Temperatur vollständig dissoziiert
- Die Gesamtkonzentration an Sulfat entspricht der Summe der Konzentrationen an SO_4^{2-} und HSO_4^- im Gleichgewicht

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{total} = [\text{SO}_4^{2-}]_{eq} + [\text{HSO}_4^-]_{eq} \quad (4.16)$$

- Die Gesamtkonzentration an Protonen entspricht der Summe der Konzentrationen an H^+ und HSO_4^- im Gleichgewicht

$$[\text{H}^+]_{total} = [\text{H}^+]_{eq} + [\text{HSO}_4^-]_{eq} \quad (4.17)$$

Die Gesamtkonzentration an H^+ entspricht dabei der Konzentration an zugegebener HClO_4 . Die Menge an Protonen, welche durch die Autoprotolyse von H_2O erzeugt werden, kann bei allen Temperaturen vernachlässigt werden [PAL04]. Durch Kombination von 4.16, 4.17 und der allgemeinen Lösung für quadratische Gleichungen ergibt sich Gl. 4.18, mit welcher die freie Sulfatkonzentration in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentrationen an SO_4^{2-} , H^+ und der $K'_{\text{HSO}_4^-}(T)$ -Werte als Funktion der Temperatur berechnen werden kann.

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{eq} = \frac{-([\text{H}^+]_{total} - [\text{SO}_4^{2-}]_{total} + K'_{\text{HSO}_4^-}(T)) + \sqrt{([\text{H}^+]_{total} - [\text{SO}_4^{2-}]_{total} + K'_{\text{HSO}_4^-}(T))^2 + 4K'_{\text{HSO}_4^-}(T) \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{total}}}{2} \quad (4.18)$$

In Abb. 4.31 sind die berechneten freien Sulfatkonzentrationen für zwei unterschiedliche $[\text{SO}_4^{2-}]_{total}$ und $I_m = 2.0$ im Temperaturbereich von 25 bis 200°C exemplarisch dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

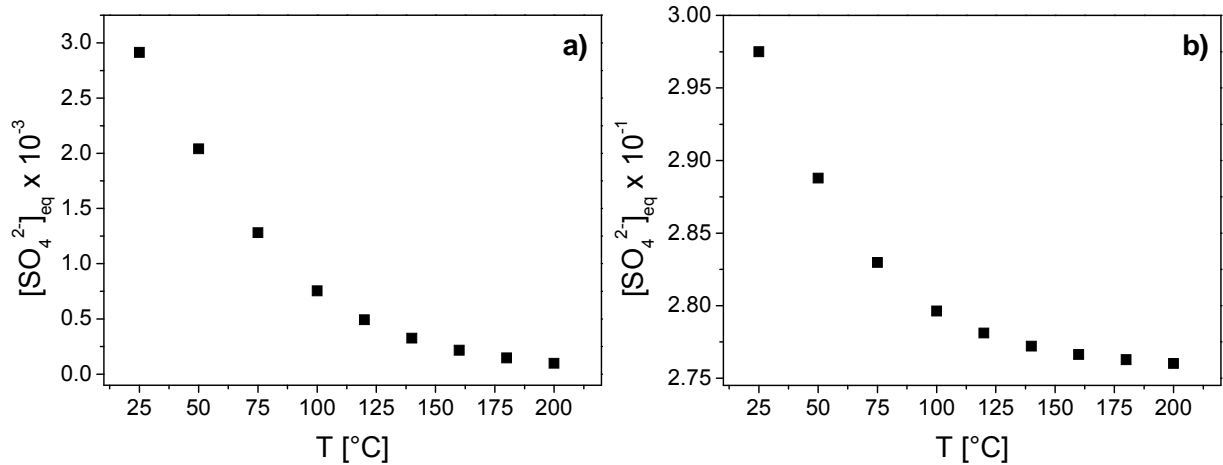


Abb. 4.31 Freie Sulfatkonzentration als Funktion der Temperatur bei $I_m = 2.0$ und **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ und **b)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 3.6 \cdot 10^{-1} \text{ m}$

Der Konzentrationsbereich an Sulfat, in welchem die Peakentfaltung verlässliche Daten für die Ableitung von Stabilitätskonstanten liefert, ist mittels linearer Steigungsanalyse bei allen Temperaturen überprüft worden. Einige exemplarische Steigungsanalysen bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 4.32 gegeben.

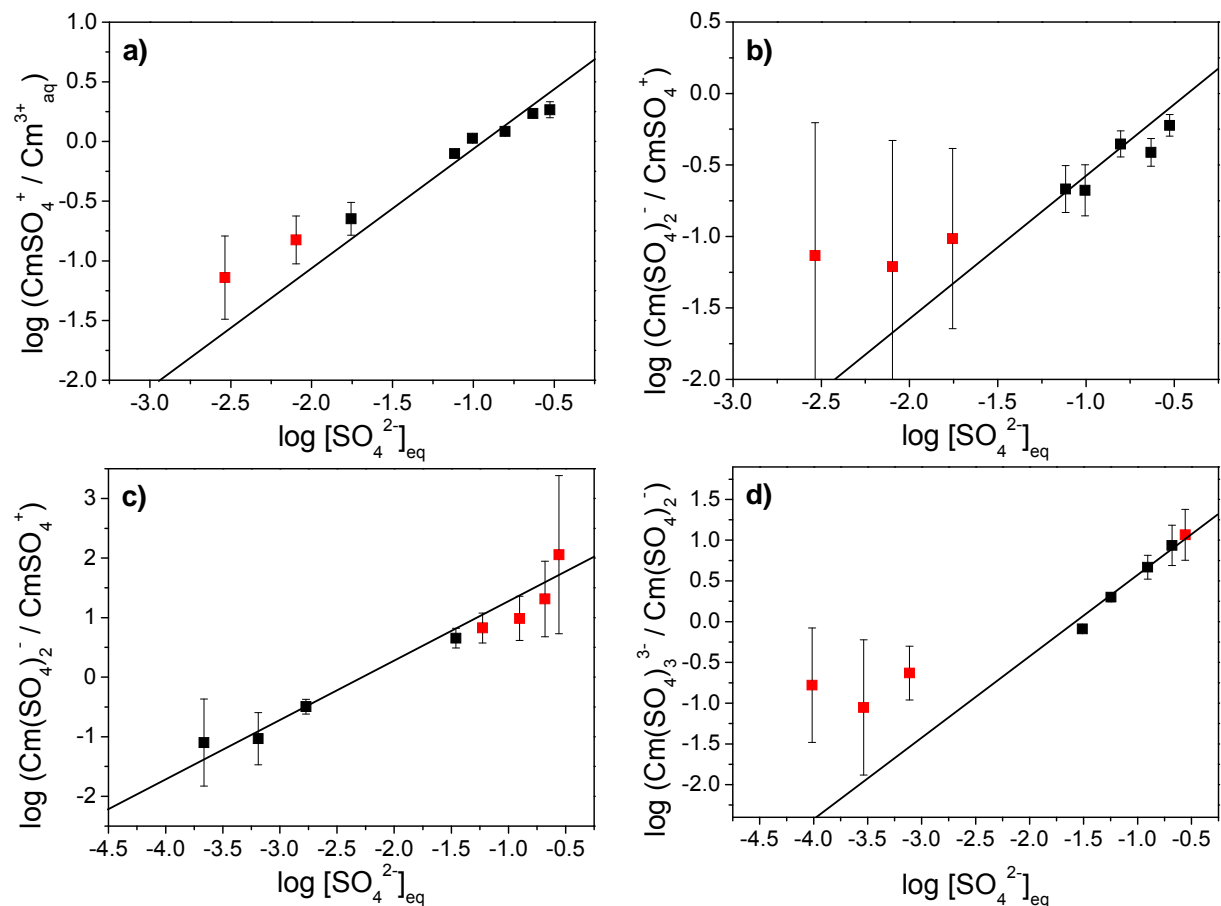


Abb. 4.32 Korrelation des Verhältnisses $\log ([\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}] / [\text{Cm}(\text{SO}_4)_{n-1}^{3-(2(n-1))}])$ gegen $\log [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$ bei **a)** $T = 25^\circ\text{C}$, $n = 1$, **b)** $T = 25^\circ\text{C}$, $n = 2$, **c)** $T = 160^\circ\text{C}$, $n = 2$ und **d)** $T = 200^\circ\text{C}$, $n = 3$.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die rot markierten Datenpunkte bezeichnen dabei Werte welche aus Speziationen stammen, bei welchen die Molfraktion von mindestens einer Komponente kleiner 10% ist. Die Steigung der gezeigten Gerade beträgt immer eins. Die Ursache der leichten Abweichung der Datenpunkte von der gegebenen Gerade könnte darin liegen, dass die Aktivitätskoeffizienten mit steigender SO_4^{2-} -Konzentration nicht mehr als konstant betrachtet werden können. Eine Berechnung von $\gamma_i(T)$ -Werten der kationischen Spezies in einer $\text{ClO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Lösung ist mit der SIT jedoch nicht möglich, da die hierfür erforderlichen $\varepsilon(i, \text{SO}_4^{2-})$ -Werte nicht bekannt sind ($i = \text{An}^{3+}$, AnSO_4^+ , $\text{An}(\text{SO}_4)_2^-$, $\text{An}(\text{SO}_4)_3^{3-}$) [GUI03]. Die Abweichungen der Datenpunkte liegen jedoch in ihrem Fehlerbereich und die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Spezies können somit in erster Näherung als konstant angenommen werden. Für $n = 1$ bestätigt die Slopeanalyse im gesamten Temperaturbereich die Bildung eines 1:1-Komplexes. Im Falle von $n = 2$ und $T = 25^\circ\text{C}$ bestätigt die Steigungsanalyse erst ab $\log [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} > -1.0$ die Bildung eines 1:2-Komplexes. Bei erhöhten Temperaturen ist dies auch bei niedrigeren SO_4^{2-} -Konzentrationen der Fall. Der $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ -Komplex wird bei $T = 25^\circ\text{C}$ nur in sehr geringen Konzentrationen gebildet, eine Steigungsanalyse ist bei dieser Temperatur daher nicht möglich. Bei $\log [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} > -1.0$ und erhöhten Temperaturen ist der Anteil dieses Komplexes jedoch ausreichenden für eine sichere Peakentfaltung, und die Steigungsanalysen bestätigen die Bildung eines 1:3-Komplexes.

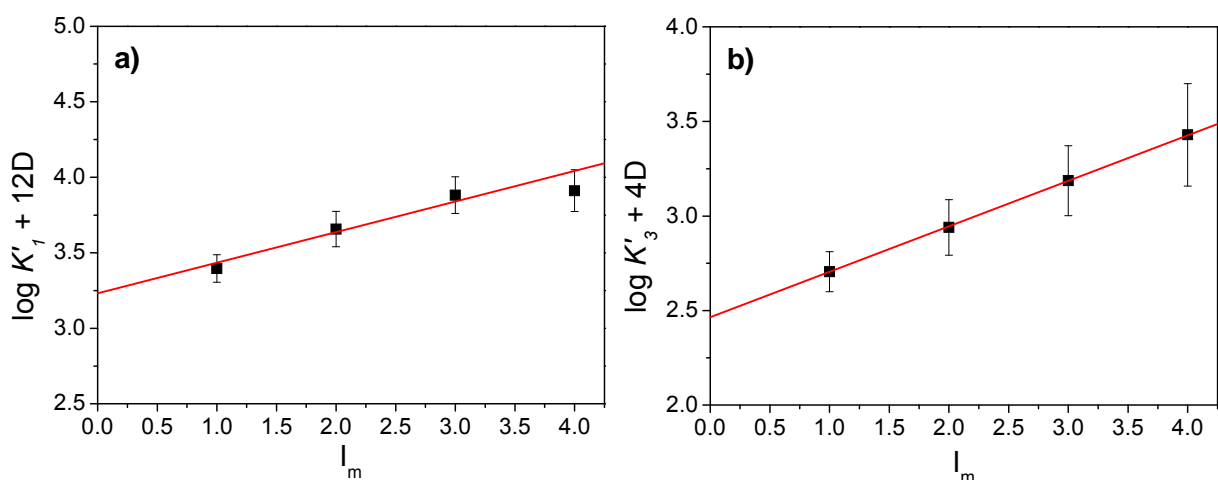


Abb. 4.33 Lineare SIT-Regressionsanalysen der schrittweisen Bildung von $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$. **a)** $n = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$ und **b)** $n = 3$; $T = 200^\circ\text{C}$.

Die konditionellen Stabilitätskonstanten $\log K'_n$ werden mit Hilfe der Molfraktionen der einzelnen Spezies und der freien Sulfatkonzentration anhand Gl. 4.19 ermittelt.

4. Ergebnisse und Diskussion

$$K'_n(T) = \frac{[Cm(SO_4)_n^{3-2n}](T)}{[Cm(SO_4)_{n-1}^{3-(2(n-1))}](T)} \cdot [SO_4^{2-}]_{eq}(T); \quad n = 1, 2, 3 \quad (4.19)$$

Im Falle der Messungen bei $I_m = \text{const.}$ werden die so erhaltenen $\log K'_n$ -Werte direkt mittels der SIT-Gleichung (Gl. 2.37) auf $I_m = 0$ extrapoliert. Hierzu werden temperaturunabhängige $\varepsilon(i,k)_{25^\circ\text{C}}$ -Werte aus [GUI03] verwendet. Bei $I_m = \text{var.}$ und $[SO_4^{2-}]_{\text{total}} = \text{const.}$ werden die $\log K^0_n$ -Werte mittels linearer SIT-Regressionsanalysen aus den $\log K'_n$ -Werten ermittelt (siehe Kap. 2.5.2). Zwei SIT-Regressionsanalysen (bei $T = 25, 200^\circ\text{C}$; $n = 1, 3$) sind in Abb. 4.33 dargestellt.

Tab. 4.15 Schrittweise thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log K^0_n$ der Komplexe $Cm(SO_4)_n^{3-2n}$, ermittelt bei **a)** $[SO_4^{2-}]_{\text{total}} = \text{var.}; I_m = 2.0$ und **b)** $I_m = \text{var.}; [SO_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.2 \text{ m.}$ **c)** Mittelwert aus a und b

T [°C]	a) $\log K^0_1$ $I_m = \text{const}$	b) $\log K^0_1$ $I_m = \text{var.}$	c) $\log K^0_1$ mean value	a) $\log K^0_2$ $I_m = \text{const}$	b) $\log K^0_2$ $I_m = \text{var.}$	c) $\log K^0_2$ mean value
25	3.46 ± 0.13	3.23 ± 0.03	3.35 ± 0.13	1.01 ± 0.44	1.23 ± 0.15	1.12 ± 0.44
50	3.69 ± 0.15	3.53 ± 0.08	3.61 ± 0.15	1.27 ± 0.57	1.46 ± 0.05	1.37 ± 0.57
75	4.57 ± 0.28	-	4.57 ± 0.28	1.50 ± 0.37	1.61 ± 0.01	1.56 ± 0.37
100	5.06 ± 0.72	-	5.06 ± 0.72	1.94 ± 0.37	1.97 ± 0.08	1.96 ± 0.37
120	5.54 ± 0.52	-	5.54 ± 0.52	2.14 ± 0.40	2.21 ± 0.13	2.18 ± 0.40
140	6.03 ± 0.60	-	6.03 ± 0.60	3.01 ± 0.19	-	3.01 ± 0.19
160	6.43 ± 0.69	-	6.43 ± 0.69	3.20 ± 0.15	-	3.20 ± 0.15
180	6.81 ± 0.80	-	6.81 ± 0.80	3.37 ± 0.17	-	3.37 ± 0.17
200	7.25 ± 0.91	-	7.25 ± 0.91	3.51 ± 0.09	-	3.51 ± 0.09
T [°C]	a) $\log K^0_3$ $I_m = \text{const}$	b) $\log K^0_3$ $I_m = \text{var.}$	c) $\log K^0_3$ mean value			
25	-1.17 ± 1.23	-	-1.17 ± 1.23			
50	0.12 ± 0.59	-	0.12 ± 0.59			
75	-0.18 ± 0.65	-	-0.18 ± 0.65			
100	0.40 ± 0.52	-	0.40 ± 0.52			
120	0.71 ± 0.41	1.08 ± 0.25	0.90 ± 0.41			
140	1.07 ± 0.34	1.26 ± 0.06	1.17 ± 0.34			
160	1.41 ± 0.34	1.80 ± 0.02	1.61 ± 0.34			
180	1.97 ± 0.26	2.25 ± 0.10	2.11 ± 0.26			
200	2.27 ± 0.23	2.46 ± 0.16	2.37 ± 0.23			

Die beiden so erhaltenen Sätze an $\log K^0_n$ -Werten sind in Tab. 4.15 zusammengefasst. Da im Falle der Untersuchungen bei konstanter

4. Ergebnisse und Diskussion

Sulfatkonzentration und variabler Ionenstärke die Molfraktion des Cm^{3+} -Aquoions bereits bei $T = 75^\circ\text{C}$ unter 10% liegt, können die aus dieser Messreihe ermittelten $\log K^0_1$ -Werte nur bis 50°C angegeben werden. Ähnliches gilt für die $\log K^0_2$ -Werte, welche bis 120°C ermittelt werden. Im Fall der $\log K^0_3$ -Werte dagegen ist die Molfraktion des $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ -Komplexes erst ab $T = 120^\circ\text{C}$ ausreichend groß um sichere Stabilitätskonstanten angeben zu können. Ein Vergleich der in Tab 4.15 gegebenen Werte ist in Abb. 4.34 dargestellt. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung der verfügbaren $\log K^0_n$ -Werte aus den beiden Messreihen innerhalb der Fehlergrenzen.

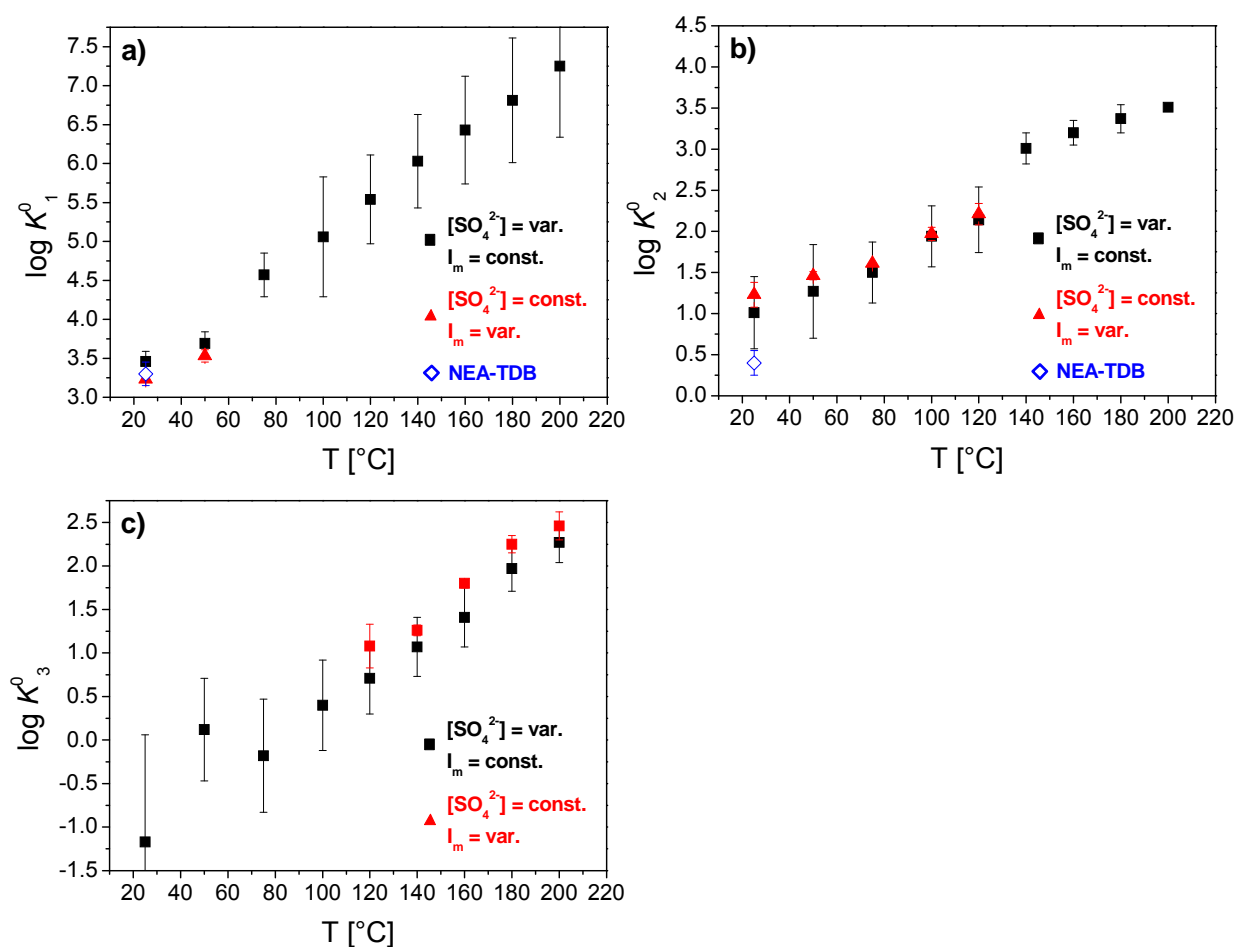


Abb. 4.34 Vergleich der temperaturabhängigen thermodynamischen Stabilitätskonstanten der schrittweisen Bildung der Komplexe $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ **a)** $\log K^0_1$, **b)** $\log K^0_2$, **c)** $\log K^0_3$. **Quadrate)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = \text{var.}; I_m = \text{const.}$, **Dreiecke)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = \text{const.}; I_m = \text{var.}$, **Raute)** NEA-TDB-Wert bei 25°C

Die in dieser Arbeit ermittelten $\log K^0_n$ -Werte sollen mit in der Literatur verfügbaren Stabilitätskonstanten verglichen werden. Hierbei ist es sinnvoll, lediglich Literaturdaten zu verwenden, welche mittels spektroskopischer Methoden ermittelt wurden. Wie in Kap. 2.2.3.3 bereits beschrieben liefern nicht-spektroskopische

Methoden Stabilitätskonstanten, die ein bis zwei Größenordnungen höher sind als entsprechende spektroskopisch ermittelte Werte. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert für $\log K^0_1 (\text{CmSO}_4^+, 25^\circ\text{C}) = 3.35 \pm 0.13$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem in der NEA-TDB empfohlenen Wert für die Bildung des analogen Am(III)-Komplexes $\log K^0_1 (\text{AmSO}_4^+, 25^\circ\text{C}) = 3.30 \pm 0.15$ [GUI03]. Er steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem in [NEC98] angegebenen Wert für $\log K^0_1 (\text{CmSO}_4^{2-}, 25^\circ\text{C}) = 3.28 \pm 0.03$, welcher mittels TRLFS ermittelt wurde. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert für $\log K^0_2 (\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-, 25^\circ\text{C}) = 1.12 \pm 0.44$ ist um ca. 0.7 logarithmische Einheiten größer als der entsprechende Wert in [GUI03] für die Bildung des analogen Am(III)-Komplexes ($\log K^0_2 (\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-, 25^\circ\text{C}) = 0.40 \pm 0.15$). Auch ein Vergleich mit dem in [NEC98] gegebenen Wert von $\log K^0_2 (\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-, 25^\circ\text{C}) = 0.31 \pm 0.03$ zeigt, dass der hier ermittelte Wert um ca. 0.8 logarithmische Einheiten größer ist. Ein Vergleich der $\log K^0_3$ -Werte ist nicht möglich, da hierzu keine Literaturdaten verfügbar sind.

Die Komplexierung von Actiniden mit SO_4^{2-} bei höheren Temperaturen wurde ausschließlich für UO_2^{2+} im Temperaturbereich von 25 bis 70°C untersucht [TIA09]. Ein Vergleich der Komplexierung von U(VI) und Cm(III) mit SO_4^{2-} ist zulässig, da die Stabilitätskonstanten der Komplexierung von U(VI) und Am(III) mit anorganischen Liganden (z.B. CO_3^{2-} , OH^- , F^- , PO_4^{3-}) ähnlich sind [GUI03]. Der von Rao et al. in [TIA09] ermittelte Werte für $\log K^0_1 (\text{UO}_2\text{SO}_4, 25^\circ\text{C}) = 3.23 \pm 0.08$ ist nur um ca. 0.1 logarithmische Einheiten kleiner als der entsprechende Wert für Cm(III) in dieser Arbeit. Auch der in [TIA09] angegebene Wert für $\log K^0_2 (\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}, 25^\circ\text{C}) = 0.99 \pm 0.15$ steht in guter über Übereinstimmung mit $\log K^0_2 (\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-, 25^\circ\text{C})$ dieser Arbeit.

Die in [TIA09] ermittelten $\log K^0_1$ -Werte zeigen im Temperaturbereich von 25 bis 70°C einen linearen Anstieg von 3.23 ± 0.08 auf 3.74 ± 0.08 . Dieser Anstieg ist bis ca. 60°C vergleichbar mit dem in dieser Arbeit ermittelten temperaturabhängigen Anstieg der $\log K^0_1$ -Werte. Bei 75°C ist der hier angegebene Wert jedoch um ca. 0.8 logarithmische Einheiten größer. Die $\log K^0_2$ -Werte in [TIA09] steigen bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 auf 70°C von 0.99 ± 0.15 auf 1.6 ± 0.16 annähernd linear an. Dieser Anstieg ist in guter Übereinstimmung mit dem temperaturabhängigen Anstieg der $\log K^0_2$ -Werte in dieser Arbeit.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die $\Delta\varepsilon_n$ -Werte ($n = 1, 2, 3$) der schrittweisen Bildung der einzelnen Cm(III)-Sulfat-Komplexe, welche anhand der Messungen bei konstanter Ligandenkonzentration ermittelt wurden, sind in Tab. 4.16 zusammengefasst. Der Wert für $\Delta\varepsilon_1(25^\circ\text{C}) = -0.20 \pm 0.01$ ist um ca. 0.05 Einheiten kleiner als der Literaturwert für $\Delta\varepsilon_1(\text{Am}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{AmSO}_4^+; 25^\circ\text{C}; \text{in NaClO}_4) = -0.15 \pm 0.11$, welcher anhand der in der NEA-TDB angegebenen Daten errechnet wurde [GUI03]. Der Wert für $\Delta\varepsilon_2(25^\circ\text{C}) = -0.04 \pm 0.05$ hingegen ist um 0.11 Einheiten größer als der Literaturwert für $\Delta\varepsilon_2(\text{AmSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Am}(\text{SO}_4)_2^-; 25^\circ\text{C}; \text{in NaClO}_4) = -0.15 \pm 0.11$ [GUI03]. Die Ursache dieser Diskrepanz könnte an der Tatsache liegen, dass die in [GUI03] gegebenen Werte für $\varepsilon(\text{Am}^{3+}, \text{ClO}_4^-)$, $\varepsilon(\text{AmSO}_4^+, \text{ClO}_4^-)$ und $\varepsilon(\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-, \text{ClO}_4^-)$ aus nicht-spektroskopischen Messungen stammen.

Tab. 4.16 $\Delta\varepsilon_n$ -Werte für die schrittweise Bildung von $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ ($n = 1, 2, 3$) in ClO_4^- -haltiger Lösung als Funktion der Temperatur

T [°C]	$\Delta\varepsilon_1$	$\Delta\varepsilon_2$	$\Delta\varepsilon_3$
25	-0.20 ± 0.01	-0.04 ± 0.06	-
50	-0.20 ± 0.03	-0.09 ± 0.02	-
75	-	-0.12 ± 0.01	-
100	-	-0.16 ± 0.04	-
120	-	-0.15 ± 0.06	-0.11 ± 0.08
140	-	-	-0.26 ± 0.02
160	-	-	-0.14 ± 0.01
180	-	-	-0.20 ± 0.05
200	-	-	-0.24 ± 0.08

Da die $\Delta\varepsilon_1$ -Werte lediglich bis 50°C verfügbar sind, kann keine Aussage zu ihrer Temperaturabhängigkeit getroffen werden. Die $\Delta\varepsilon_2$ -Werte zeigen im Temperaturbereich von 25 bis 120°C eine Abnahme um ca. 0.10 Einheiten. Die $\Delta\varepsilon_3$ -Werte nehmen im Temperaturbereich von 120 bis 200°C um ca. 0.13 Einheiten ab.

Die Temperaturabhängigkeit der, in Tab. 4.15c angegebenen, $\log K'_n$ -Werte ($n = 1, 2, 3$) ist linear mit der reziproken Temperatur korreliert. Somit können die Daten mittels der integrierten Van't Hoff-Gleichung (Gl. 2.40) angepasst werden. Die so erhaltene Modellierung der temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten ist in Abb. 4.35 gegeben, und die hieraus erhaltenen thermodynamischen Konstanten sind in Tab. 4.17 zusammengefasst.

4. Ergebnisse und Diskussion

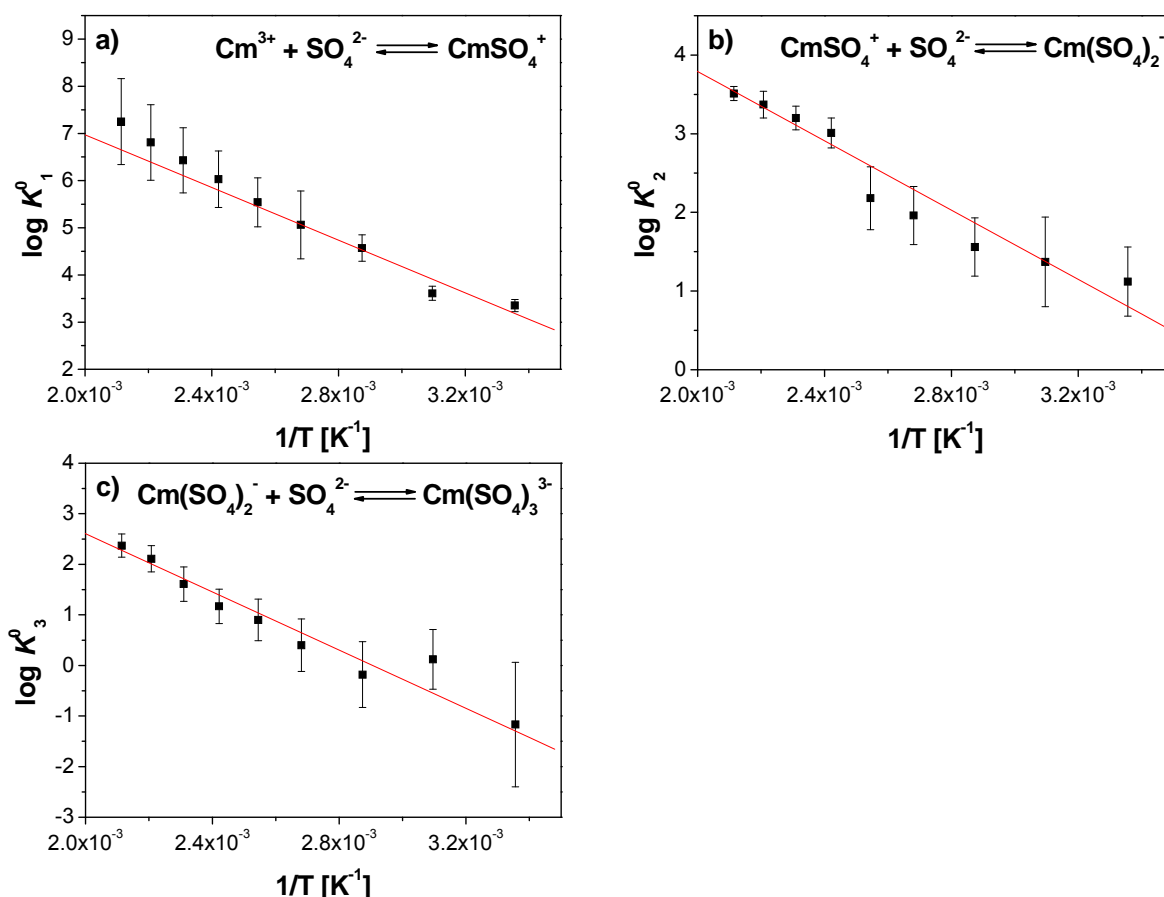


Abb. 4.35 Modellierung der Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten $\log K_n^0$ ($\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$) von der reziproken Temperatur. **a)** $n = 1$, **b)** $n = 2$ und **c)** $n = 3$

Die Ergebnisse zeigen eine positive Reaktionsenthalpie- und -entropiebilanz. Dies ist konsistent mit den thermodynamischen Daten der Komplexbildung von Cm(III) mit NO_3^- und F^- (siehe Kap. 4.1 und 4.2). Somit ist auch diese Komplexbildungsreaktion entropiegetrieben, was die Zunahme der Stabilitätskonstanten mit steigender Temperatur erklärt. Hierbei ist insbesondere der hohe $\Delta_r S_m^0$ -Wert für den starken Anstieg von $\log K_1^0$ verantwortlich. Die positive Reaktionsenthalpie und -entropie bestätigen zudem, dass es sich bei den $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ -Komplexen um Inner-Sphere-Komplexe handelt (siehe Kap. 4.1.3).

Tab. 4.17 Thermodynamische Daten für die schrittweise Komplexbildung von Cm(III) mit SO_4^{2-}

	$\text{Cm}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CmSO}_4^+$	$\text{CmSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^- + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$
$\Delta_r G_{m,25^\circ\text{C}}^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-19.11 ± 0.74	-6.39 ± 2.51	6.67 ± 7.01
$\Delta_r H_m^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	53.48 ± 5.80	42.21 ± 4.73	55.14 ± 8.59
$\Delta_r S_m^0$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	240.43 ± 18.16	157.02 ± 10.83	160.18 ± 20.36

4. Ergebnisse und Diskussion

Anhand Tab. 4.17 und der in der NEA-TDB angegebenen Standardbildungsenthalpien, -entropien und freie Bildungsenthalpien von Am^{3+} und SO_4^{2-} [GUI03], können die entsprechenden Werte für die Komplexe CmSO_4^+ , $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ errechnet werden. Die so ermittelten Werte sind in Tab. 4.18 gegeben.

Tab. 4.18 Thermodynamische Daten der Spezies F^- , Am^{3+} , CmSO_2^+ , $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$

	SO_4^{2-}	Am^{3+}	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$
$\Delta_f G_m^0, 25^\circ\text{C}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-744.0 $\pm 0.4^{\text{a}}$	-598.7 $\pm 4.8^{\text{a}}$	-1361.8 $\pm 4.5^{\text{b}}$	-2112.2 $\pm 2.4^{\text{b}}$	-2849.5 $\pm 4.2^{\text{b}}$
$\Delta_f H_m^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-909.3 $\pm 0.4^{\text{a}}$	-616.7 $\pm 1.5^{\text{a}}$	-1472.6 \pm 7.7 ^{b)}	-2339.7 $\pm 3.4^{\text{b}}$	-3197.9 $\pm 8.4^{\text{b}}$
S_m^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	18.5 $\pm 0.4^{\text{a}}$	-201.0 $\pm 0.2^{\text{a}}$	57.9 $\pm 2.1^{\text{b}}$	233.4 $\pm 8.3^{\text{b}}$	412.1 $\pm 12.7^{\text{b}}$

a) Daten aus [GUI03]; b) hier berechnet

Die hier errechneten $\Delta_f G_m^0, 25^\circ\text{C}$ -Werte der Komplexe CmSO_4^+ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ stehen in hervorragender Übereinstimmung mit den entsprechenden Daten für die analogen Am(III)-Komplexe in der NEA-TDB [GUI03]. Daten zum $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ -Komplex sind nicht verfügbar.

4.3.4 Fluoreszenzlebensdauern

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) wurde bei drei verschiedenen $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ -Konzentrationen untersucht. Die zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität dieser Proben bei $T = 25$ und 200°C ist in Abb. 4.36 dargestellt. Wie im Fall der Cm(III)-Nitrat- und -Fluorid-Komplexe zeigen auch die Fluoreszenzlebensdauern der Cm(III)-Sulfat-Komplexe eine monoexponentielle Abnahme bei allen untersuchten Temperaturen. Dies bestätigt den schnellen Austauschmechanismus der Liganden verglichen mit der Relaxationszeit des angeregten Cm(III)-Ions, welcher bereits in der Literatur beschrieben wurde [PAV96, FAN98]. Somit stellen die Fluoreszenzlebensdauern das arithmetische Mittel der Lebensdauern der einzelnen Spezies in Lösung dar.

4. Ergebnisse und Diskussion

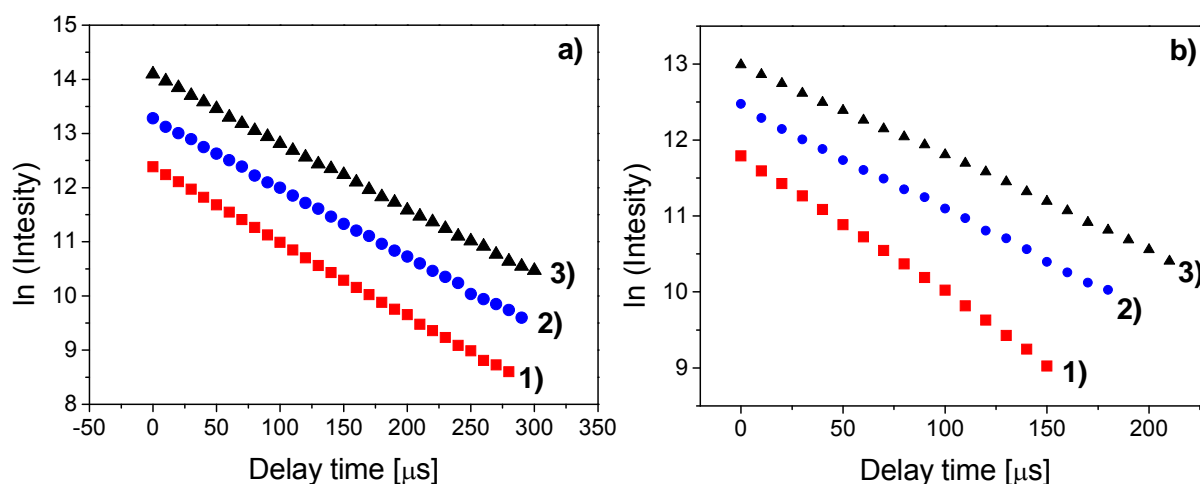


Abb. 4.36 Abnahme der Fluoreszenzintensität von Cm(III) als Funktion der Zeit bei **a)** $T = 25^{\circ}\text{C}$, **b)** $T = 200^{\circ}\text{C}$ und **1)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.031 \text{ m}$, $I_m = 2.0$, **2)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.144 \text{ m}$, $I_m = 2.0$ und **3)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.200 \text{ m}$, $I_m = 4.0$

Die experimentell ermittelten Lebensdauern und Speziationen der untersuchten Proben sind in Tab. 4.19 bei $T = 25, 100, 160$ und 200°C gegeben. Zusätzlich sind in Tab. 4.19 die berechneten Lebensdauern für $T = 25^{\circ}\text{C}$ angegeben. Die Berechnung beruht auf Gl. 2.30 und der experimentell ermittelten Speziation.

Tab. 4.19 Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) und der Molfraktionen Komplexe $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) bei $T = 25, 100, 160$ und 200°C und **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.0312 \text{ m}$, $I_m = 2.0$, **b)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.1437 \text{ m}$, $I_m = 2.0$ und **c)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.2004 \text{ m}$, $I_m = 4.0$

a)	Cm^{3+}	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	τ_{gemessen}	$\tau_{\text{calc.}}$, monodentat	$\tau_{\text{calc.}}$, bidentat
25 °C	0.83	0.19	0.02	> 0.01	74.3 μs	70.3 μs	72.7 μs
100 °C	0.56	0.33	0.10	0.02	65.2 μs	-	-
160 °C	0.27	0.54	0.17	0.02	58.7 μs	-	-
200 °C	0.23	0.51	0.19	0.04	55.0 μs	-	-
b)	Cm^{3+}	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	τ_{gemessen}	$\tau_{\text{calc.}}$, monodentat	$\tau_{\text{calc.}}$, bidentat
25 °C	0.40	0.46	0.12	0.02	78.9 μs	71.9 μs	77.7 μs
100 °C	> 0.01	0.44	0.51	0.05	75.6 μs	-	-
160 °C	> 0.01	0.09	0.62	0.32	75.9 μs	-	-
200 °C	> 0.01	0.02	0.33	0.66	74.3 μs	-	-
c)	Cm^{3+}	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	τ_{gemessen}	$\tau_{\text{calc.}}$, monodentat	$\tau_{\text{calc.}}$, bidentat
25 °C	0.33	0.53	0.16	> 0.01	83.3 μs	73.8 μs	83.3 μs
100 °C	> 0.01	0.20	0.71	0.11	81.7 μs	-	-
160 °C	> 0.01	0.01	0.44	0.59	79.1 μs	-	-
200 °C	> 0.01	0.01	0.09	0.90	82.4 μs	-	-

4. Ergebnisse und Diskussion

Bei Raumtemperatur zeigen die Fluoreszenzlebensdauern mit steigender $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ -Konzentration einen Anstieg von 74.3 μs auf 83.3 μs . Dies ist auf die sukzessive Bildung der $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ -Komplexe und der damit verbundenen Verdrängung von H_2O -Liganden aus der ersten Koordinationssphäre des $\text{Cm}(\text{III})$ -Ions zurückzuführen. Wird eine konstante Koordinationszahl des $\text{Cm}(\text{III})$ von 9 angenommen, führt eine monodentate Bindung eines SO_4^{2-} -Ions zu der Verdrängung von einem H_2O -Liganden aus der ersten Koordinationssphäre und die Fluoreszenzlebensdauern der einzelnen Spezies errechnen sich nach Gl. 2.30 zu $\tau(\text{Cm}^{3+})_{\text{mono}} = 65.8 \mu\text{s}$, $\tau(\text{CmSO}_4^+)_{\text{mono}} = 73.2 \mu\text{s}$, $\tau(\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-)_{\text{mono}} = 82.5 \mu\text{s}$ und $\tau(\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-})_{\text{mono}} = 94.5 \mu\text{s}$. Im Falle einer bidentaten Bindung führt die Komplexierung einer SO_4^{2-} -Ions zu der Verdrängung zweier H_2O -Liganden, woraus deutlich längere Fluoreszenzlebensdauern der einzelnen Spezies von $\tau(\text{CmSO}_4^+)_{\text{bi}} = 82.5 \mu\text{s}$, $\tau(\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-)_{\text{bi}} = 110.5 \mu\text{s}$ und $\tau(\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-})_{\text{bi}} = 167.5 \mu\text{s}$ resultieren. Wird bei 25°C basierend auf der Speziesverteilung eine mittlere Fluoreszenzlebensdauer errechnet, zeigt sich, dass die ermittelten Lebensdauern in sehr guter Übereinstimmung mit einem bidentaten Bindungsmodell stehen, wie es bereits in [PAV96] vorgeschlagen wurde.

Eine Erhöhung der Temperatur resultiert bei niedrigen Sulfatkonzentrationen in einer Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer von 74.3 auf 55.0 μs , trotz einer deutlichen Zunahme der Molfraktionen der komplexierten Spezies. Verglichen mit dem $\text{Cm}(\text{III})$ -Nitrat-System ist diese Abnahme der Lebensdauer bei sehr hohen Temperaturen deutlich schwächer ausgeprägt. Ein Vergleich mit der Fluoreszenzlebensdauer des Cm^{3+} -Aquoions im gleichen Temperaturbereich [LIN05] zeigt, dass die temperaturabhängige Abnahme der Fluoreszenzlebensdauern bei niedrigen SO_4^{2-} -Konzentrationen um ca. 25% geringer ist. Bei höheren Sulfatkonzentrationen verringert sich das Ausmaß dieser Abnahme weiter. So nimmt die Fluoreszenzlebensdauer bei $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.1437$ lediglich um 6% ab. Bei einer weiteren Erhöhung der Sulfatkonzentration auf $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.2004 \text{ m}$ und einer Ionenstärke von $I_m = 4.0$ zeigen die Lebensdauern einen relativ konstanten Wert von $82 \pm 5 \mu\text{s}$ bei allen Temperaturen. Die Ursache für diesen Effekt kann mit der sinkenden Anzahl an H_2O -Liganden in der ersten Koordinationssphäre zusammenhängen. Wird eine bidentate Bindung der Sulfatliganden bei allen Temperaturen zu Grunde gelegt, verringert sich bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 auf 200°C bei der niedrigsten untersuchten Ligandenkonzentration ($[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$

4. Ergebnisse und Diskussion

= 0.0312 m) die mittlere Anzahl der H₂O-Liganden in der ersten Koordinationsschale von 8.9 auf 6.7. Bei $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.2004 \text{ m}$ führt der gleiche Temperaturanstieg zu einer deutlich stärkeren Abnahme der Erstschalen-H₂O-Molekülen von 7.5 auf 3.3. Zusätzlich ist eine weitere Abnahme der mittleren Anzahl der H₂O-Moleküle in der ersten Koordinationsschale bei sehr hohen Temperaturen möglich. Dies ist durch das temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen einer neun- und einer achtfachen Koordinationszahl des Cm(III) bedingt [LIN05]. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass auch bei erhöhten Temperaturen die Erstschalen-H₂O-Moleküle einen wichtigen Pfad zur strahlungslosen Relaxation des angeregten Cm(III)-Ions darstellen. Gleichzeitig treten weitere Quenchprozesse auf, die für eine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauern mit steigender Temperatur verantwortlich sind.

4.4 Komplexierung von Cm(III) mit Chlorid bei T = 25 bis 200°C

Die untersuchten Proben enthalten 0.101 m HCl + (x - 0.101)m NaCl (mit x = 0.101, 0.511, 1.023, 1.548, 2.107, 2.646, 3.232, 3.780, 4.372). Die Ionenstärke I_m der einzelnen Proben entspricht der jeweiligen Chlorid-Konzentration. Eine detaillierte Zusammenstellung der untersuchten Proben ist in Kap. 3.1.4 gegeben. Die Fluoreszenzspektren wurden in der Hochtemperaturzelle aufgenommen (siehe Kap. 3.2.1).

4.4.1 Fluoreszenzspektren

Die temperaturabhängigen Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei zwei verschiedenen Cl⁻-Konzentrationen ($[Cl]_{total} = 0.505$ m und 3.502 m) im Temperaturbereich von 25 bis 200°C sind in Abb. 4.37 dargestellt.

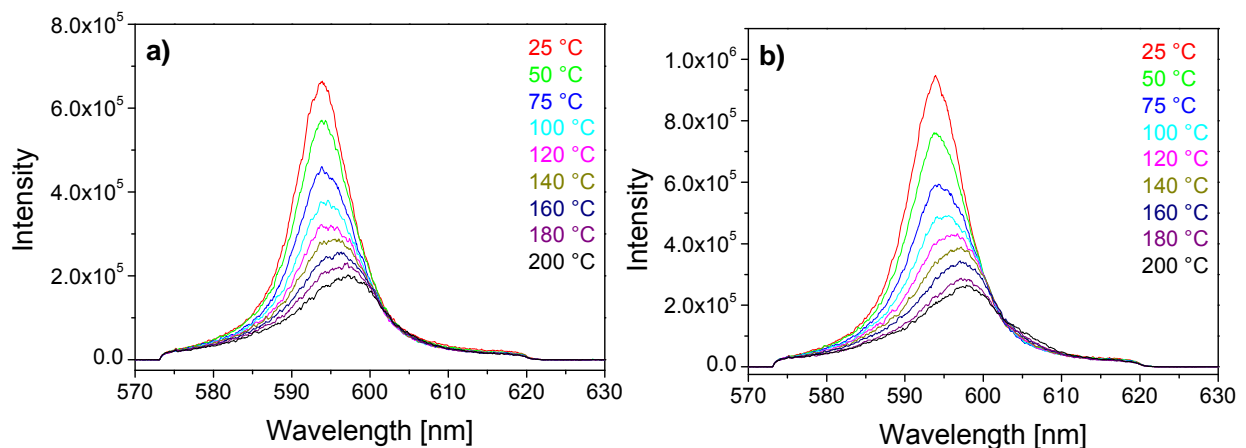


Abb. 4.37 Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei **a)** $[Cl]_{tot} = 0.505$ m und **b)** $[Cl]_{tot} = 3.502$ m

Die Fluoreszenzintensität nimmt im Temperaturbereich von T = 25 bis 200°C unabhängig von der Chloridkonzentration um ca. 44% ab. Ein Vergleich mit der temperaturabhängigen Abnahme des Cm³⁺-Aquoions zeigt, dass diese im gleichen Temperaturbereich ca. doppelt so groß ist [LIN05]. Der Intensitätsverlust des Cm(III)-Cl⁻-Systems ist vergleichbar mit der Abnahme der Fluoreszenzintensität des Cm(III)-SO₄²⁻-System im entsprechenden Temperaturbereich. Die Intensität des Cm(III)-NO₃⁻-Systems zeigt bis 160°C ebenfalls eine vergleichbare Abnahme, bei höheren Temperaturen erfolgt jedoch ein deutlich stärkerer Intensitätsverlust.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Fluoreszenzspektren zu gewährleisten sind diese auf gleichen Flächeninhalt normiert. Die so normierten Spektren von Cm(III) bei $[Cl]_{total} = 0.101, 1.548, 2.646$ und 4.372 m sind in Abb. 4.38 dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

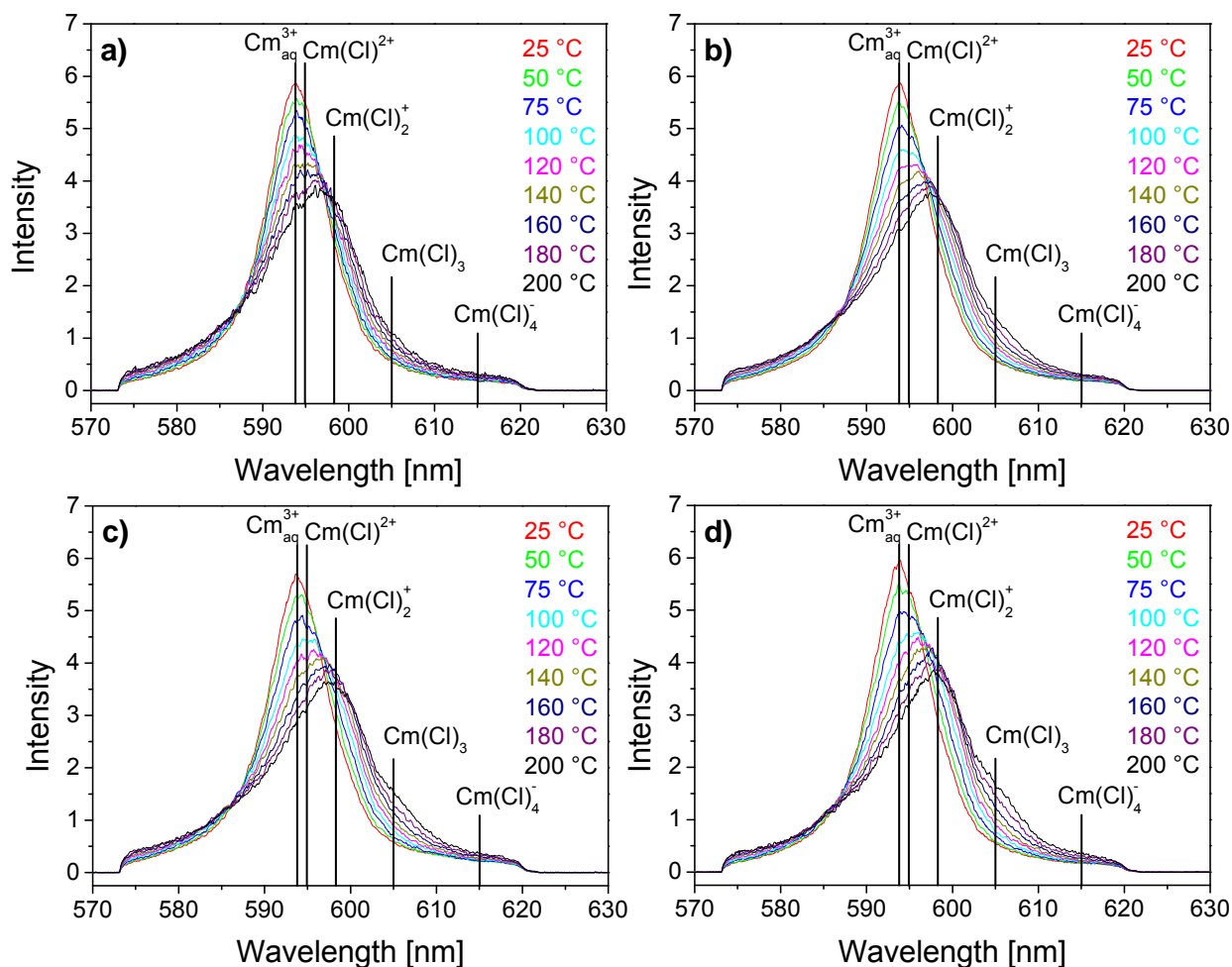


Abb. 4.38 Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C bei **a)** $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 0.101 \text{ m}$, **b)** $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 1.548 \text{ m}$, **c)** $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 2.646 \text{ m}$, **d)** $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 4.372 \text{ m}$

Die Maxima der Fluoreszenzbanden der Komplexe Cm^{3+} (593.8 nm), CmCl^{2+} (594.9 nm), CmCl_2^+ (598.3 nm), CmCl_3 (605.0 nm) und CmCl_4^- (615.0 nm) sind in der Literatur beschrieben [FAN95, ARI06]. Bei Raumtemperatur zeigen die Fluoreszenzspektren bei allen untersuchten Chloridkonzentrationen ausschließlich die Fluoreszenzbande des Cm^{3+} -Aquoions. Eine Schulter auf der langwelligen Seite oder eine bathochrome Verschiebung ist nicht zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass unter diesen Bedingungen keine Komplexbildung mit Cl^- stattfindet, was in Übereinstimmung mit Literaturdaten steht [FAN95, ARI06]. Eine Erhöhung der Temperatur hat jedoch eine deutliche bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzspektren zur Folge. So liegt das Maximum des Fluoreszenzspektrums bei $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 0.101 \text{ m}$ und $T = 200^\circ\text{C}$ bei ca. 597.0 nm und weist eine deutliche Schulter im Bereich des Cm^{3+} -Aquoions (593.8 nm) und des CmCl_2^+ -Komplexes (598.3 nm) auf. Bei höheren Chloridkonzentrationen und Temperaturen verschiebt

sich das Fluoreszenzspektrum weiter zu längeren Wellenlängen. Bei $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} > 1.548$ m und $T = 200^\circ\text{C}$ befindet sich das Maximum des Fluoreszenzspektrums bei ca. 598 nm, was darauf hindeutet, dass unter diesen Bedingungen die Bildung des CmCl_2^+ -Komplexes bevorzugt ist. Zusätzlich nimmt die Schulter im Bereich des Cm^{3+} -Aquoions ab und es bildet sich eine weitere Schulter bei ca. 605 nm aus, was aus der Bildung des CmCl_3 -Komplexes resultiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Raumtemperatur Cm(III) im untersuchten Konzentrationsbereich nicht von Cl^- komplexiert wird. Bei erhöhten Temperaturen hingegen erfolgt selbst bei niedrigen Chloridkonzentrationen eine deutlich verstärkte Bildung von CmCl_n^{3-n} -Komplexen ($n = 1, 2, 3$). Die einzelnen Spezies wurden dabei über die Lage ihrer Fluoreszenzbanden identifiziert, welche in hervorragender Übereinstimmung mit der Literatur sind [FAN95, ARI06].

4.4.2 Peakentfaltung

Im Gegensatz zu den in Kap. 4.1, 4.2 und 4.3 untersuchten Systemen, zeigt die Peakentfaltung der temperaturabhängigen Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Cl^- -haltiger Lösung einige entscheidende Probleme. Der hauptsächliche Grund hierfür ist die temperaturabhängige bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums des Cm^{3+} -Aquoions um ca. 3.5 nm. Hierdurch verschiebt sich diese Emissionsbande in den Wellenlängenbereich der Emissionsbande des CmCl_2^+ -Komplexes, der nur eine sehr geringe relative Verschiebung zum Cm^{3+} -Aquoion aufweist ($\Delta\lambda \sim 1$ nm). Deshalb ist es nicht möglich Reinspektren des CmCl_2^+ -Komplexes bei Temperaturen über 100°C abzuleiten. Desweiteren hat die Überlappung der Emissionsbanden des Cm^{3+} - und des CmCl_2^+ -Komplexes zur Folge, dass das Verhältnis dieser beiden Banden bei höheren Temperaturen durch Peakentfaltung nicht eindeutig bestimmt werden kann. Das Cm(III)-Chlorid-System zeigt die Grenzen der Spektrenevaluation mittels Peakentfaltung auf.

4.5 pH-Messung bei erhöhten Temperaturen

Eine Fragestellung die im Rahmen der vorliegenden Dissertation bearbeitet wurde ist die Entwicklung einer Methode zur pH-Messung bei erhöhten Temperaturen. Dies ist insbesondere für Liganden von Bedeutung, die eine starke pH-Abhängigkeit aufweisen (z.B. Fluorid).

Der erste Ansatz zur pH-Messung bei Temperaturen über 25°C erfolgte mit einem kommerziell erhältlichen ISFET-Sensor („ionenselektive Feldeffekttransistoren“) für Hochtemperatur-pH-Messungen (Tophit CPS471) in einer speziell dafür entwickelten Hochtemperaturmesszelle. Eine schematische Darstellung des Sensors ist in Abb. 4.39 links gegeben. Das Messprinzip dieser Elektrode beruht auf einer MOS-Transistoranordnung („metal oxide semiconductor“), bei der das metallische Gate als Steuerelektrode fehlt und das Medium sich in direktem Kontakt mit der Gate-Isolatorschicht („1“, Abb. 4.38) befindet. Der Gate-Isolator dient dabei als ionenselektive Schicht für H^+ -Ionen.

Die ersten Testmessungen erfolgten in 0.1 m HNO_3 im Temperaturbereich von 25 bis 110°C. Die Messdaten des pH-Sensors sind zusammen mit der jeweils eingestellten Temperatur in Abhängigkeit der Versuchszeit in Abb. 4.39 rechts dargestellt.

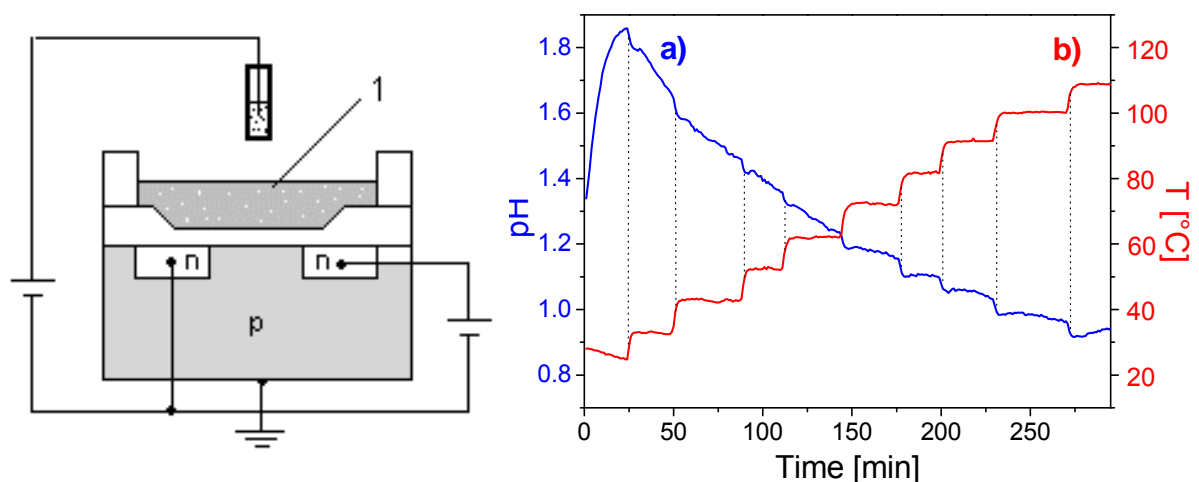


Abb. 4.39 links) schematischer Aufbau eines ISFET-ph-Sensors. **rechts)** pH-Messung mittels eines ISFET-pH-Sensors bei erhöhten Temperaturen. **a)** Änderung des pH-Wertes über die Messzeit, **b)** Eingestellte Temperatur während der Messzeit

Die Ergebnisse zeigen, dass der Sensor selbst über lange Messzeiten keinen konstanten pH-Wert liefert. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass es sich um einen Prozesssensor handelt, welcher für eine technische Anwendung unter hohen

Anströmgeschwindigkeiten vorgesehen ist. Jedoch brachte die Kopplung der Messzelle mit einer Umwälzpumpe keine Verbesserung. Wahrscheinlich ist die erzeugte Konvektionsströmung nicht ausreichend für den Sensor. Somit wurde dieser Ansatz zur pH-Messung bei erhöhten Temperaturen verworfen.

4.5.1 pH-Messung bei $T > 25^{\circ}\text{C}$ mittels UV/Vis-Spektroskopie

Ein weitere Ansatz zur Messung des pH-Wertes bei erhöhten Temperaturen stellt die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie von pH-sensitiven Indikatorfarbstoffen dar [RAG06]. Hierfür wurde eine Messzelle konstruiert, welche mit einer Quarzfaseroptik an ein UV/Vis-Spektrometer gekoppelt ist (siehe Kap. 3.2.1.2). In den nachfolgenden Kapiteln sind die Ergebnisse zu den einzelnen untersuchten Farbstoffen beschrieben.

4.5.1.1 Acridin

Um eine generelle Anwendbarkeit des experimentellen Aufbaus zu testen, wurden Absorptionsspektren von Acridin mittels der Hochtemperatur-UV/Vis-Messzelle im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 150°C aufgenommen. Die Anwendung dieses Farbstoffes für UV/Vis-basierte pH-Messungen bei erhöhten Temperaturen ist bereits in der Literatur beschrieben [HUH93, BUL95]. Die Absorptionsspektren wurden in 10^{-2} m HClO_4 ($\text{pH}_{25^{\circ}\text{C}} \sim 2$) bzw. 10^{-4} m KOH ($\text{pH}_{25^{\circ}\text{C}} \sim 2$) aufgenommen. Ein Vergleich der so gemessenen Spektren mit Literaturspektren ist in Abb. 4.40 gegeben. Das Spektrum der protonierten Spezies weist ein schmales Absorptionsmaximum bei 354 nm mit einer Schulter bei 339 nm auf. Zusätzlich befindet sich im Bereich von 380 bis 420 nm eine breite, intensitätsschwache Bande. Mit steigender Temperatur verringert sich die Intensität des Absorptionsmaximums bei 354 nm deutlich, und auch die Schulter bei 339 nm verliert zunehmend an Intensität. Die breite Bande im Bereich von 380 bis 420 nm zeigt ebenfalls eine sukzessive Abnahme mit steigender Temperatur. Die Literaturspektren sind dabei in sehr gute Übereinstimmung mit den Absorptionsbanden bei Raum- und bei erhöhten Temperaturen. Das Absorptionsspektrum der deprotonierten Spezies besteht aus einer breiten Absorptionsbande mit einem Maximum bei 355 nm und zwei Schultern bei jeweils 339 und 383 nm. Mit steigender Temperatur fällt die Intensität des Absorptionsmaximums geringfügig ab und auch die beiden Schultern zeigen eine leichte Abnahme. Die experimentell ermittelten temperaturabhängigen

4. Ergebnisse und Diskussion

Absorptionsspektren sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturspektren. Die Änderung der Absorptionsspektren ist im Temperaturbereich von 25 bis 150°C vollständig reversibel.

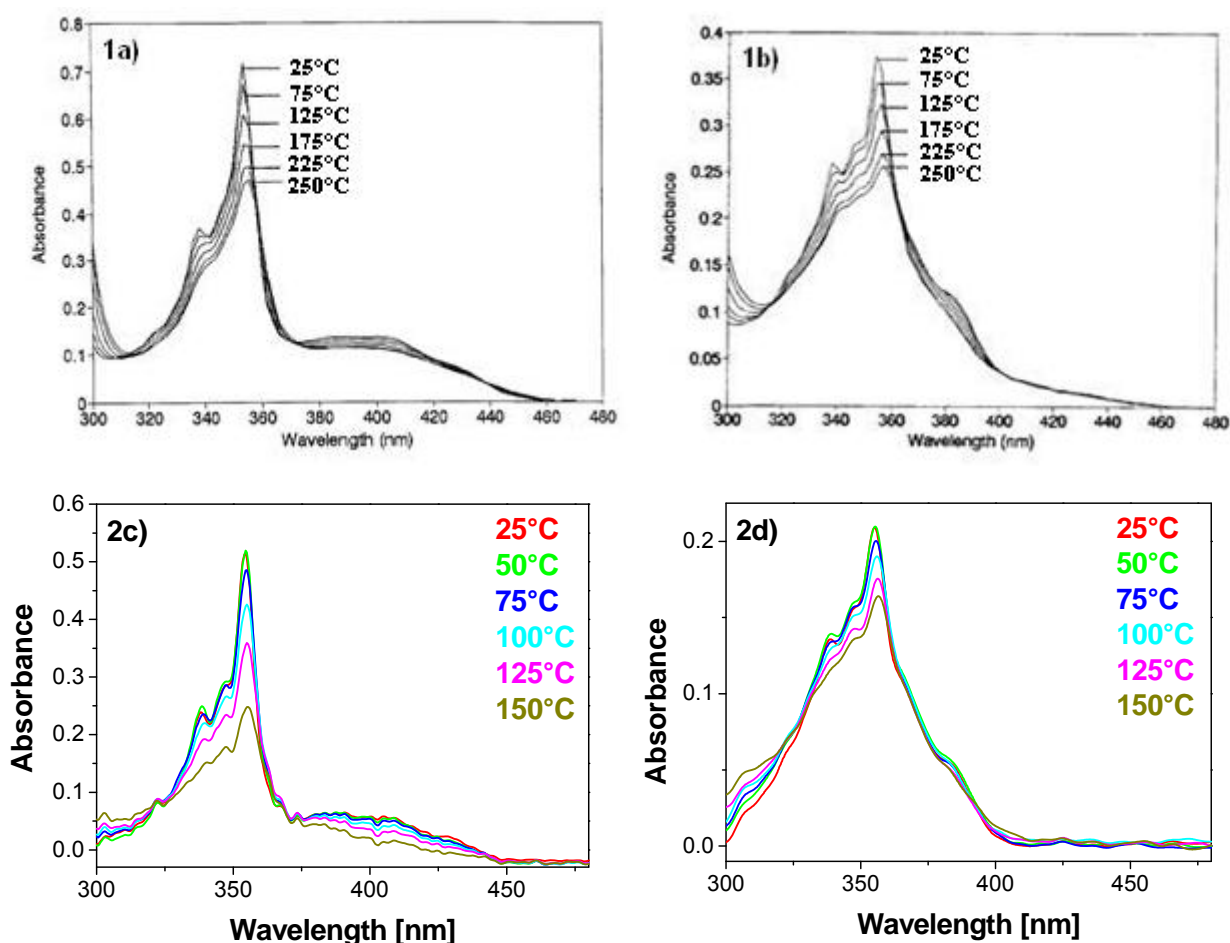


Abb. 4.40 1) Absorptionsspektren von Acridin aus der Literatur [HUH93] a) Protonierte Form, b) Deprotonierte Form. 2) In dieser Arbeit ermittelte Absorptionsspektren von Acridin bei c) pH_{25°C} = 2 und d) pH_{25°C} = 10 im Temperaturbereich von 25 bis 150°C

Bei Temperaturen über 150°C erfolgt eine starke Abnahme der Absorptionsintensität. Dieser Effekt ist irreversibel und deutet auf eine katalytische Zersetzung des Farbstoffes an der Ti-Oberfläche der verwendeten Messzelle (siehe Kap. 3.2.1.2) hin [HUH93]. Die Ergebnisse bestätigen die Anwendbarkeit der Hochtemperaturzelle für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen von Indikatorfarbstoffen bei erhöhten Temperaturen. Die Anwendbarkeit bei sehr hohen Temperaturen ist jedoch von der Stabilität des verwendeten Farbstoffes abhängig. Da der erfassbare pH-Bereich auf $pK_s(\text{Farbstoff}) \pm 1$ beschränkt ist, richtet sich die Auswahl eines geeigneten Farbstoffes nach dem pH-Wert der zu untersuchenden Lösung.

4.5.1.2 Bromphenol Blau

Der $pK_{s,25^\circ C}^0$ von Bromphenolblau liegt bei ca. 3.7, ein pH-Bereich in welchem die Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid untersucht wurde. Dieser Farbstoff ermöglicht die Messung des pH-Wertes vergleichbarer Proben als Funktion der Temperatur. Diese Ergebnisse sollen die TRLFS-Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid unterstützen. Da die Untersuchungen im Temperaturbereich von 20 bis 90°C durchgeführt wurden, erfolgen die Messungen des pH-Wertes bei entsprechenden Temperaturen.

4.5.1.2.1 Temperaturabhängigkeit des pK_{s}^0 -Wertes

Um Bromphenol Blau als pH-Indikator bei erhöhten Temperaturen anwenden zu können, muss die Temperaturabhängigkeit des pK_{s}^0 -Wertes ermittelt werden. Dies erfolgt anhand geeigneter Referenzsysteme mit bekanntem pH(T). In dieser Arbeit werden hierfür kommerziell erhältliche Puffersysteme verwendet. Eine Zusammenstellung der Puffer, deren Zusammensetzungen und des jeweiligen pH(T) im Temperaturbereich von 20 bis 90°C sind in Tab. 4.20 gegeben.

Tab. 4.20 Verwendete Puffersysteme. Zusammensetzung und pH bei T = 20 bis 90°C

	Puffer pH 1 Glycin/HCl	Puffer pH 3 Citrat/HCl	Puffer pH 4 Citrat/HCl	Puffer pH 6 Citrat/NaOH
	c(Glycin) = 0.002 m c(HCl) = 0.12 m c(NaCl) = 0.003 m	c(Citrat) = 0.04 m c(NaOH) = 0.08 m c(HCl) = 0.06 m	c(Citrat) = 0.056 m c(NaOH) = 0.11 m c(HCl) = 0.044 m	c(Citrat) = 0.06 m c(NaOH) = 0.16 m
T [°C]	pH	pH	pH	pH
20	1.00	3.00	4.00	6.00
30	1.01	3.00	4.01	6.03
40	1.01	2.98	4.01	6.04
50	1.01	2.97	4.00	6.06
60	1.02	2.97	4.00	6.10
70	1.02	2.97	4.00	6.12
80	1.02	2.97	4.00	6.17
90	1.02	2.96	4.00	6.24

Die Absorptionsspektren der protonierten und deprotonierten Formen des Farbstoffes sind anhand von Messungen in Pufferlösung mit pH ~ 1 bzw. pH ~ 6

4. Ergebnisse und Diskussion

zugänglich (Abb. 4.41, a und b). Die pH-Werte dieser Pufferlösungen liegen deutlich unter bzw. über dem $pK_s^0(25^\circ\text{C})$ -Wertes von Bromphenol Blau, wodurch eine nahezu vollständige Protonierung bzw. Deprotonierung des Farbstoffes gewährleistet ist. Die so ermittelten Spektren zeigen Absorptionsmaxima bei 428 nm (protonierte Form) und 591 nm (deprotonierte Form).

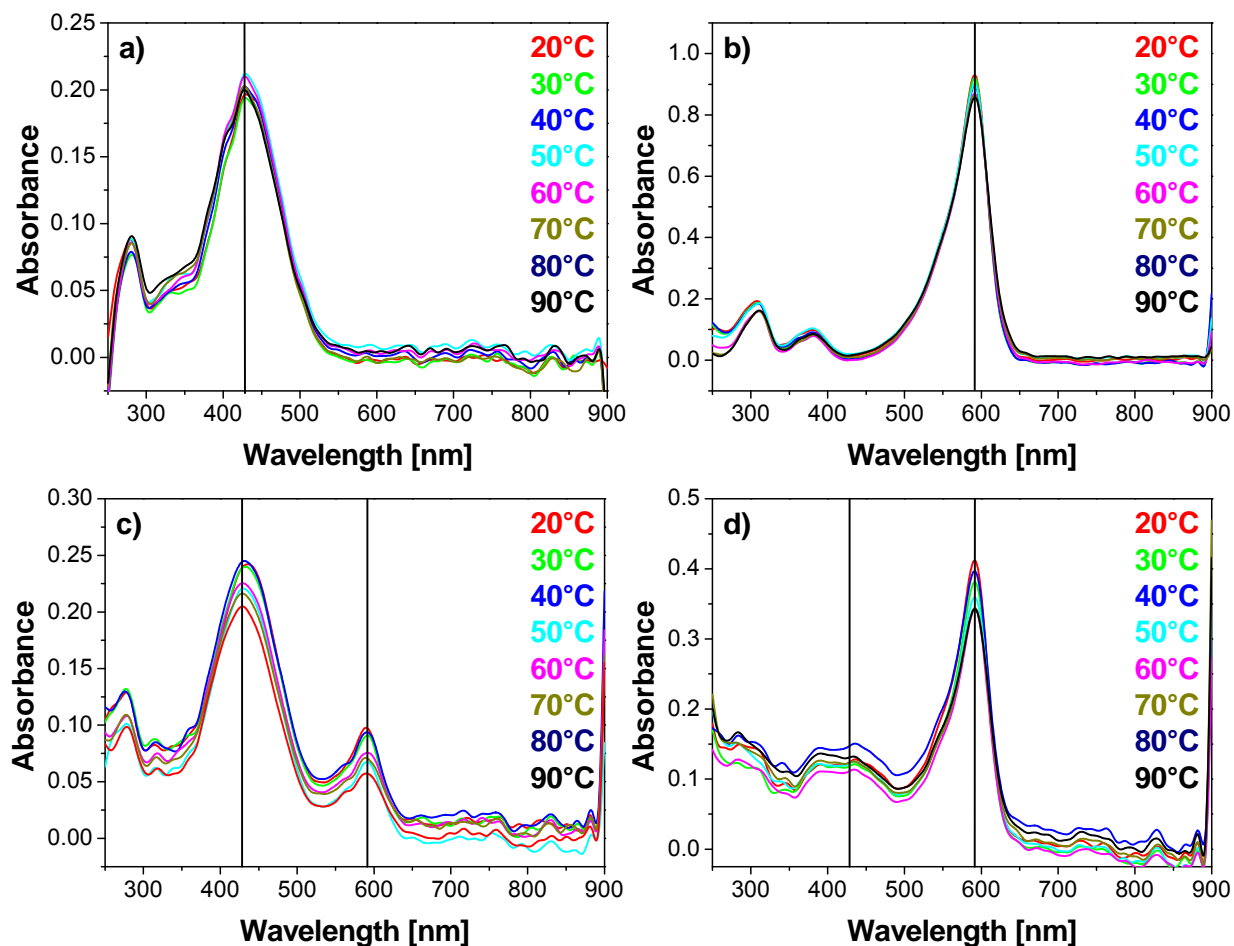


Abb. 4.41 Absorptionsspektren von Bromphenol Blau bei $T = 20 - 90^\circ\text{C}$ in Pufferlösungen bei **a)** $\text{pH} \sim 1$, **b)** $\text{pH} \sim 6$, **c)** $\text{pH} \sim 3$, **d)** $\text{pH} \sim 4$

Ein Vergleich mit verfügbaren Literaturspektren bestätigt die Zuordnung der Absorptionsbanden [FAT97, JAN00]. Die Absorptionsspektren von Bromphenol Blau in Pufferlösungen bei $\text{pH} \sim 3$ und $\text{pH} \sim 4$ sind als Funktion der Temperatur in Abb. 4.41, c und d dargestellt. Unter diesen Bedingungen liegen die protonierte und deprotonierte Form des Farbstoffes nebeneinander im Gleichgewicht vor. Die Absorptionsspektren bei diesen pH-Werten zeigen die charakteristischen Maxima der beiden Spezies. Bei $\text{pH} \sim 3$ liegt der Farbstoff größtenteils in protonierter Form vor während bei $\text{pH} \sim 4$ die deprotonierte Spezies überwiegt. Die relativen Anteile der

4. Ergebnisse und Diskussion

Spezies zueinander werden mit Hilfe der zuvor ermittelten Reinspektren durch eine Peakentfaltung ermittelt.

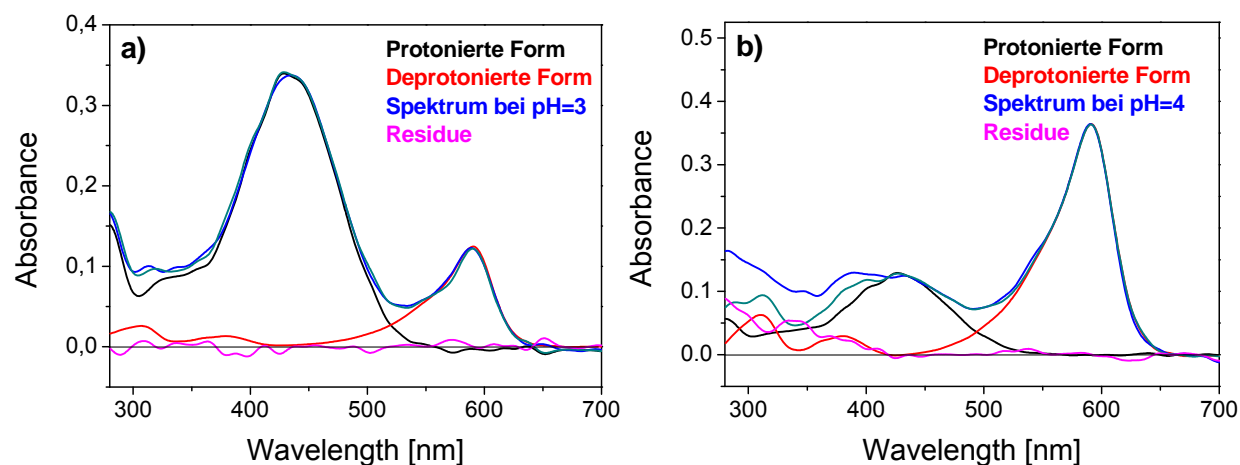


Abb. 4.42 Peakentfaltung der Absorptionsspektren von Bromphenol Blau in Pufferlösungen bei **a)** pH ~ 3 und $T = 30^\circ\text{C}$ und **b)** pH ~ 4 und $T = 90^\circ\text{C}$

Zwei exemplarische Peakentfaltungen sind in Abb. 4.42 dargestellt. Die Residuen zeigen, dass die gemessenen Spektren sehr gut mittels der ermittelten Reinspektren entfaltet werden können. Die so erhaltenen Molfraktionen der beiden Spezies sind in Tab. 4.21 für beide pH-Werte zusammengefasst.

Tab. 4.21 Temperaturabhängige Molfraktionen der protonierten (HInd) und deprotonierten (Ind⁻) Form von Bromphenol Blau in Pufferlösungen bei pH ~ 3 und ~ 4 , sowie die γ_{Ind^-} -Werte bei der jeweiligen Ionenstärke (vergl. Tab 4.20).

T [°C]	pH _(25°C) ~ 3			pH _(25°C) ~ 4		
	$\chi(\text{HInd})$	$\chi(\text{Ind}^-)$	γ_{Ind^-}	$\chi(\text{HInd})$	$\chi(\text{Ind}^-)$	γ_{Ind^-}
30	0.798 ± 0.1	0.203 ± 0.1	0.754	0.269 ± 0.1	0.710 ± 0.1	0.747
40	0.804 ± 0.1	0.193 ± 0.1	0.750	0.283 ± 0.1	0.689 ± 0.1	0.743
50	0.824 ± 0.1	0.174 ± 0.1	0.746	0.294 ± 0.1	0.669 ± 0.1	0.739
60	0.841 ± 0.1	0.174 ± 0.1	0.741	0.311 ± 0.1	0.655 ± 0.1	0.734
70	0.854 ± 0.1	0.155 ± 0.1	0.737	0.330 ± 0.1	0.649 ± 0.1	0.730
80	0.839 ± 0.1	0.170 ± 0.1	0.731	0.333 ± 0.1	0.607 ± 0.1	0.724
90	0.830 ± 0.1	0.170 ± 0.1	0.726	0.359 ± 0.1	0.605 ± 0.1	0.718

Bei beiden pH-Werten nimmt der Anteil der protonierten Form mit zunehmender Temperatur leicht zu. Da der pH-Wert der Pufferlösungen mit steigender Temperatur relativ stabil ist, sind die Änderungen der Speziation auf eine temperaturbedingte Änderung des pK_s^0 -Wertes zurück zu führen. Anhand der so ermittelten Molfraktionen und der Temperaturabhängigkeit der pH-Werte der verwendeten

4. Ergebnisse und Diskussion

Pufferlösungen, kann der pK_s^0 -Wert von Bromphenol Blau als Funktion der Temperatur errechnet werden.

$$pK_s^0(T) = pH(T) - \log \frac{Ind^-}{HInd} \cdot \gamma_{Ind^-}(T) \quad (4.20)$$

Hierbei ist die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten der deprotonierten Spezies γ_{Ind^-} zu beachten, der Aktivitätskoeffizient der protonierten Spezies γ_{HInd} wird eins gesetzt. Eine Berechnung von γ_{Ind^-} mittels der SIT ist nicht möglich, da die entsprechenden Ioneninteraktionskoeffizienten nicht bekannt sind. Da die Ionenstärken der verwendeten Pufferlösungen jedoch im Bereich von 0.1 bis 0.2 m liegen, können die $\gamma_{Ind^-}(T)$ -Werte mittels der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung berechnet werden (siehe Kap. 2.5.2 f).

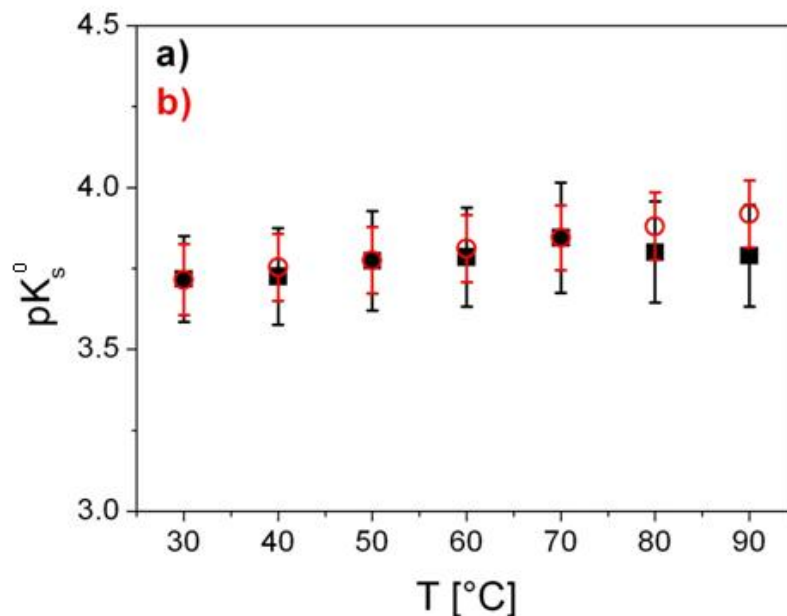


Abb. 4.43 Temperaturabhängigkeit des pK_s^0 -Wertes von Bromphenol Blau. Ermittelt in Pufferlösungen bei **a)** pH = 3 und **b)** pH = 4

Die anhand der zwei unabhängigen Messreihen ermittelten pK_s -Werte sind in Abb. 4.43 als Funktion der Temperatur dargestellt. Aus den Daten der beiden Messreihen wurde ein Mittelwert für $pK_s^0(T)$ von Bromphenol Blau errechnet. Dieser zeigt im Temperaturbereich von $T = 20$ bis 90°C einen leichten Anstieg von 3.7 ± 0.1 auf 3.83 ± 0.13 . Literaturdaten zur Temperaturabhängigkeit des pK_s^0 -Wertes von Bromphenol Blau sind nicht verfügbar.

4.5.1.2.2 Messung der Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes in fluoridhaltigen Lösungen

Die Untersuchungen erfolgten anhand zweier Lösungen mit unterschiedlichen F^- -Konzentrationen ($[F^-]_{\text{total}} = 2.3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $3.1 \cdot 10^{-3}$ m) und konstanter Ionenstärke ($I_m = 0.1$). Die totale Protonenkonzentration wurde mit $HClO_4$ auf $[H^+]_{\text{total}} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ m eingestellt. Da TRLFS-Untersuchungen an Cm(III)-haltigen Proben lediglich Cm(III)-Konzentrationen im Spurenkonzentrationsbereich erfordern ($[Cm(III)] \sim 10^{-7}$ m), beeinflusst seine An- oder Abwesenheit den pH-Wert nur sehr geringfügig und kann vernachlässigt werden. Somit ist auf die Zugabe von Cm(III) bei den pH-Messungen verzichtet worden. Die ermittelten Absorptionsspektren sind in Abb. 4.44 dargestellt.

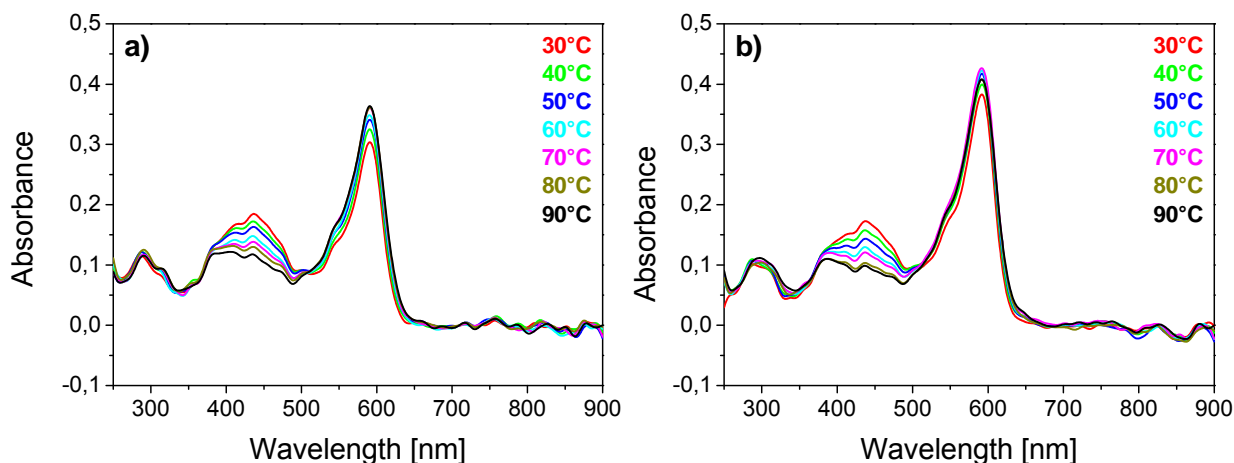


Abb. 4.44 Absorptionsspektren von Bromphenol Blau in wässriger Lösung bei **a)** $[F^-]_{\text{total}} = 2.3 \cdot 10^{-3}$ m, $I_m = 0.1$, $[H^+]_{\text{total}} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ m und **b)** $[F^-]_{\text{total}} = 3.1 \cdot 10^{-3}$ m, $I_m = 0.1$, $[H^+]_{\text{total}} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ m

Die Spektren zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden der protonierten (428 nm) und deprotonierten (591 nm) Form von Bromphenol Blau. Mit steigender Temperatur ist eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der deprotonierten Spezies zu erkennen. Die temperaturabhängige Speziesverteilung wurde durch Peakentfaltung ermittelt. Die so erhaltenen temperaturabhängigen Molfraktionen der beiden Spezies sind in Tab. 4.22 zusammengefasst. Der pH-Wert als Funktion der Temperatur errechnet sich anhand der Speziation und dem temperaturabhängigen pK_s^0 -Wert von Bromphenol Blau nach Gl. 4.21.

$$pH(T) = pK_s^0(T) + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \gamma_{Ind^-}(T) \quad (4.21)$$

Anhand der $pH(T)$ -Werte kann die Protonenkonzentration in Lösung als Funktion der Temperatur berechnet werden nach Gl. 4.22.

4. Ergebnisse und Diskussion

$$[H^+] = \frac{10^{-pH(T)}}{\gamma_{H^+}(T)} \quad (4.22)$$

Der temperaturabhängige Aktivitätskoeffizient von H^+ ($\gamma_{H^+}(T)$) wurde mittels der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung berechnet (siehe Kap. 2.5.2 f). Die Ergebnisse sind in Tab. 4.22 zusammengefasst.

Tab. 4.22 Temperaturabhängige Molfraktionen der protonierten (HInd) und deprotonierten (Ind⁻) Form von Bromphenol Blau in F⁻-haltiger Lösung ($[H^+]_{total} = 3.2 \times 10^{-4}$ m), der daraus errechnete pH(T)-Wert und die Protonenkonzentration in Lösung sowie $\gamma_{H^+}(T)$ (berechnet nach erw. Debye-Hückel).

T [°C]	$[F^-]_{total} = 2.3 \times 10^{-4}$, $I_m = 0.1$				$[F^-]_{total} = 3.1 \times 10^{-4}$, $I_m = 0.1$				γ_{H^+} ($I_m = 0.1$)
	$\chi(HInd)$	$\chi(Ind^-)$	pH	$[H^+]_{eq} \cdot 10^{-4}$ m	$\chi(HInd)$	$\chi(Ind^-)$	pH	$[H^+]_{eq} \cdot 10^{-4}$ m	
30	0.480 ± 0.1	0.536 ± 0.1	3.66 ± 0.08	2.82 ± 0.48	0.420 ± 0.1	0.651 ± 0.1	3.80 ± 0.09	2.04 ± 0.38	0.776
40	0.424 ± 0.1	0.562 ± 0.1	3.76 ± 0.09	2.25 ± 0.42	0.345 ± 0.1	0.664 ± 0.1	3.93 ± 0.11	1.52 ± 0.34	0.773
50	0.383 ± 0.1	0.596 ± 0.1	3.85 ± 0.10	1.84 ± 0.38	0.312 ± 0.1	0.711 ± 0.1	4.01 ± 0.12	1.27 ± 0.31	0.769
60	0.364 ± 0.1	0.620 ± 0.1	3.91 ± 0.11	1.61 ± 0.36	0.296 ± 0.1	0.711 ± 0.1	4.06 ± 0.13	1.14 ± 0.30	0.765
70	0.346 ± 0.1	0.635 ± 0.1	3.97 ± 0.11	1.41 ± 0.32	0.267 ± 0.1	0.720 ± 0.1	4.14 ± 0.14	0.95 ± 0.26	0.761
80	0.359 ± 0.1	0.625 ± 0.1	3.94 ± 0.11	1.52 ± 0.34	0.270 ± 0.1	0.697 ± 0.1	4.11 ± 0.14	1.03 ± 0.29	0.756
90	0.322 ± 0.1	0.665 ± 0.1	4.02 ± 0.12	1.27 ± 0.31	0.262 ± 0.1	0.712 ± 0.1	4.14 ± 0.14	0.96 ± 0.26	0.751

Um die Relevanz einer temperaturabhängigen pH-Messung bei der Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid im Temperaturbereich von T = 20 bis 90°C abzuschätzen, werden die experimentell ermittelten Daten mit berechneten pH-Werten verglichen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes einer fluoridhaltigen Lösung bei $pH_{25^\circ C} \sim 3.5$ hauptsächlich von folgendem chemischen Gleichgewicht bestimmt wird.



Der Einfluss der Autoprotolyse auf den pH-Wert kann unter diesen Bedingungen vernachlässigt werden [PAL04]. Die temperaturabhängige Stabilitätskonstante des Gleichgewichtes 4.23 bei einer definierten Ionenstärke ist gegeben nach Gl. 4.24

$$K'(T) = K^0(T) \cdot \frac{\gamma_{HF}(T)}{\gamma_{H^+}(T) \cdot \gamma_{F^-}(T)} \quad (4.24)$$

4. Ergebnisse und Diskussion

Dabei ist $K^0(T)$ die thermodynamische Stabilitätskonstante bei einer Temperatur T und $\gamma_i(T)$ der temperaturabhängige Aktivitätskoeffizient von Spezies i bei der vorhandenen Ionenstärke.

Unter der Annahme

$$[H^+]_{total} = [H^+]_{eq} + [HF]_{eq} \quad (4.25)$$

und

$$[F^-]_{total} = [F^-]_{eq} + [HF]_{eq} \quad (4.26)$$

berechnet sich die H^+ -Konzentration anhand der $K'_{HF}(T)$ -Werte und den Gesamtkonzentrationen an H^+ und F^- nach Gl. 4.27.

$$[H^+]_{eq} = \frac{-([H^+]_{tot} - [F^-]_{tot} + K') + \sqrt{([H^+]_{tot} - [F^-]_{tot} + K')^2 + 4K' \cdot [F^-]_{tot}}}{2} \quad (4.27)$$

Ein Vergleich der so errechneten mit den experimentell ermittelten freien Protonenkonzentrationen zeigt, eine gute Übereinstimmung im untersuchten Temperaturbereich (Abb. 4.45). Verglichen mit den experimentellen Werten zeigen die berechneten Daten im Temperaturbereich von $T = 50$ bis 80°C leicht höhere Werte. Diese Diskrepanz liegt aber innerhalb des Fehlerbereiches.

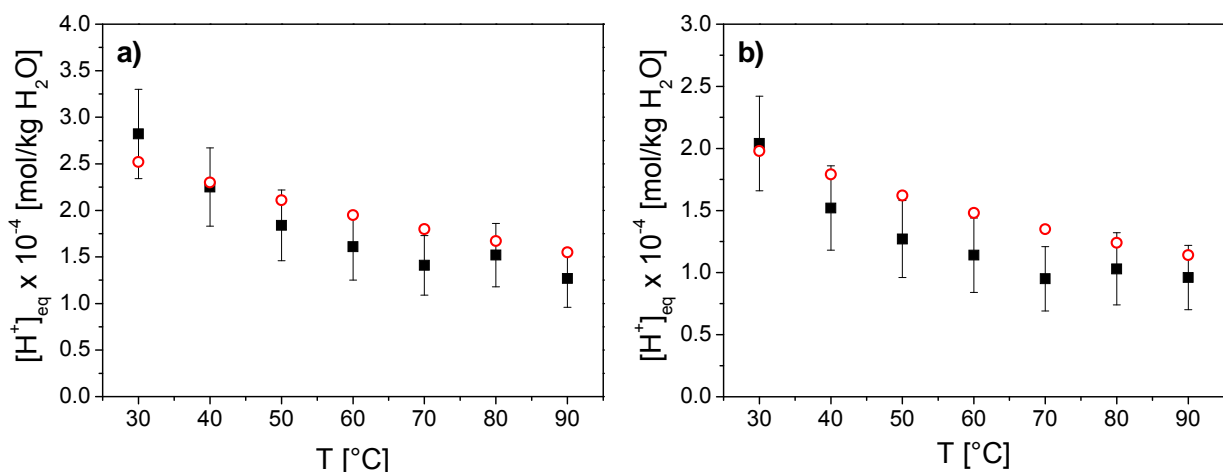


Abb. 4.45 Berechnete (Kreise) und gemessene (Quadrate) freie Protonenkonzentrationen bei $T = 30 - 90^\circ\text{C}$ in Lösungen mit $I_m = 0.1$, $[H^+]_{total} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ m}$ und **a)** $[F^-]_{total} = 2.26 \times 10^{-3} \text{ m}$ und **b)** $[F^-]_{total} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ m}$

Die Ergebnisse zeigen, dass die freie Protonenkonzentration im Temperaturbereich von $T = 20$ bis 90°C mit den in der Literatur verfügbaren thermodynamischen Daten

4. Ergebnisse und Diskussion

berechnet werden kann und eine zusätzliche temperaturabhängige pH-Messung somit nicht erforderlich ist. Dieses Ergebnis unterstützt die Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) mit F^- bei erhöhten Temperaturen (siehe Kap. 4.2 f).

Die Anwendbarkeit des Farbstoffes Bromphenol Blau auf pH-Messungen bei Temperaturen über 100°C wurde in einer Pufferlösung bei $\text{pH} \sim 3$ (siehe Tab. 4.20) untersucht. Die Ergebnisse zeigen eine starke, irreversible Abnahme der Absorptionsintensität bei $T > 120^\circ\text{C}$. Dies deutet auf eine katalytische Zersetzung des Farbstoffes bei höheren Temperaturen an der Ti-Oberfläche der Messzelle hin, ähnlich dem Farbstoff Acridin [HUH93].

4.5.1.3 Bromthymolblau

Ein weiterer Farbstoff, welcher für pH-Messungen bei erhöhten Temperaturen mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie verwendet werden kann, stellt Bromthymol Blau dar. Mit seinem $\text{pK}_s^0(25^\circ\text{C}) = 7.1$ wäre dieser Indikatorfarbstoff geeignet, um einen pH-Bereich zu erfassen, in welchem die Hydrolysereaktion von Cm(III) zum tragen kommt. Die Absorptionsspektren von Bromthymol Blau in 10^{-2} m HClO_4 ($\text{pH}_{25^\circ\text{C}} \sim 2$) bzw. 10^{-3} m KOH ($\text{pH}_{25^\circ\text{C}} \sim 11$) sind in Abb. 4.46 im Temperaturbereich von 25 bis 160°C dargestellt.

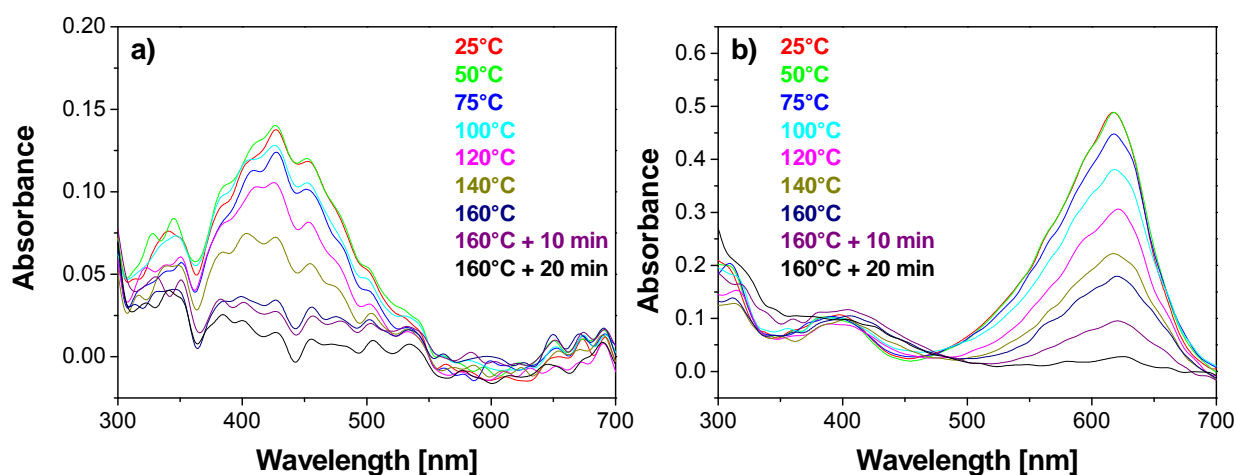


Abb. 4.46 Absorptionsspektren von Bromthymol Blau im Temperaturbereich von 25 bis 160°C in **a)** 10^{-2} m HClO_4 und **b)** 10^{-3} m KOH

In 10^{-2} m HClO_4 zeigt das Absorptionsspektrum von Bromthymol Blau eine Bande im Bereich von ca. 430 nm, welche der protonierten Spezies zugeordnet werden kann. In 10^{-3} m KOH hingegen tritt eine Absorptionsbande bei ca. 620 nm auf. Diese kann

der deprotonierten Form des Farbstoffes zugeordnet werden. Ein Vergleich mit Literaturdaten bestätigt diese Zuordnung [JOH01, QI01, MIL04].

Die Spektren zeigen eine deutliche Abnahme der Absorptionsintensität mit steigender Temperatur. Bis ca. 140°C verringert sich die Intensität beider Spektren um ca. 43%, wobei die Abnahme reversibel ist. Bei Temperaturen ab 160°C erfolgt eine deutlich stärkere Abnahme, welche nicht reversibel ist und auf eine Zersetzung des Farbstoffes Bromthymol Blau bei erhöhten Temperaturen hindeutet (vergleiche Kap. 4.5.1.1 und 4.5.1.2).

Die Ergebnisse zeigen, dass die pH-Messung bei erhöhten Temperaturen mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie von Indikatorfarbstoffen gut im Temperaturbereich bis 100°C angewandt werden kann. Ein Vergleich der, für eine fluoridhaltige Lösung ($[H^+]_{\text{tot}} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$) experimentell ermittelten mit berechneten $[H^+]_{\text{eq}}$ -Werten zeigt, dass der pH-Wert in Temperaturbereich von 20 bis 90°C gut mittels Rechnung erfasst werden kann. Dieses Ergebnis unterstützt die Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) mit F^- bei erhöhten Temperaturen (siehe Kap. 4.2 f). Bei Temperaturen über 100°C zeigen die untersuchten Indikatorfarbstoffe jedoch eine Zersetzung, welche wahrscheinlich durch die Ti-Oberfläche der verwendeten Messzelle katalysiert wird. Somit kann die in dieser Dissertation angewandte Methode zur pH-Messung bei erhöhten Temperaturen nur bis zu Temperaturen von ca. 100°C genutzt werden.

4.6 Entwicklung einer Messzelle für EXAFS-spektroskopische Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde eine Messzelle für EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an radioaktiven Lösungen bei erhöhten Temperaturen entwickelt. Die technischen Details der entsprechenden Hochtemperaturzelle sind in Kap. 3.2.1.3 gegeben.

4.6.1 Testmessungen an einer inaktiven Zr(IV)-Lösung

Die ersten Tests des experimentellen Aufbaus wurden an einer inaktiven Zr(IV)-Lösung ($[\text{Zr}^{4+}]_{\text{total}} = 10^{-3} \text{ m}$) durchgeführt. Da die Absorptionsenergie der Zr-K-Kante (17.99 keV) ähnlich der Absorptionsenergie der Am-L_{III}-Kante (18.51 keV) ist, dient Zirkon als inaktives Analogon für Americium. Die erste Messung erfolgte bei 25°C in der Messzelle, welche mit optischen Quarzfenstern ausgestattet war. Das über 12 Scans gemittelte XAFS-Spektrum von Zr(IV) ist in Abb. 4.47a dargestellt.

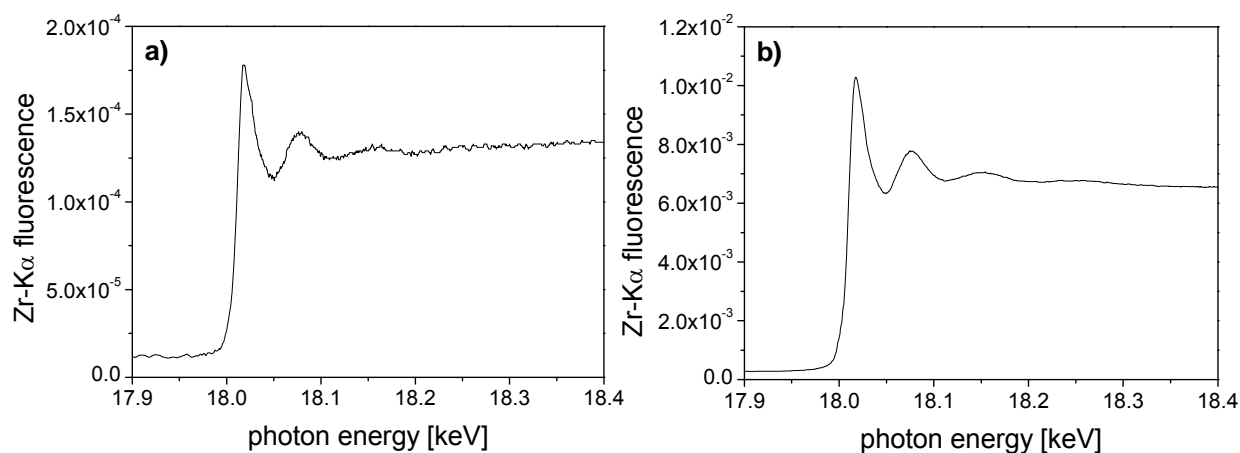


Abb. 4.47 XAFS-Spektrum von Zr(IV) an der K-Kante. Messungen in der Hochtemperaturzelle mit **a)** Quarzfenstern, Spektrum über 12 Scans gemittelt und **b)** Fenster aus metallischem Be, Spektrum über 7 Scans gemittelt.

Die zweite Testmessung erfolgte an der gleichen Zelle, jedoch wurde das Eintrittsfenster und das Fenster auf der Seite des Fluoreszenzdetektors gegen Fenster aus metallischem Beryllium ausgetauscht. Das über 7 Scans gemittelte Spektrum ist in Abb. 4.46b dargestellt. Der Vergleich der beiden Spektren zeigt eine Steigerung der detektierbaren Fluoreszenzintensität ca. zwei Größenordnungen bei der Anwendung von Be-Fenster. Um einen Vergleich der Spektren zu ermöglichen, wurden diese auf den Kantenhub normiert. Die so normierten XAFS-Spektren sind in Abb. 4.48 gegeben.

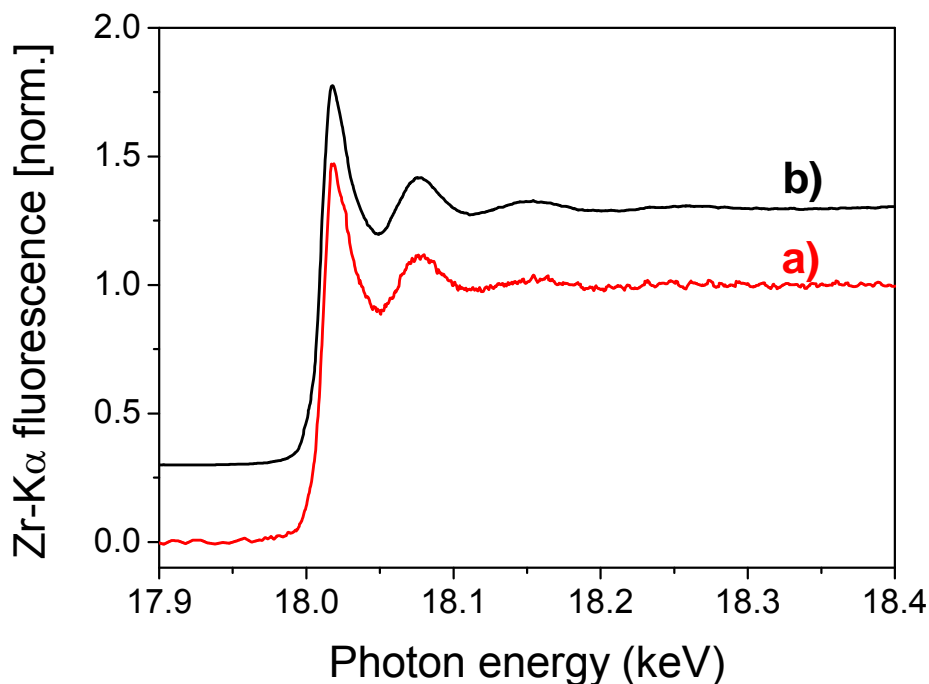


Abb. 4.48 Normierte XAFS-Spektren von Zr(IV) an der K-Kante. Messungen in der Hochtemperaturzelle mit **a)** Quarzfenstern, Spektrum über 12 Scans gemittelt und **b)** Fenster aus metallischem Be, Spektrum über 7 Scans gemittelt.

Aufgrund der geringen Intensität ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Spektrums, welches durch Quarzfenstern aufgenommen wurde, nicht ausreichend für eine EXAFS-Auswertung. Hingegen zeigt das durch Be-Fenster aufgenommene XAFS-Spektrum, bedingt durch die wesentlich höhere Fluoreszenzintensität eine deutlich bessere Qualität. Die so erzielte Verbesserung ermöglicht EXAFS-Untersuchungen mit der Hochtemperaturmesszelle.

4.6.2 EXAFS-Untersuchungen einer aktiven Am(III)-Lösung bei erhöhten Temperaturen

Die Untersuchungen wurden an einer Lösung mit $[\text{Am}^{3+}]_{\text{total}} = 10^{-3} \text{ m}$ und $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ durchgeführt. Die Ionenstärke entspricht der Gesamtkonzentration an Nitrat und der $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ -Wert wurde mit HNO_3 auf 1 eingestellt. Ein Vergleich der XAFS-Spektren an der Am-L_{III} Kante bei 25 und 200°C ist in Abb. 4.49 dargestellt. Beide Spektren zeigen die für die Am-L_{III} Kante typische Absorption bei einer Photonenenergie von ca. 18.52 keV. Die Spektren zeigen keine deutliche Änderung mit steigender Temperatur. Allerdings konnte aufgrund technischer Probleme das Spektrum bei 200°C nur über 4 Scans gemittelt werden. Dadurch ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nicht ausreichend für eine EXAFS-Auswertung.

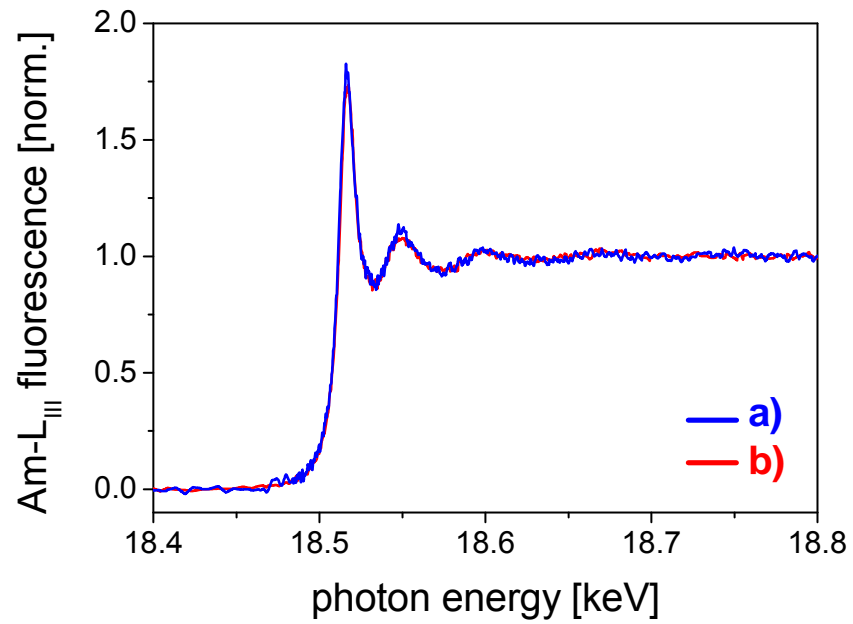


Abb. 4.49 XAFS-Spektrum an der Am-L_{III} Kante, gemittelt über 4 Scans bei **a)** 25°C und **b)** 200°C

Generell zeigen die Ergebnisse, dass EXAFS-spektroskopische Untersuchungen sowohl bei Raum- als auch bei erhöhten Temperaturen in der konstruierten Messzelle an aktiven Probenlösungen möglich sind.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Das Thema der vorliegenden Dissertation ist die Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) mit anorganischen Liganden bei erhöhten Temperaturen mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS). Die betrachteten Ligandensysteme sind Nitrat (NO_3^-), Fluorid (F^-), Sulfat (SO_4^{2-}) und Chlorid (Cl^-). Die Untersuchungen wurden in einer speziellen Hochtemperaturfluoreszenzzelle durchgeführt in welcher TRLFS-Untersuchungen bis 200°C möglich sind. Die Systeme Cm(III)- NO_3^- , Cm(III)- SO_4^{2-} und Cm(III)- Cl^- wurden im Temperaturbereich von 5 bis 200°C (NO_3^-) bzw. 25 bis 200°C (SO_4^{2-} , Cl^-) in der Hochtemperaturzelle untersucht. Das Cm(III)- F^- -System hingegen zeigte in der Hochtemperaturzelle eine starke Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Temperatur. So konnte oberhalb von 100°C keine Fluoreszenzbande mehr detektiert werden. Die Ursache hierfür ist eine verstärkte, temperaturabhängige Sorption der Cm(III)-Ionen an die Wände der Hochtemperaturzelle. Dies ist bedingt durch den höheren pH-Wert der Proben des Cm(III)- F^- -Systems ($\text{pH} \sim 3.5$) verglichen mit den restlichen Systemen ($\text{pH} \sim 1$), der verwendet wurde um die Bildung von HF zu verhindern. Es zeigte sich, dass der temperaturbedingte Intensitätsverlust bei Fluoreszenzexperimenten in einer handelsüblichen Quarzküvette deutlich geringer ist. Somit wurde das Cm(III)- F^- -System im Temperaturbereich von 20 bis 90°C in einer Quarzküvette untersucht.

Die Fluoreszenzspektren der einzelnen Systeme zeigten mit steigender Ligandenkonzentration und/oder steigender Temperatur eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbanden zu höheren Wellenlängen. Dies zeigt, dass bei höheren Temperaturen eine generelle Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes zugunsten der komplexierten Spezies stattfindet.

Die Speziation der Systeme Cm(III)- NO_3^- , Cm(III)- F^- und Cm(III)- SO_4^{2-} konnte als Funktion der Ligandenkonzentration und der Temperatur mittels Peakentfaltung bestimmt werden. Dagegen war eine Speziation des Cm(III)-Chlorid-Systems bei erhöhten Temperaturen nicht möglich. Die Ursache hierfür ist die sehr geringe relative Verschiebung der Fluoreszenzbande des CmCl^{2+} -Komplexes zum Cm^{3+} -Aquoion ($\Delta\lambda \sim 1$ nm). Bedingt durch eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbanden der einzelnen Spezies bei erhöhten Temperaturen, verschiebt

sich mit steigender Temperatur die Bande des Cm^{3+} -Aquoions zunehmend in den Wellenlängenbereich der Fluoreszenzbande des CmCl_2^{2+} -Komplexes. Dadurch können bei erhöhten Temperaturen beide Banden nicht mehr durch Peakentfaltung aufgelöst werden, was eine quantitative Erfassung der vorliegenden Spezies verhindert. Die Auswertung dieses Systems konnte somit nur qualitativ durchgeführt werden.

Die Speziesverteilung der quantitativ untersuchten Ligandensysteme zeigte eine deutliche Verschiebung zugunsten der höheren Komplexe mit steigender Temperatur. Als Beispiel werden die Komplexe $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ bei Raumtemperatur lediglich in geringen Mengen gebildet, stellen jedoch bei hohen Ligandenkonzentrationen und hohen Temperaturen die dominanten Spezies des jeweiligen Systems dar. Das $\text{Cm}(\text{III})$ -Fluorid-System zeigte bereits im Temperaturbereich von 20 bis 90°C einen deutlichen Anstieg der Molfraktionen der komplexierten Spezies. Auch hier spielt der CmF_2^+ -Komplex bei 20°C nur eine untergeordnete Rolle, während sein relativer Anteil bei 90°C und $[\text{F}^-]_{\text{eq}} > 3.0 \times 10^{-3}$ mol/kg über 50% beträgt.

Anhand der ermittelten Speziationen wurden die schrittweisen konditionellen Stabilitätskonstanten $\log K'_n(T)$ der jeweiligen Ligandensysteme ermittelt. Hierzu musste die freie Ligandenkonzentration unter Gleichgewichtsbedingungen berechnet werden. Für das $\text{Cm}(\text{III})$ - NO_3^- -System konnte bei allen Temperaturen $[\text{NO}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{NO}_3^-]_{\text{total}}$ angenommen werden, da die Protonierung von NO_3^- erst bei Temperaturen über 250°C relevant ist. Im Falle des $\text{Cm}(\text{III})$ - F^- - und $\text{Cm}(\text{III})$ - SO_4^{2-} -Systems musste allerdings die Bildung von HF bzw. HSO_4^- als Funktion der Temperatur berücksichtigt werden. Die Berechnung der Ligandenkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur erfolgte anhand des temperaturabhängigen $pK_s(T)$ -Wertes des jeweiligen Liganden und der totalen Ligandenkonzentrationen sowie der totalen Protonenkonzentration.

Um eine Vergleichbarkeit mit Literaturdaten zu ermöglichen, wurden die konditionellen Stabilitätskonstanten auf eine Ionenstärke von null ($I_m = 0$) extrapoliert. Die Extrapolation der experimentellen $\log K'_n(T)$ Werte auf $I_m = 0$ wurde mit der SIT („specific ion interaction theory“) durchgeführt. Eine Zusammenfassung der so ermittelten $\log K^n(T)$ -Werte der Systeme $\text{Cm}(\text{III})$ - NO_3^- , $\text{Cm}(\text{III})$ - F^- und $\text{Cm}(\text{III})$ - SO_4^{2-} ist in Tab. 5.1 gegeben.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Tab 5.1 Schrittweise thermodynamische Komplexierungskonstanten $\log K_n^0$ der Systeme Cm(III)-NO₃⁻, Cm(III)-F⁻ und Cm(III)-SO₄²⁻

T [°C]	Cm(III)-NO ₃ ⁻ -System		Cm(III)-F ⁻ -System		Cm(III)-SO ₄ ²⁻ -System		
	$\log K_1^0$	$\log K_2^0$	$\log K_1^0$	$\log K_2^0$	$\log K_1^0$	$\log K_2^0$	$\log K_3^0$
5	1.28 ± 0.07	-0.50 ± 0.05	-	-	-	-	-
15	1.26 ± 0.06	-0.47 ± 0.01	-	-	-	-	-
20	-	-	3.56 ± 0.07	2.19 ± 0.70	-	-	-
25	1.29 ± 0.06	-0.36 ± 0.10	-	-	3.35 ± 0.13	1.12 ± 0.44	-1.17 ± 1.23
30	-	-	3.64 ± 0.08	2.32 ± 0.30	-	-	-
40	-	-	3.69 ± 0.10	2.63 ± 0.23	-	-	-
50	1.30 ± 0.03	-0.30 ± 0.10	3.76 ± 0.13	2.79 ± 0.20	3.61 ± 0.15	1.37 ± 0.57	0.12 ± 0.59
60	-	-	3.83 ± 0.12	2.95 ± 0.19	-	-	-
70	-	-	3.85 ± 0.12	3.08 ± 0.17	-	-	-
75	1.38 ± 0.05	-0.08 ± 0.17	-	-	4.57 ± 0.28	1.56 ± 0.37	-0.18 ± 0.65
80	-	-	3.91 ± 0.12	3.21 ± 0.11	-	-	-
90	-	-	3.94 ± 0.11	3.33 ± 0.10	-	-	-
100	1.58 ± 0.18	-0.07 ± 0.12	-	-	5.06 ± 0.72	1.96 ± 0.37	0.40 ± 0.52
120	1.71 ± 0.30	0.07 ± 0.12	-	-	5.54 ± 0.52	2.18 ± 0.40	0.90 ± 0.41
140	1.94 ± 0.18	0.17 ± 0.12	-	-	6.03 ± 0.60	3.01 ± 0.19	1.17 ± 0.34
160	1.99 ± 0.24	0.19 ± 0.16	-	-	6.43 ± 0.69	3.20 ± 0.15	1.61 ± 0.34
180	2.03 ± 0.18	0.54 ± 0.21	-	-	6.81 ± 0.80	3.37 ± 0.17	2.11 ± 0.26
200	2.08 ± 0.24	0.91 ± 0.27	-	-	7.25 ± 0.91	3.51 ± 0.09	2.37 ± 0.23

Die auf $I_m = 0$ extrapolierten Stabilitätskonstanten des Cm(III)-NO₃⁻-Systems zeigen mit steigender Temperatur einen nicht-linearen Anstieg um nahezu eine Größenordnung. Die $\log K_n^0(T)$ -Werte des Cm(III)-SO₄²⁻-Systems, die eine lineare Korrelation mit der Temperatur aufweisen, nehmen hingegen im gleichen Temperaturbereich deutlich stärker zu. Insbesondere $\log K_1^0(T)(\text{CmSO}_4^+)$ zeigt eine Zunahme um etwa vier Größenordnungen. Die Stabilitätskonstanten $\log K_2^0(T)(\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-)$ und $\log K_3^0(T)(\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-})$ steigen im entsprechenden Temperaturintervall um ca. 2.5 logarithmische Einheiten an. Wie bereits beschrieben, wurde die Komplexierung von Cm(III) mit Fluorid im Temperaturbereich von 20 bis 90°C untersucht. Der $\log K_1^0(T)(\text{CmF}^{2+})$ -Wert zeigt in diesem Temperaturbereich einen Anstieg um ca. eine halbe Größenordnung, während $\log K_2^0(T)$ um ca. eine Größenordnung ansteigt. Die Stabilitätskonstanten dieses Systems nehmen ebenfalls linear mit steigender Temperatur zu.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Da der Anstieg der Stabilitätskonstanten der Systeme Cm(III)-F⁻ und Cm(III)-SO₄²⁻ auch linear mit der reziproken Temperatur korreliert ist, wurde ihre Temperaturabhängigkeit mittels der integrierten Van't Hoff-Gleichung modelliert. Die Modellierung der nicht-linearen Temperaturabhängigkeit der log $K_n^0(T)$ -Werte des Cm(III)-NO₃⁻-Systems erforderte hingegen eine erweiterte Gleichung, welche zusätzlich die Wärmekapazität der Reaktion $\Delta_r C_{p,m}^0$ berücksichtigt. Mit diesem Ansatz war eine Beschreibung der log $K_n^0(\text{Cm}(\text{NO}_3)_n^{3-n})$ -Werte über den gesamten untersuchten Temperaturbereich möglich. Anhand der Modellierung der log $K_n^0(T)$ -Daten der einzelnen Systeme wurden thermodynamische Konstanten ($\Delta_r H_m^0$, $\Delta_r S_m^0$, $\Delta_r G_{m,25^\circ\text{C}}^0$, $\Delta_r C_{p,m}^0$) für die jeweiligen Komplexbildungsreaktionen ermittelt. Eine Zusammenfassung der thermodynamischen Konstanten ist in Tab. 5.2 gegeben.

Tab. 5.2 Thermodynamische Daten der stufenweisen Komplexbildung von Cm(III) mit NO₃⁻, F⁻ und SO₄²⁻

Reaktion	$\Delta_r G_{m,25^\circ\text{C}}^0$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_r H_m^0$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_r S_m^0$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta_r C_{p,m}^0$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
$\text{Cm}^{3+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{CmNO}_3^{2+}$	-7.3 ± 0.3	1.8 ± 1.0	30.5 ± 3.5	170 ± 20
$\text{CmNO}_3^{2+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$	2.3 ± 0.6	9.0 ± 2.0	22.5 ± 7.0	80 ± 30
$\text{Cm}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CmF}^{2+}$	-20.54 ± 0.38	12.09 ± 2.15	109.48 ± 6.55	-
$\text{CmF}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CmF}_2^+$	-13.22 ± 4.71	33.01 ± 14.33	155.14 ± 41.59	-
$\text{Cm}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CmSO}_4^+$	-19.11 ± 0.74	53.48 ± 5.80	240.43 ± 18.16	-
$\text{CmSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	-6.39 ± 2.51	42.21 ± 4.73	157.02 ± 10.83	-
$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^- + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	6.67 ± 7.01	55.14 ± 8.59	160.18 ± 20.36	-

Die Ergebnisse zeigen für alle untersuchten Ligandensysteme positive Reaktionsenthalpien und -entropien. Somit ist die Triebkraft der einzelnen untersuchten Komplexbildungsreaktionen die Erhöhung der Entropie, was den Anstieg der Stabilitätskonstanten mit steigender Temperatur erklärt. Die positiven $\Delta_r H_m^0$ - und $\Delta_r S_m^0$ -Werte bestätigen zudem die Bildung von Inner-Sphere-Komplexen, da im Falle einer Outer-Sphere-Komplexbildung in der Regel eine negative Reaktionsenthalpie und -entropie erhalten wird.

Anhand der Daten ab Tab. 5.2 und den in der NEA-TDB [GUI03] verfügbaren Standardbildungsgrößen der Spezies Am³⁺, NO₃⁻, F⁻ und SO₄²⁻, wurden die Werte

5. Zusammenfassung und Ausblick

von $\Delta_f G_{m,25^\circ\text{C}}^0$, $\Delta_f H_m^0$ und S_m^0 für die jeweiligen Komplexe berechnet. Die so ermittelten Daten sind in Tab 5.3 zusammengefasst.

Tab. 5.3 Standardbildungsgrößen der Spezies CmNO_3^{2+} , $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$, CmF^{2+} , CmF_2^+ , CmSO_4^+ , $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$

Reaktion	$\Delta_f G_{m,25^\circ\text{C}}^0$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H_m^0$ (kJ·mol ⁻¹)	S_m^0 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
CmNO_3^{2+}	-716.8 ± 12.2	-821.8 ± 2.9	-23.8 ± 3.3
$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$	-825.3 ± 13.2	-1019.7 ± 5.9	145.5 ± 9.9
CmF^{2+}	-900.7 ± 5.9	-939.2 ± 5.1	-105.3 ± 7.6
CmF_2^+	-1195.4 ± 11.3	-1241.6 ± 20.1	36.0 ± 22.0
CmSO_4^+	-1361.8 ± 4.5	-1472.6 ± 7.7	57.9 ± 2.1
$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	-2112.2 ± 2.4	-2339.7 ± 3.4	233.4 ± 8.3
$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	-2849.5 ± 4.2	-3197.9 ± 8.4	412.1 ± 12.7

Die Untersuchungen der Fluoreszenzlebensdauern der einzelnen Systeme zeigten eine allgemeine Abnahme mit steigender Temperatur, welche von dem jeweiligen Ligandensystem abhängig ist. Die Fluoreszenzlebensdauer des Cm^{3+} -Aquoions nahm im Temperaturbereich von 20 bis 200°C um einen Faktor von annähernd drei ab. Im Falle des $\text{Cm}(\text{III})\text{-NO}_3^-$ -Systems trat bis 160°C ein vergleichbarer Effekt auf, bei höheren Temperaturen waren die Lebensdauern jedoch deutlich geringer. Dies lässt auf einen NO_3^- -abhängigen Quenchmechanismus schließen, welcher bei $T > 160^\circ\text{C}$ zum tragen kommt. Die Fluoreszenzlebensdauern des $\text{Cm}(\text{III})\text{-SO}_4^{2-}$ -Systems zeigten im gleichen Temperaturbereich ebenfalls eine Abnahme, welche jedoch von der Sulfatkonzentration abhängig war. Bei geringen Sulfatkonzentrationen erfolgte eine Abnahme um einen Faktor von ca. 1.4. Bei höheren Sulfatkonzentrationen hingegen blieben die Lebensdauern mit steigender Temperatur konstant. Unter diesen Bedingungen sind die Komplexe $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ die dominanten Spezies in Lösung. Wird eine bidentate Bindung des Sulfations angenommen, ist die mittlere Anzahl an Erstsphärenwassermolekülen der $\text{Cm}(\text{III})$ -Ionen bei diesen Spezies deutlich reduziert. Dies lässt darauf schließen, dass die strahlungslose Relaxation des angeregten $\text{Cm}(\text{III})$ über H_2O -Liganden der ersten Koordinationssphäre sowohl bei Raum- als auch bei erhöhten Temperaturen einer

der hauptsächlichen Quenchmechanismen ist, welcher bei $T > 25^\circ\text{C}$ deutlich effektiver verläuft.

EXAFS-Untersuchungen der $\text{Cm}(\text{NO}_3)_n^{3-n}$ -Komplexe zeigten, dass das NO_3^- -Ion sowohl im Falle des Mono- als auch im Falle des Di-Nitrat-Komplexes bidentat an das $\text{Cm}(\text{III})$ -Ion gebunden ist. Dies wurde zusätzlich durch Fluoreszenzlebensdauer-messungen bei verschiedenen Nitratkonzentrationen bestätigt. Die experimentell bestimmten mittleren Lebensdauern sind in deutlich besserer Übereinstimmung mit berechneten Lebensdauern, welche davon ausgehen, dass ein NO_3^- -Ligand jeweils zwei Wassermoleküle aus der ersten Koordinationsschale verdrängt.

Die Untersuchungen der Fluoreszenzlebensdauern der CmF_n^{3-n} -Komplexe zeigten, dass diese bei Raumtemperatur unabhängig sind von der Fluoridkonzentration und einen konstanten Wert von $65 \pm 5 \mu\text{s}$ aufweisen, welcher dem Cm^{3+} -Aquoion entspricht. Quantenchemische Strukturberechnungen der Komplexe $[\text{CmX}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$) auf DFT-Niveau ergaben, dass infolge des kurzen $\text{Cm}(\text{III})$ -Fluorid-Abstandes der Abstand zweier Zweitschalenwassermoleküle zum $\text{Cm}(\text{III})$ in etwa dem Abstand eines Erstschalenwassermoleküls entspricht. Dies lässt darauf schließen, dass im Falle der CmF_n^{3-n} -Komplexe ein Energieübertrag vom angeregten $\text{Cm}(\text{III})$ -Ion auf Zweitschalenwassermoleküle möglich ist und somit die Fluoreszenzlebensdauern unabhängig von der Ligandenkonzentration sind.

Ein weiteres Themengebiet, das in der vorliegenden Dissertation bearbeitet wurde, ist die Entwicklung und Anwendung einer Methode zur pH-Messung bei erhöhten Temperaturen. Die hierbei angewandte Methode basiert auf der spektroskopischen Detektion des temperatur- und pH-abhängigen Gleichgewichtes der protonierten und deprotonierten Form von verschiedenen Indikatorfarbstoffen. Hierzu wurde eine spezielle Hochtemperaturzelle für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen eingesetzt. Die Quantifizierung der Molfraktionen beider Spezies erfolgte mittels Peakentfaltung der gemessenen Absorptionsspektren, anhand welcher der $\text{pH}(T)$ -Wert mittels des $\text{pK}_s^0(T)$ -Wertes des jeweiligen Farbstoffes berechnet wurde. Die untersuchten Farbstoffe sind Acridin, Bromphenol Blau und Bromthymol Blau. Acridin diente als Referenzfarbstoff, um die allgemeine Anwendbarkeit des experimentellen Aufbaus zu prüfen. Der Farbstoff Bromphenol Blau wurde für fluoridhaltige Lösungen ($\text{pH}_{25^\circ\text{C}} \sim 3.5$) verwendet und so der pH-Wert als Funktion der Temperatur bei $T = 20$

bis 90°C bestimmt. Der pH-Wert zeigt dabei im untersuchten Temperaturintervall eine Zunahme von ca. 0.5 logarithmischen Einheiten. Der daraus ermittelte Anstieg der freien Protonenkonzentration steht in sehr guter Übereinstimmung mit $[H^+]_{eq}$ -Werten, welche anhand von Literaturdaten für den entsprechenden Temperaturbereich berechnet wurden. Dies zeigt, dass im Falle des Cm(III)-F-Systems die Temperaturabhängigkeit des pH-Werte und somit der freien Protonenkonzentration im Gleichgewicht im Temperaturbereich von 20 bis 90°C gut mittels Rechnungen beschrieben werden kann. Bei Temperaturen über 100°C war jedoch bei allen untersuchten Farbstoffen eine sukzessive und irreversible Abnahme der Absorptionsintensität zu beobachten. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine katalytische Zersetzung der Farbstoffe an der Ti-Oberfläche der Messzelle bei erhöhten Temperaturen.

Desweiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Messzelle für EXAFS-spektroskopische Untersuchungen von Actiniden bei erhöhten Temperaturen entwickelt, gebaut und getestet. Diese Zelle stellt eine Modifikation der bereits beschriebenen Hochtemperaturfluoreszenzzelle dar. Hierbei wurden zwei der optischen Quarzfenster durch Fenster aus metallischem Beryllium ersetzt. Dieses Material wurde gewählt, da es gegenüber Photonen mit einer Energie von ca. 18 keV eine Durchlässigkeit von über 95% aufweist. Hierdurch konnte eine Steigerung der Fluoreszenzintensität um ca. zwei Größenordnungen erreicht werden.

Die vorliegende Dissertation zeigt, dass spektroskopische Methoden ein leistungsfähiges Werkzeug für die eingehende Untersuchung von trivalenten Actiniden sowohl bei Raum- als auch bei erhöhten Temperaturen darstellen. In Kombination mit der Hochtemperaturfluoreszenzzelle konnten wichtige thermodynamische Daten ($\log K_n^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r H^0$, etc.) der für die Migration von Actiniden im Nahfeld eines nuklearen Endlagers relevanten geochemischen Prozesse ermittelt werden. Diese sind für die quantitative Beschreibung dieser Prozesse und somit für eine belastbare Langzeitsicherheitsanalyse eines nuklearen Endlagers von großer Bedeutung.

5.2 Ausblick

Aufgrund der Relevanz für die Endlagerung von radioaktivem Abfall sollten die Untersuchungen der relevanten geochemischen Prozesse bei erhöhten Temperaturen fortgesetzt werden. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Liganden OH^- und CO_3^{2-} . Aufgrund der hohen Konzentrationen dieser Anionen in natürlichen Grundwässern und ihrer Komplexierungsstärke stellen diese Liganden die hauptsächlichsten Komplexbildner von Actiniden unter geochemischen Bedingungen dar. Diese Ligandensysteme sind bei Raumtemperatur bereits eingehend untersucht worden. Jedoch sind Daten hierzu bei erhöhten Temperaturen zurzeit kaum verfügbar.

Auch andere anorganische (z.B. PO_4^{3-} , etc.) sowie organische (z.B. Acetat, etc.) Ligandensysteme sind von Interesse für Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen. Aufgrund des Vorkommens von kleinen organischen Komplexbildnern (z.B. Citrat) im nuklearen Abfall, sollte die Temperaturabhängigkeit der Komplexierung von trivalenten Actiniden mit diesen Liganden im Rahmen eines umfassenden Langzeitsicherheitsnachweises betrachtet werden. Ein großes Problem der Untersuchung dieser Ligandensysteme bei erhöhten Temperaturen in der zuvor beschriebenen Hochtemperaturzelle besteht darin, dass bei $\text{pH} > 3$ und $T > 100^\circ\text{C}$ die Konzentration an Cm(III) durch Sorption an den Wänden der Messzelle soweit verringert wird, dass keine spektroskopischen Untersuchungen mehr möglich sind. Deshalb ist eine Modifikation der Zelle erforderlich, um Hochtemperaturuntersuchungen bei erhöhten pH-Werten ($\text{pH} > 4$) durchführen zu können. So könnte zum Beispiel versucht werden die Zellwände mit einer hydrophoben Oberfläche zu beschichten.

Die Arbeiten in der vorliegenden Dissertation haben gezeigt, dass der $\text{pH}(T)$ -Wert bis $T = 90^\circ\text{C}$ gut mittels Rechnung beschrieben werden kann. Bei höheren Temperaturen ist für die quantitative Beschreibung von pH-abhängigen Ligandensystemen jedoch eine sichere Messung des $\text{pH}(T)$ -wertes erforderlich. Dies ist insbesondere für OH^- und CO_3^{2-} der Fall. Ein möglicher Ansatz hierfür wären potentiometrische Messungen des pH-Wertes gegen eine Standard-Wasserstoffelektrode in einem Autoklaven [PAL01].

Die im Rahmen dieser Dissertation entwickelte Hochtemperaturzelle für EXAFS-Untersuchungen sollte zukünftig verwendet werden, um die Struktur bzw. Änderungen der Struktur von Actiniden bei erhöhten Temperaturen zu untersuchen. Hierbei ist von Interesse, wie verschiedene Liganden an das Kation binden (mono- oder bidentat), und inwiefern sich die Art der Koordination mit steigender Temperatur ändert. Die momentane Einschränkung bei der Anwendung der Zelle für Hochtemperaturmessungen resultiert aus der Tatsache, dass metallisches Beryllium in Gegenwart von nicht-oxidierenden Säuren eine hohe Löslichkeit aufweist. Somit muss die Herstellung der Proben mit einer oxidierenden Säure (z.B. HNO_3) erfolgen. Dies führt zur Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht, welche die Auflösung verhindert. Beryllium löst sich jedoch ebenfalls in alkalischen Lösungen unter Bildung von Beryllaten, insbesondere unter Wärmezufuhr. Diese Probleme könnten durch das aufbringen einer speziellen Kunststoffolie („Kapton“, (Polyimid)) auf die Oberfläche der Beryllium-Fenster gelöst werden.

Die Untersuchungen der Chemie von Actiniden bei erhöhten Temperaturen können auf weitere Gebiete ausgeweitet werden. So ist eine eingehende Untersuchung der Löslichkeit von actinidhaltigen Festphasen bei erhöhten Temperaturen von großem Interesse für eine Langzeitsicherheitsanalyse eines nuklearen Endlagers. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Betrachtung der verschiedenen Wechselwirkungen von Actiniden mit mineralischen Festphasen bei erhöhten Temperaturen. Hierbei sind die temperaturabhängigen Veränderungen der Sorptions- und Einbaueigenschaften der radioaktiven Nuklide an und in die Festphasen von Interesse. Eine präzise thermodynamische Beschreibung der betreffenden chemischen Reaktionen ist erforderlich, um eine sichere Basis für die Modellierung der geochemischen Prozesse unter Nahfeldbedingungen zu geben. Nur auf diesem Wege ist es möglich eine belastbare Sicherheitsanalyse eines nuklearen Endlagers über sehr lange Zeiträume liefern zu können.

6. Anhänge und Literaturverzeichnis

6.1 Speziationstabellen der untersuchten Ligandensysteme

Tab. 6.1 Experimentell ermittelte Speziation der Proben des Cm(III)-Nitrat-Systems

	Probe N1			Probe N2			Probe N3		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmNO_3^{2+}	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmNO_3^{2+}	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmNO_3^{2+}	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$
5	0.72	0.28	0.00	0.53	0.47	0.01	0.44	0.53	0.03
15	0.75	0.27	0.00	0.54	0.46	0.01	0.47	0.51	0.03
25	0.70	0.28	0.01	0.52	0.45	0.02	0.46	0.52	0.03
50	0.72	0.28	0.01	0.55	0.44	0.01	-	-	-
75	0.71	0.30	0.00	0.53	0.46	0.01	-	-	-
100	0.68	0.32	0.00	0.42	0.55	0.03	0.30	0.59	0.06
120	0.68	0.32	0.00	0.35	0.61	0.04	0.25	0.68	0.09
140	0.53	0.47	0.00	0.31	0.65	0.04	0.22	0.68	0.10
160	0.54	0.46	0.00	0.33	0.62	0.05	0.22	0.67	0.11
180	0.52	0.46	0.01	0.32	0.60	0.09	0.22	0.59	0.20
200	0.50	0.47	0.02	0.26	0.63	0.14	0.20	0.56	0.26
	Probe N4			Probe N5			Probe N6		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmNO_3^{2+}	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmNO_3^{2+}	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmNO_3^{2+}	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$
5	0.36	0.57	0.07	0.31	0.57	0.13	0.30	0.51	0.17
15	0.37	0.56	0.07	0.33	0.56	0.12	0.30	0.51	0.17
25	0.37	0.57	0.08	0.30	0.56	0.15	0.30	0.52	0.17
50	0.37	0.54	0.08	0.32	0.52	0.15	0.29	0.52	0.19
75	0.34	0.52	0.14	0.30	0.49	0.22	0.28	0.48	0.23
100	0.22	0.64	0.14	0.18	0.60	0.21	0.17	0.60	0.23
120	0.16	0.68	0.17	0.16	0.58	0.27	0.12	0.59	0.29
140	0.18	0.64	0.19	0.15	0.56	0.29	0.16	0.53	0.30
160	0.15	0.63	0.21	0.14	0.56	0.30	0.16	0.53	0.31
180	0.14	0.51	0.36	0.12	0.41	0.49	0.10	0.41	0.49
200	0.14	0.39	0.42	0.06	0.42	0.62	0.04	0.44	0.52

Tab. 6.2 Experimentell ermittelte Speziation der Proben des Cm(III)-Fluorid-Systems bei $I_m = \text{const.}$

	Probe F1			Probe F2			Probe F3		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+
20	0.849	0.162	0.003	0.749	0.236	0.000	0.678	0.318	0.000
30	0.819	0.175	0.000	0.728	0.259	0.000	0.634	0.348	0.000
40	0.818	0.196	0.000	0.705	0.269	0.010	0.619	0.350	0.032
50	0.777	0.189	0.021	0.678	0.279	0.033	0.583	0.359	0.046
60	0.768	0.202	0.025	0.645	0.289	0.050	0.549	0.369	0.072
70	0.744	0.217	0.036	0.619	0.299	0.080	0.521	0.378	0.087
80	0.723	0.223	0.056	0.597	0.303	0.100	0.489	0.377	0.120
90	0.706	0.212	0.071	-	-	-	0.469	0.361	0.158
	Probe F4			Probe F5			Probe F6		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+
20	0.605	0.396	0.000	0.570	0.440	0.001	0.520	0.484	0.015
30	0.582	0.402	0.017	0.541	0.438	0.034	0.484	0.492	0.034
40	0.553	0.400	0.058	0.499	0.454	0.054	0.437	0.490	0.090
50	0.520	0.404	0.082	0.465	0.452	0.091	0.412	0.488	0.117
60	0.486	0.421	0.101	0.433	0.450	0.127	0.367	0.486	0.155
70	0.446	0.415	0.140	0.394	0.435	0.177	0.345	0.470	0.193
80	0.416	0.413	0.167	0.363	0.433	0.204	0.321	0.431	0.245
90	0.390	0.390	0.213	0.334	0.411	0.251	0.295	0.404	0.295
	Probe F7			Probe F8			Probe F9		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+
20	0.484	0.516	0.011	0.441	0.545	0.018	0.415	0.581	0.018
30	0.442	0.524	0.045	0.399	0.547	0.074	0.378	0.578	0.058
40	0.415	0.506	0.099	0.363	0.545	0.107	0.342	0.576	0.097
50	0.368	0.499	0.145	0.336	0.511	0.163	0.308	0.562	0.147
60	0.336	0.497	0.173	0.310	0.509	0.192	0.277	0.516	0.212
70	0.306	0.475	0.218	0.279	0.492	0.244	0.252	0.499	0.252
80	0.281	0.445	0.270	0.254	0.461	0.283	0.241	0.453	0.305
90	0.261	0.417	0.315	0.236	0.415	0.338	0.226	0.399	0.353
	Probe F10			Probe F11			Probe F12		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+
20	0.387	0.608	0.024	0.357	0.604	0.058	0.345	0.619	0.056
30	0.345	0.587	0.086	0.335	0.583	0.110	0.322	0.592	0.099
40	0.309	0.556	0.153	0.298	0.569	0.155	0.269	0.590	0.149
50	0.288	0.526	0.207	0.263	0.555	0.205	0.240	0.558	0.208
60	0.263	0.513	0.228	0.240	0.520	0.249	0.228	0.528	0.253
70	0.240	0.491	0.264	0.219	0.477	0.297	0.206	0.485	0.313
80	0.222	0.451	0.321	0.181	0.453	0.343	0.198	0.436	0.351
90	0.209	0.389	0.375	0.177	0.419	0.371	0.187	0.392	0.406

Tab. 6.2 Fortsetzung

	Probe F13			Probe F14			Probe F15		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+
20	0.321	0.654	0.049	0.299	0.631	0.088	0.281	0.654	0.100
30	0.285	0.625	0.120	0.278	0.622	0.123	0.262	0.619	0.146
40	0.254	0.604	0.179	0.244	0.582	0.205	0.227	0.580	0.218
50	0.230	0.572	0.219	0.212	0.568	0.241	0.206	0.571	0.235
60	0.205	0.536	0.265	0.199	0.526	0.292	0.195	0.519	0.294
70	0.193	0.482	0.330	0.184	0.483	0.345	0.177	0.467	0.365
80	0.187	0.424	0.396	0.166	0.429	0.379	0.162	0.397	0.403
90	0.167	0.381	0.419	0.158	0.389	0.420	0.153	0.360	0.444
	Probe F16			Probe F17			Probe F18		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+
20	0.271	0.650	0.117	-	-	-	0.253	0.675	0.111
30	0.236	0.626	0.179	0.238	0.637	0.161	0.240	0.640	0.161
40	0.220	0.587	0.219	0.213	0.598	0.222	0.197	0.606	0.212
50	0.195	0.555	0.267	0.185	0.550	0.285	0.180	0.560	0.273
60	0.180	0.504	0.319	0.189	0.469	0.353	0.171	0.510	0.327
70	0.171	0.455	0.378	0.178	0.423	0.409	0.166	0.428	0.416
80	0.166	0.384	0.428	0.159	0.399	0.441	0.153	0.390	0.435
90	0.155	0.348	0.454	0.145	0.351	0.471	0.145	0.312	0.512

Tab. 6.3 Experimentell ermittelte Speziation der Proben des Cm(III)-Fluorid-Systems bei $[F]_{\text{tot}} = \text{const.}$

	Probe F19			Probe F20			Probe F21		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+
20	0.587	0.405	0.000	0.694	0.305	0.000	0.694	0.305	0.000
30	0.503	0.465	0.030	0.643	0.339	0.023	0.643	0.339	0.022
40	0.491	0.453	0.056	0.593	0.361	0.046	0.604	0.340	0.061
50	0.466	0.461	0.089	0.562	0.360	0.080	0.562	0.360	0.080
60	0.419	0.473	0.123	0.520	0.364	0.111	0.530	0.364	0.111
70	0.395	0.449	0.175	0.481	0.358	0.150	0.491	0.358	0.150
80	0.362	0.435	0.216	0.462	0.339	0.199	0.462	0.339	0.199
90	0.337	0.392	0.278	0.431	0.330	0.236	0.431	0.330	0.236
	Probe F22			Probe F23			Probe F24		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+
20	0.715	0.281	0.000	0.660	0.325	0.008	0.715	0.281	0.000
30	0.662	0.322	0.023	0.635	0.331	0.020	0.662	0.322	0.022
40	0.629	0.307	0.061	0.616	0.346	0.047	0.622	0.317	0.061
50	0.579	0.339	0.080	0.574	0.354	0.071	0.579	0.332	0.088
60	0.541	0.346	0.166	0.553	0.344	0.103	0.530	0.346	0.118
70	0.505	0.337	0.153	0.527	0.337	0.138	0.505	0.337	0.153
80	0.485	0.332	0.187	0.490	0.317	0.185	0.485	0.313	0.193
90	0.439	0.330	0.209	0.480	0.299	0.215	0.444	0.310	0.221
	Probe F25			Probe F26			Probe F27		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+
20	0.660	0.308	0.008	0.700	0.266	0.021	0.744	0.244	0.014
30	0.635	0.313	0.031	0.654	0.310	0.029	0.682	0.291	0.029
40	0.592	0.318	0.063	0.628	0.312	0.057	0.635	0.298	0.073
50	0.574	0.330	0.088	0.586	0.317	0.097	0.585	0.319	0.106
60	0.553	0.331	0.109	0.558	0.310	0.137	0.541	0.328	0.133
70	0.538	0.331	0.138	0.522	0.330	0.138	0.505	0.337	0.156
80	0.505	0.333	0.165	0.495	0.317	0.183	0.460	0.332	0.193
90	0.480	0.311	0.215	0.480	0.290	0.215	0.444	0.304	0.230
	Probe F28			Probe F29			Probe F30		
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmF^{2+}	CmF_2^+
20	0.700	0.274	0.021	0.722	0.251	0.017	0.700	0.264	0.021
30	0.654	0.289	0.050	0.682	0.276	0.046	0.667	0.280	0.050
40	0.609	0.308	0.072	0.623	0.298	0.073	0.628	0.296	0.072
50	0.586	0.314	0.106	0.567	0.319	0.106	0.586	0.310	0.106
60	0.547	0.304	0.144	0.530	0.328	0.140	0.547	0.310	0.139
70	0.516	0.324	0.151	0.485	0.337	0.172	0.516	0.311	0.166
80	0.495	0.308	0.186	0.461	0.332	0.196	0.480	0.308	0.198
90	-	-	-	0.444	0.304	0.235	0.452	0.308	0.221

6. Anhänge und Literaturverzeichnis

Tab. 6.4 Experimentell ermittelte Speziation der Proben des Cm(III)-Sulfat-Systems bei $I_m = \text{const.}$

		Probe S1				Probe S2			
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	
25	0.939	0.068	0.005	0.002	0.868	0.13	0.008	0.002	
50	0.939	0.054	0.001	0.006	0.899	0.091	0.002	0	
75	0.895	0.101	0.007	0	0.771	0.221	0.012	0	
100	0.881	0.114	0.006	0.001	0.696	0.295	0.015	0	
120	0.855	0.146	0.007	0.003	0.637	0.357	0.011	0.003	
140	0.83	0.148	0.013	0.005	0.529	0.416	0.065	0.005	
160	0.818	0.163	0.013	0.004	0.502	0.464	0.043	0.004	
180	0.795	0.174	0.012	0.005	0.478	0.475	0.005	0.005	
200	0.8	0.169	0.024	0.004	0.448	0.484	0.079	0.007	
		Probe S3				Probe S4			
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	
25	0.826	0.186	0.018	0.002	0.519	0.39	0.12	0.002	
50	0.753	0.191	0.02	0.016	0.359	0.398	0.144	0.054	
75	0.66	0.248	0.074	0.016	0.114	0.592	0.288	0.016	
100	0.561	0.327	0.094	0.016	0.007	0.508	0.439	0.048	
120	0.443	0.438	0.094	0.016	0	0.432	0.524	0.048	
140	0.291	0.541	0.136	0.016	0	0.227	0.728	0.096	
160	0.268	0.541	0.173	0.016	0	0.145	0.654	0.25	
180	0.268	0.499	0.172	0.011	0	0.05	0.532	0.414	
200	0.225	0.509	0.188	0.044	0	0.025	0.558	0.456	
		Probe S5				Probe S6			
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	
25	0.402	0.461	0.12	0.002	0.359	0.437	0.194	0.002	
50	0.293	0.422	0.19	0.054	0.213	0.442	0.241	0.054	
75	0.032	0.616	0.343	0.016	0.012	0.534	0.451	0.032	
100	0.002	0.436	0.514	0.047	0.002	0.287	0.588	0.118	
120	0	0.348	0.556	0.105	0	0.218	0.623	0.151	
140	0	0.147	0.728	0.192	0	0.029	0.657	0.348	
160	0	0.093	0.622	0.324	0	0.056	0.542	0.422	
180	0	0.031	0.432	0.546	0	0.016	0.256	0.715	
200	0	0.021	0.329	0.657	0	0.013	0.175	0.815	
		Probe S7				Probe S8			
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	
25	0.324	0.472	0.194	0.002	0.251	0.505	0.236	0.002	
50	0.213	0.399	0.319	0.054	0.182	0.407	0.349	0.054	
75	0.012	0.473	0.508	0.038	0.007	0.436	0.571	0.038	
100	0.002	0.222	0.662	0.118	0.002	0.207	0.68	0.131	
120	0	0.168	0.635	0.199	0	0.151	0.648	0.207	
140	0	0.015	0.624	0.402	0	0.014	0.575	0.466	
160	0	0.024	0.494	0.517	0	0.004	0.456	0.565	
180	0	0.016	0.201	0.782	0.009	0.008	0.154	0.83	
200	0	0.013	0.103	0.89	0	0.013	0.078	0.909	

6. Anhänge und Literaturverzeichnis

Tab. 6.5 Experimentell ermittelte Speziation der Proben des Cm(III)-Sulfat-Systems bei $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{const.}$

	Probe S9				Probe S10			
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$
25	0.37	0.479	0.157	1.00E-03	0.359	0.437	0.194	0.002
50	0.237	0.427	0.276	0.038	0.213	0.442	0.241	0.054
75	0.042	0.523	0.461	0.019	0.012	0.534	0.451	0.032
100	0.011	0.321	0.614	0.07	0.002	0.287	0.588	0.118
120	0.006	0.233	0.67	0.098	0	0.218	0.623	0.151
140	0.006	0.111	0.664	0.287	0	0.029	0.657	0.348
160	0.006	0.056	0.537	0.462	0	0.056	0.542	0.422
180	0.006	0.028	0.297	0.678	0	0.016	0.256	0.715
200	0.006	0.007	0.228	0.786	0	0.013	0.175	0.815
	Probe S11				Probe S12			
T [°C]	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	$\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$	CmSO_4^+	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$
25	0.37	0.479	0.157	1.00E-03	0.404	0.428	0.209	1.00E-03
50	0.237	0.405	0.32	0.038	0.234	0.388	0.32	0.038
75	0.024	0.51	0.508	0.019	0.024	0.46	0.55	0.019
100	0.011	0.246	0.711	0.068	0.011	0.201	0.711	0.107
120	0.006	0.18	0.704	0.141	0.006	0.15	0.685	0.163
140	0.006	0.057	0.578	0.419	0.006	0.034	0.438	0.594
160	0.006	0.028	0.537	0.508	0.006	0.014	0.367	0.646
180	0.006	0.028	0.23	0.77	0.006	0.028	0.159	0.809
200	0.006	0.007	0.142	0.885	0.006	0.007	0.093	0.903

6.2 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.1 Beiträge der Komponenten der abgebrannten Brennelemente zur gesamten Radiotoxizität [GOM00]
- Abb. 2.1 Dichte von Wasser bei $T = 273$ bis 520 K und $p = 0.1, 10$ und 100 MPa [PAL04]
- Abb. 2.2 Dielektrizitätskonstante ϵ von Wasser bei $T = 273$ bis 520 K [PAL04]
- Abb. 2.3 Ionenprodukt von H_2O bei $T = 273$ bis 500 K [BAN06]
- Abb. 2.4 Oxidationsstufen der Actiniden [LIE07]
- Abb. 2.5 Absorptionsspektrum von Cm^{3+} (0.06 M) in $HClO_4$ (1 M) [CAR75]
- Abb. 2.6 Energieniveaus des Cm^{3+} -Aquoions im Energiebereich von 0 bis 27000 cm^{-1} [CAR89]
- Abb. 2.7 Fluoreszenzspektrum von $Cm(III)$ in $HClO_4$ (0.1 M) bei $T = 25^\circ C$ [LIN05]
- Abb. 2.8 Strahlungslose Relaxation des ${}^6D'_{7/2}$ -Zustandes über Obertonschwingungen der OH-Bindung koordinierter Wassermoleküle.
- Abb. 2.9 Fluoreszenzspektren von $Cm(III)$ ($[Cm(III)] = 0.5 \mu m$) in $HClO_4$ (0.1 m). **a)** $T = 20$ bis $200^\circ C$, **b)** $T = 20, 100, 150$ und $200^\circ C$, Spektren normiert auf gleichen Flächeninhalt. [LIN05]
- Abb. 3.1 Schematischer Querschnitt durch den Zentralkörper der Hochtemperaturzelle
- Abb. 3.2 **a)** Hochtemperaturzelle für TRLFS-Untersuchungen mit Lichtleiter, Energiedetektor und Handpumpe. **b)** Querschnitt durch den Lichtleiter
- Abb. 3.3 **a)** Cary 50 Spektrometer. **b)** Hochtemperaturzelle für UV/Vis-Untersuchungen mit den eingekoppelten Lichtleitern.
- Abb. 3.4 **a)** Be-Fenster, poliert. **b)** Hochtemperaturzelle für EXAFS-Untersuchungen (mit Sicherheitsbehälter).
- Abb. 3.5 Schematische Skizze des Aufbaus von Lasersystem 1

- Abb. 3.6 Schematische Skizze des Aufbaus von Lasersystem 2
- Abb. 3.7 Schematische Darstellung der Rückstreuung von Photoelektronen des angeregten Atoms an benachbarten Atomen; destruktive und konstruktive Interferenz
- Abb. 4.1 Fluoreszenzspektren von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C bei **a)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ und **b)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 3.33 \text{ m}$
- Abb. 4.2 Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C bei **a)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.10 \text{ m}$, **b)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$, **c)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 1.03 \text{ m}$, **d)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 2.14 \text{ m}$, **e)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 3.33 \text{ m}$, **f)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 4.61 \text{ m}$
- Abb. 4.3 Durch Peakentfaltung erhaltene Spektren der individuellen Spezies als Funktion der Temperatur. **a)** $\text{CmNO}_3^{2+}_{\text{aq}}$ und **b)** $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+_{\text{aq}}$
- Abb. 4.4 Peakentfaltung der Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 1.03 \text{ m}$. **a)** $T = 25^\circ\text{C}$ und **b)** $T = 200^\circ\text{C}$
- Abb. 4.5 Experimentell bestimmte Molfraktionen der Cm^{3+} -, CmNO_3^{2+} - und $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ -Spezies in Lösung bei $T = 25, 100, 160$ und 200°C .
- Abb. 4.6 Lineare SIT-Regression der Bildung von CmNO_3^{2+} bei **a)** 25°C und **b)** 200°C ; und der schrittweisen Bildung $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ bei **c)** 25°C und **d)** 200°C
- Abb. 4.7 Anpassung der Stabilitätskonstanten $\log K_n^0(\text{Cm}(\text{NO}_3)_n^{3-n})$ gegen die reziproke Temperatur mittels der integrierten Van't Hoff-Gleichung. **a)** $n = 1$, **b)** $n = 2$
- Abb. 4.8 Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten $\log K_n^0(\text{Cm}(\text{NO}_3)_n^{3-n})$ im Temperaturbereich von $T = 5 - 200^\circ\text{C}$ mittels Gl. 2.44. **a)** $n = 1$, **b)** $n = 2$
- Abb. 4.9 **a)** Zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C bei $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 1.03 \text{ m}$; **b)** Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) in: **1)** 1.01 m NaClO_4 und **2)** 1.03 m NaNO_3

- Abb. 4.10 **Links:** Eu-L_{III}-EXAFS Spektren, k^2 -gewichtet. Durchgezogenen Linie = Messdaten, Punkte = berechneter Fit. **Rechts:** Fouriertransformationen der Eu-L_{III}-EXAFS Spektren. Daten bei **a)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ und **b)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 4.61 \text{ m}$
- Abb. 4.11 Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei verschiedenen Temperaturen und $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$, $I_m = 0.1 \text{ m}$ und $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 7.04 \times 10^{-4} \text{ m}$. **a)** Messung in der Hochtemperaturzelle, **b)** Messung in einer Quarz-Küvette
- Abb. 4.12 Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren von Cm(III) in 0.1 m NaClO_4 , aufgenommen in der Hochtemperaturzelle bei verschiedenen pH-Werten. **a)** $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 1.0$, **b)** $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 3.15$, **c)** $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 3.88$
- Abb. 4.13 Fluoreszenzspektren von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 20 - 90^\circ\text{C}$ und **a)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 0.7 \times 10^{-3} \text{ m}$, $I_m = 0.1 \text{ m}$ und **b)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$, $I_m = 0.1 \text{ m}$
- Abb. 4.14 Normierte Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) im Temperaturbereich von $T = 20$ bis 90°C bei $I_m = 0.1 \text{ m}$ und **a)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, **b)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, **c)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, **d)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ **e)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, **f)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
- Abb. 4.15 Fluoreszenzspektren der Komplexe **a)** $\text{CmF}^{2+}_{\text{aq}}$ (20°C) und **b)** $\text{Cm}(\text{F})_2^+_{\text{aq}}$ (90°C)
- Abb. 4.16 Peakentfaltung der Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ und $I_m = 0.1$. **a)** $T = 20^\circ\text{C}$ und **b)** $T = 90^\circ\text{C}$
- Abb. 4.17 Experimentell bestimmte Molfraktionen der Cm^{3+} -, CmF^{2+} - und CmF_2^+ -Spezies in Lösung bei $I_m = 0.1$ und **a)** $T = 20^\circ\text{C}$, **b)** $T = 40^\circ\text{C}$, **c)** $T = 70^\circ\text{C}$ und **d)** $T = 90^\circ\text{C}$.
- Abb. 4.18 Aktivitätskoeffizienten von **a)** H^+ und **b)** F^- bzw. Cl^- in 0.1 m NaCl im Temperaturbereich von $T = 20 - 90^\circ\text{C}$, berechnet anhand der SIT mit **1)** $\varepsilon(i,k) = \text{const}$ und **2)** $\varepsilon(i,k)(T)$
- Abb. 4.19 Freie Fluoridkonzentration als Funktion der Temperatur bei $I_m = 0.1$ und **a)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ und **b)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

- Abb. 4.20 Korrelation des experimentell bestimmten Verhältnisses $\log ([\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}]/[\text{Cm}(\text{F})_{n-1}^{3-(n-1)}])$ gegen $\log [\text{F}^-]$. **a)** $n = 1$ und **b)** $n = 2$. Steigung der Gerade entspricht 1.0
- Abb. 4.21 Lineare SIT-Regressionsanalysen für die schrittweise Bildung von CmF^{2+} bei **a)** 20°C und **b)** 90°C ; und von CmF_2^+ bei **c)** 20°C und **d)** 90°C
- Abb. 4.22 $\Delta\varepsilon_n$ für die schrittweise Bildung von $\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}$ im Temperaturbereich von $T = 20$ bis 90°C . **a)** $n = 1$ und **b)** $n = 2$
- Abb. 4.23 Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten $\log K_n^0 (\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n})$ im Temperaturbereich von $T = 20 - 90^\circ\text{C}$. **a)** $n = 1$ und **b)** $n = 2$
- Abb. 4.24 Fluoreszenzlebensdauern von $\text{Cm}(\text{III})$ in **a)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$, $I_m = 0.1$, **1)** $T = 20^\circ\text{C}$, **2)** $T = 50^\circ\text{C}$, **3)** $T = 90^\circ\text{C}$ und **b)** $I_m = 0.1$, $T = 20^\circ\text{C}$ **1)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ m **2)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ m **3)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$ m
- Abb. 4.25 Optimierte Strukturen von $[\text{CmX}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{18}$. **links)** $X = \text{F}$ und **rechts)** $M = \text{Cl}$. Die Strukturen der entsprechenden $\text{Eu}(\text{III})$ -Komplexe zeigen nur geringe Unterschiede und sind deshalb nicht dargestellt.
- Abb. 4.26 Fluoreszenzspektren von $\text{Cm}(\text{III})$ bei $I_m = 2.0$ m, $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 8.93 \cdot 10^{-2}$ m und **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.32 \cdot 10^{-3}$ m und **b)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 3.65 \cdot 10^{-1}$ m
- Abb. 4.27 Normierte Fluoreszenzspektren von $\text{Cm}(\text{III})$ im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C bei $I_m = 2.0$ m, $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 8.93 \cdot 10^{-2}$ m und **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.32 \cdot 10^{-3}$ m, **b)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 3.12 \cdot 10^{-2}$ m, **c)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 1.16 \cdot 10^{-1}$ m, **d)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 1.44 \cdot 10^{-1}$ m **e)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 2.12 \cdot 10^{-1}$ m, **f)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 3.65 \cdot 10^{-1}$ m
- Abb. 4.28 Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren der Komplexe **a)** CmSO_4^+ , **b)** $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ und **c)** $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$
- Abb. 4.29 Peakentfaltung der Fluoreszenzspektren von $\text{Cm}(\text{III})$ bei $I_m = 2.0$ m, $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 8.93 \cdot 10^{-2}$ m und **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.23 \cdot 10^{-3}$ m, $T = 25^\circ\text{C}$; **b)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.23 \cdot 10^{-3}$ m, $T = 200^\circ\text{C}$; **c)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 2.97 \cdot 10^{-1}$ m, $T = 25^\circ\text{C}$; **d)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 2.97 \cdot 10^{-1}$ m, $T = 200^\circ\text{C}$

- Abb. 4.30 Experimentell bestimmte Molfraktionen der Komplexe Cm^{3+} -Aquoion (Kreis), CmSO_4^+ (Quadrat), $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ (Dreieck) und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ (Stern) als Funktion von $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ bei $I_m = 2.0 \text{ m}$ und **a)** 25°C , **b)** 100°C , **c)** 160°C und **d)** 200°C .
- Abb. 4.31 Freie Sulfatkonzentration als Funktion der Temperatur bei $I_m = 2.0$ und **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 5.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ und **b)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 3.6 \times 10^{-1} \text{ m}$
- Abb. 4.32 Korrelation des experimentell bestimmten Verhältnisses $\log \left(\frac{[\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}]}{[\text{Cm}(\text{SO}_4)_{n-1}^{3-(2(n-1))}]} \right)$ gegen $\log [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$ bei **a)** $T = 25^\circ\text{C}$, $n = 1$, **b)** $T = 25^\circ\text{C}$, $n = 2$, **c)** $T = 160^\circ\text{C}$, $n = 2$ und **d)** $T = 200^\circ\text{C}$, $n = 3$. Steigung der Geraden entspricht 1.
- Abb. 4.33 Lineare SIT-Regressionsanalysen der schrittweisen Bildung von $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$. **a)** $n = 1$; $T = 25^\circ\text{C}$ und **b)** $n = 3$; $T = 200^\circ\text{C}$.
- Abb. 4.34 Vergleich der temperaturabhängigen thermodynamischen Stabilitätskonstanten der schrittweisen Bildung der Komplexe $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ **a)** $\log K^0_1$, **b)** $\log K^0_2$, **c)** $\log K^0_3$. **Quadrate)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = \text{var.}$; $I_m = \text{const.}$, **Dreiecke)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = \text{const.}$; $I_m = \text{var.}$, **Raute)** NEA-TDB-Wert bei 25°C
- Abb. 4.35 Modellierung der Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten $\log K^0_n$ ($\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$) von der reziproken Temperatur. **a)** $n = 1$, **b)** $n = 2$ und **c)** $n = 3$
- Abb. 4.36 Abnahme der Fluoreszenzintensität von $\text{Cm}(\text{III})$ als Funktion der Zeit bei **a)** $T = 25^\circ\text{C}$, **b)** $T = 200^\circ\text{C}$ und **1)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.031 \text{ m}$, $I_m = 2.0$, **2)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.144 \text{ m}$, $I_m = 2.0$ und **3)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.200 \text{ m}$, $I_m = 4.0$
- Abb. 4.37 Fluoreszenzspektren von $\text{Cm}(\text{III})$ bei **a)** $[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = 0.505 \text{ m}$ und **b)** $[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = 3.502 \text{ m}$
- Abb. 4.38 Normierte Fluoreszenzspektren von $\text{Cm}(\text{III})$ im Temperaturbereich von $T = 25$ bis 200°C bei **a)** $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 0.101 \text{ m}$, **b)** $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 1.548 \text{ m}$, **c)** $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 2.646 \text{ m}$, **d)** $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 4.372 \text{ m}$
- Abb. 4.39 **links)** schematischer Aufbau eines ISFET-pH-Sensors. **rechts)** pH-Messung mittels eines ISFET-pH-Sensors bei erhöhten Temperaturen. **a)**

Änderung des pH-Wertes über die Messzeit, **b)** Eingestellte Temperatur während der Messzeit

Abb. 4.40 **1)** Absorptionsspektren von Acridin aus der Literatur [HUH93] **a)** Protonierte Form, **b)** Deprotonierte Form. **2)** In dieser Arbeit ermittelte Absorptionsspektren von Acridin bei **c)** $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 2$ und **d)** $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 10$ im Temperaturbereich von 25 bis 150°C

Abb. 4.41 Absorptionsspektren von Bromphenol Blau bei $T = 20 - 90^\circ\text{C}$ in Pufferlösungen bei **a)** $\text{pH} \sim 1$, **b)** $\text{pH} \sim 6$, **c)** $\text{pH} \sim 3$, **d)** $\text{pH} \sim 4$

Abb. 4.42 Peakentfaltung der Absorptionsspektren von Bromphenol Blau in Pufferlösungen bei **a)** $\text{pH} \sim 3$ und $T = 30^\circ\text{C}$ und **b)** $\text{pH} \sim 4$ und $T = 90^\circ\text{C}$

Abb. 4.43 Temperaturabhängigkeit des pK_s -Wertes von Bromphenol Blau. Ermittelt in Pufferlösungen bei **a)** $\text{pH} = 3$ und **b)** $\text{pH} = 4$

Abb. 4.44 Absorptionsspektren von Bromphenol Blau in wässriger Lösung bei **a)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $I_m = 0.1$, $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ und **b)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 3.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $I_m = 0.1$, $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

Abb. 4.45 Berechnete (Kreise) und gemessene (Quadrate) freie Protonenkonzentrationen bei $T = 30 - 90^\circ\text{C}$ in Lösungen mit $I_m = 0.1$, $[\text{H}^+]_{\text{total}} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ m}$ und **a)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 2.26 \times 10^{-3} \text{ m}$ und **b)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ m}$

Abb. 4.46 Absorptionsspektren von Bromthymol Blau im Temperaturbereich von 25 bis 160°C in **a)** 10^{-2} m HClO_4 und **b)** 10^{-3} m KOH

Abb. 4.47 XAFS-Spektrum von Zr(IV) an der K-Kante. Messungen in der Hochtemperaturzelle mit **a)** Quarzfenstern, Spektrum über 12 Scans gemittelt und **b)** Fenster aus metallischem Be, Spektrum über 7 Scans gemittelt.

Abb. 4.48 Normierte XAFS-Spektren von Zr(IV) an der K-Kante. Messungen in der Hochtemperaturzelle mit **a)** Quarzfenstern, Spektrum über 12 Scans gemittelt und **b)** Fenster aus metallischem Be, Spektrum über 7 Scans gemittelt.

Abb. 4.49 XAFS-Spektrum an der Am-L_{III} Kante, gemittelt über 4 Scans bei **a)** 25°C und **b)** 200°C

6.3 Tabellenverzeichnis

- Tab. 2.1 Elektronenkonfiguration der Actiniden [COT06]
- Tab. 2.2 Konditionelle Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Eu(III) und Am(III) mit NO₃⁻
- Tab. 2.3 Konditionelle Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Ln(III)/An(III) mit F⁻ [GUI03]
- Tab. 2.4 Vergleich der berechneten und gemessenen Kristallfeldniveaus von elektronischen Zuständen des Cm(III)-Ions in einer LaCl₃ Matrix
- Tab. 2.5 Gegenüberstellung experimentell bestimmter und nach der Judd-Ofelt Theorie berechneter Oszillatorstärken für die Übergänge des Cm³⁺-Ions in HClO₄ (1M) [CAR75]
- Tab. 2.6 Debye-Hückel-Parameter *A* und *B* bei T = 0 bis 200°C
- Tab. 3.1 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Nitrat-Systems
- Tab. 3.2 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Fluorid-Systems bei I_m = const.
- Tab. 3.3 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Fluorid-Systems bei [F⁻]_{total} = const.
- Tab. 3.4 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Sulfat-Systems bei I_m = const.
- Tab. 3.5 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Sulfat-Systems bei [SO₄²⁻]_{total} = const.
- Tab. 3.6 Zusammensetzung der Proben des Cm(III)-Chlorid-Systems
- Tab. 4.1 Gesamtfluoreszenzintensitäten der untersuchten Proben des Cm(III)-Nitrat-Systems (normiert auf die Anregungsenergie)

- Tab. 4.2 Schrittweise Stabilitätskonstanten $\log K_n^0$ der Komplexe CmNO_3^{2+} und $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ und die zugehörigen $\Delta\varepsilon_n$ -Werte ($n = 1, 2$)
- Tab. 4.3 Thermodynamische Daten für die schrittweise Komplexierung von Cm(III) mit NO_3^-
- Tab. 4.4 Thermodynamische Daten der Spezies NO_3^- , Am^{3+} , CmNO_3^{2+} und $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$
- Tab. 4.5 Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) (gemessene und berechnete) und Molfraktionen der Spezies bei $T = 25^\circ\text{C}$ und steigender $[\text{NO}_3^-]$ -Konzentration
- Tab. 4.6 Molfraktionen der Komplexe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_n^{3-n}$ in wässriger Lösung bei $T = 25^\circ\text{C}$ und **a)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ und **b)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 4.61 \text{ m}$
- Tab. 4.7 Anzahl und Abstand der O und N Atome in der ersten und zweiten Koordinationssphäre von Eu(III) bei $T = 25^\circ\text{C}$ und **a)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ und **b)** $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 4.61 \text{ m}$
- Tab. 4.8 Temperaturabhängige Werte für $\log K_{HF}^0$ aus [ELL63], für $\log K'_{HF}$ bei $T = 25 - 55^\circ\text{C}$ [WAL70], sowie γ_{H^+} , γ_{F^-} und $\log K'_{HF}$ (berechnet für Lösungen mit $I_m = 0.1$ und 1.0 (NaClO_4))
- Tab. 4.9 Schrittweisen thermodynamischen Stabilitätskonstanten $\log K_n^0$ der Komplexe CmF^{2+} und CmF_2^+ ermittelt anhand von Messreihen bei **a)** $[\text{F}^-]_{\text{total}} = \text{var.}; I_m = 0.1$ und **b)** $I_m = \text{var.}; [\text{F}^-]_{\text{total}} = 2 \times 10^{-3} \text{ m}$. **c)** Mittelwert aus a und b
- Tab. 4.10 $\Delta\varepsilon_n$ -Werte ($n = 1, 2$) für die schrittweise Bildung von $\text{Cm}(\text{F})_n^{3-n}$ in ClO_4^- -haltiger Lösung als Funktion der Temperatur
- Tab. 4.11 Thermodynamische Daten für die schrittweise Komplexierung von Cm(III) mit F^-
- Tab. 4.12 Thermodynamische Daten der Spezies F^- , Am^{3+} , CmF^{2+} und CmF_2^+
- Tab. 4.13 Abstände und Schwingungsfrequenzen ausgewählter Atompaares der DFT-optimierten Strukturen der $[\text{MX}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ ($M = \text{Cm}, \text{Eu}; X = \text{F}, \text{Cl}$) Komplexe

- Tab. 4.14 Vergleich von $\log K'(\text{HSO}_4^-)(T)$ bei $I_m = 2.0$ (NaCl). **a)** Berechnet mittels SIT ($\varepsilon(i,k) = \text{const.}$), **b)** Literaturdaten aus [DIC90], **c)** Differenz von a zu b
- Tab. 4.15 Schrittweise thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log K_n^0$ der Komplexe $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$, ermittelt bei **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = \text{var.}; I_m = 2.0$ und **b)** $I_m = \text{var.}; [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.2 \text{ m.}$ **c)** Mittelwert aus a und b
- Tab. 4.16 $\Delta\varepsilon_n$ -Werte für die schrittweise Bildung von $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ ($n = 1, 2, 3$) in ClO_4^- -haltiger Lösung als Funktion der Temperatur
- Tab. 4.17 Thermodynamische Daten für die schrittweise Komplexierung von Cm(III) mit SO_4^{2-}
- Tab. 4.18 Thermodynamische Daten der Spezies SO_4^{2-} , Am^{3+} , CmSO_4^+ , $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$
- Tab. 4.19 Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) und der Molfraktionen Komplexe $\text{Cm}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) bei $T = 25, 100, 160$ und 200°C und **a)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.0312 \text{ m, } I_m = 2.0$, **b)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.1437 \text{ m, } I_m = 2.0$ und **c)** $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}} = 0.2004 \text{ m, } I_m = 4.0$
- Tab. 4.20 Verwendete Puffersysteme. Zusammensetzung und pH bei $T = 20$ bis 90°C
- Tab. 4.21 Temperaturabhängige Molfraktionen der protonierten (HInd) und deprotonierten (Ind⁻) Form von Bromphenol Blau in Pufferlösungen bei $\text{pH} \sim 3$ und ~ 4 , sowie die γ_{Ind^-} -Werte bei der jeweiligen Ionenstärke (vergl. Tab 4.20).
- Tab. 4.22 Temperaturabhängige Molfraktionen der protonierten (HInd) und deprotonierten (Ind⁻) Form von Bromphenol Blau in F^- -haltiger Lösung ($[\text{H}^+]_{\text{total}} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ m}$), der daraus errechnete $\text{pH}(T)$ -Wert und die Protonenkonzentration in Lösung sowie $\gamma_{\text{H}^+}(T)$ (berechnet nach erw. Debye-Hückel).
- Tab. 5.1 Schrittweise thermodynamische Komplexierungskonstanten $\log K_n^0$ der Systeme $\text{Cm}(\text{III})\text{-NO}_3^-$, $\text{Cm}(\text{III})\text{-F}^-$ und $\text{Cm}(\text{III})\text{-SO}_4^{2-}$

- Tab. 5.2 Thermodynamische Daten der stufenweisen Komplexierung von Cm(III) mit NO_3^- , F^- und SO_4^{2-}
- Tab. 5.3 Standardbildungsgrößen der Spezies CmNO_3^{2+} , $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$, CmF^{2+} , CmF_2^+ , CmSO_4^+ , $\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$ und $\text{Cm}(\text{SO}_4)_3^{3-}$
- Tab. 6.1 Experimentell ermittelte Speziation der Proben des Cm(III)-Nitrat-Systems
- Tab. 6.2 Experimentell ermittelte Speziation der Proben des Cm(III)-Fluorid-Systems bei $I_m = \text{const.}$
- Tab. 6.3 Experimentell ermittelte Speziation der Proben des Cm(III)-Fluorid-Systems bei $[\text{F}^-]_{\text{tot}} = \text{const.}$
- Tab. 6.4 Experimentell ermittelte Speziation der Proben des Cm(III)-Sulfat-Systems bei $I_m = \text{const.}$
- Tab. 6.5 Experimentell ermittelte Speziation der Proben des Cm(III)-Sulfat-Systems bei $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{const.}$

6.4 Literaturverzeichnis

- [AAS99] Aas, W., Steinle, E., Fanghänel, Th., Kim, J.I., *Thermodynamics of Cm(III) in Concentrated Electrolyte Solutions. Fluoride Complexation in 0-5 m NaCl at 25°C*, Radiochim. Acta, **84**, 85-88, (1999).
- [ALL00] Allen, P.G., Bucher, J.J., Shuh, D.K., Edelstein, N.M., Craig, I., *Coordination chemistry of trivalent Lanthanide and Actinide Ions in dilute and concentrated chloride solutions*, Inorg. Chem., **39**, 595-601, (2000).
- [AND04] Andersson, S., Ekberg, C., Liljenzin, J.-O., Nilsson, M., Skarnemark, G., *Study of nitrate complex formation with trivalent Pm, Eu, Am and Cm using solvent extraction technique*, Radiochim. Acta, **92**, 863-867 (2004).
- [ARI06] Arisaka, M., Kimura, T., Nagaishi, R., Yoshida, Z., *Curium(III) species and the coordination states in concentrated LiCl-aqueous solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*, J. Alloys Compd., **408-412**, 1307-1311, (2006).
- [ATK02] Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, (2002).
- [AZI68] Aziz, A., Lyle, S. J., Naqvi, S. J., *Chemical equilibria in americium and curium sulphate and oxalate systems and an application of a liquid scintillation counting method*, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 1013-1018, (1968).
- [AZI69] Aziz, A., Lyle, S. J., *Equilibrium constants for aqueous fluoro complexes of scandium, yttrium, americium(III) and curium(III) by extraction into di-2-ethylhexyl phosphoric acid*, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 354-355, (1969).
- [BAI87] Baisden, P.A., Grant, P.M., Kinard, W.F., Torres, R.A., *Solutions Thermodynamics of Europium-Fluoride Complexation*, Inorg. Chim. Acta, **128**, 127-130, (1987).
- [BAN64] Bansal, B.M.L., Patil, S.K., Sharma, H.D., *Chloride, Nitrate and Sulphate Complexes of Europium (III) and Americium (III)*, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 993-1000, (1964).

- [BAN06] Bandura, A.V., Lvov, S.N., *The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **35**, 15-30, (2006).
- [BAR69] Barbanel', Yu. A., Mikhailova, N. K., *Study of the complex formation of Am(III) with the Cl⁻ ion in aqueous solutions by the method of spectrophotometry*, Sov. Radiochem., **11**, 576-579, (1969).
- [BEC85] Becker, P., Bilal, B.A., *Lanthanide-Fluoride Ion Association in Aqueous Sodium Chloride Solutions at 25°C*, Journal of Solution Chemistry, **14**, 407- 415, (1985).
- [BEC93] Becke, A.D., *A new mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories*, Journal of chemical Physics, **98**, 1372-1377, (1993).
- [BEI91] Beitz, J. V., *Laser-induced fluorescence studies of Cm³⁺ complexes in solution*, Radiochim. Acta, **52/53**, 35–39, (1991).
- [BEI94] Beitz, J.V., *Similarities and differences in trivalent lanthanide- and actinide-ion solution. Absorption spectra and luminescence studies*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth*, K.A. Gschneider, et al., Elsevier Science, (1994).
- [BOA50] Boaz, H., Rollefson, G.K.; *The Quenching of fluorescence. Deviations from the Stern-Volmer-Law*, J.Am.Chem.Soc., **72**, 3435-3443, (1950).
- [BRE83] Breen, P.J., Horrocks, W. D., *Europium(III) luminescence excitation spectroscopy. Inner-sphere complexation of europium(III) by chloride, thiocyanate, and nitrate ions*, Inorg. Chem., **22**, 536-540, (1983).
- [BRØ22a] Brønsted, J.N., *Studies of solubility: IV. The principle of specific interactions of ions*, J. Am. Chem. Soc., **44**, 877-898, (1922).
- [BRØ22b] Brønsted, J.N., *Calculation of the osmotic and activity functions in solutions of uni-univalent salts*, J. Am. Chem. Soc., **44**, 938-948, (1922).
- [BUK70] Bukietynska, K., Choppin, G.R. *Environmental Effects on f–f Transitions. Spectral Intensities of Lanthanide Nitrate, Sulfate, and α-Picolinate solutions*, J. Chem. Phys., **52**, 2875-2880, (1970).

- [BUL95] Bulemela, E., Trevani, L., Tremaine, P.R., *Ionization Constants of Aqueous Glycolic Acid at Temperatures up to 250°C Using Hydrothermal pH Indicators and UV-Visible Spectroscopy*, Journal of Solution Chemistry, **34**, 769-788, (2005).
- [BÜN79] Bünzli, J.-C. G., Yersin, J.-R., *Fluorescence spectra and lifetime measurements of aqueous solutions of europium nitrate and perchlorate*, Inorg. Chem., **18**, 605, (1979).
- [BÜN89] Bünzli, J.C.G., G.R. Choppin, *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice*. Elsevier Science Publisher, (1989).
- [CAR67] de Carvalho, R. G., Choppin, G. R., *Lanthanide and actinide sulfate complexes: I. Determination of stability constants*, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 725-735, (1967).
- [CAR75] Carnall, W.T., Rajnak, K., *Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions II Cm³⁺*, J.Chem.Phys., **63**, 3510-3514, (1975).
- [CAR85] Carnall, W.T., H.M. Crosswhite, *Optical spectra and electronic Structure of actinide ions in compounds and in solution*, R.A. 84-90, Editor., Argonne National Laboratory, (1985).
- [CAR88] Carnall, W.T., Goodman, G.L., Rajnak, K., Rana, R.S., *Report ANL-88-8*, Argonne National Laboratory, (1988).
- [CAR89] Carnall, W.T., *A systematic analysis of the spectra of trivalent actinides chlorides in D_{3h} site symmetry*, R.A., Editor. Argonne, 89-39, (1989).
- [CHO65] Choppin, G.R., Strazik, W.F., *Complexes of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. I. Outer-Sphere Ion Pairs*, Inorg. Chem., **4**, 1250-1257, (1965).
- [CHO73] Choppin, G.R., Bertha, S. L., *Lanthanide complexation: Inner versus outer sphere*, J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 1309-1312, (1973).
- [CHO83] Choppin, G.R., *Solution chemistry of the actinides*, Radiochimica Acta, **32**, 43-45, (1983).

- [CHO94] Choppin, G.R., E.N. Rizkalla, *Solution chemistry of actinides and Lanthanides, in Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, K.A.a.E. Gschneider, L., Editor., Elsevier Science B. V., (1994).
- [CON63] Condon, E.U., Shortley, G., *The theory of atomic spectra.*, Cambridge University Press, London, (1963).
- [COT06] Cotton, S.A., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Copyright John Wiley & Sons, Ltd, (2006).
- [DEB98] Debert. S., Castet, S., Dandurand, J. L., Harrichoury, J. C., Louiset, I., *Experimental study of La(OH)₃ and Gd(OH)₃ solubilities (25 to 150°C), and La-acetat complexing (25 to 80°C)*, Chem. Geol., **151**, 349–372, (1998).
- [DEN06] Denecke, M.A., *Actinide speciation using X-ray absorption fine structure spectroscopy*, Coordination Chemistry Reviews, **250**, 730-754, (2006).
- [DIC90] Wesolowski, D.J., Palmer, D.A., Mesmer, R.E., *Dissociation Constant of Bisulfate Ion in Aqueous Sodium Chloride Solutions to 250°C*, J. Phys. Chem., **94**, 7978-7985, (1990).
- [DUR70] Durrant, P.J., Durrant, B., *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, Longman Grp.Ltd., London, 1197-1212, (1970).
- [EDE95] Edelstein, N.M., *Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides*. Journal of Alloys and Compounds, **223**, 197-203, (1995).
- [EDE06] Edelstein, N.M., Klenze, R., Fanghänel, Th., Hubert, S., *Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation*, Coord. Chem. Rev., **250**, 948-973, (2006).
- [ELL63] Ellis, A.J., *The effect of temperature on the ionization of hydrofluoric acid*, J. Chem. Soc. (resumed), 4368-4372, (1963).
- [FAN95] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Klenze, R., Kato, Y., *Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl₂ solutions*, J. Alloys Compds, **225**, 308-311, (1995).
- [FAN98] Fanghänel, Th., Kim, J.-I., *Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines*, J. Alloys Compd, **271–273**, 728–737, (1998).

- [FAT97] Abdel-Fattah, A.A., El-Kelany, M., Abdel-Rehim, F., El Miligy, A.A., *UV-sensitive indicators based on bromophenol blue and chloral hydratedyed poly (vinyl butyral)*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **110**, 291-297, (1997).
- [GAD98] Gade, L.H., *Koordinationschemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
- [GEI04] Geist, A., Gompper, K., Weigl, M., Fanghänel, Th., *Reduzierung der Radiotoxizität abgebrannter Kernbrennstoffe durch Abtrennung und Transmutation von Actiniden: Partitioning*, Forschungszentrum Karlsruhe, FZK-Nachrichten **36**, 97-102, (2004).
- [GOM00] Gompper, K., *Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide in Radioaktivität und Kernenergie*, Forschungszentrum Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, (2000).
- [GRA88] Grant, P.M., Baisden, P.A., Kinard, W.F., Torres, R.A., *Enthalpies of Formation of the Monofluorolanthanide Complexes*, Inorganic Chemistry, **27**, 1156-1158, (1988).
- [GRE64] Grenthe, I., *Thermodynamic properties of Rare Earth complexes*, Acta Chem. Scand. **18**, 283–292, (1964).
- [GRE92] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Wanner, H., Forest, I., Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation, Development, Eds., Vol. 1, *Chemical Thermodynamics*, North Holland Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, (1992).
- [GRE97] Grenthe, I., Plyasunov, A., *On the use of semiempirical electrolyte theories for the modeling of solution chemical data*, Pure Appl. Chem., **69**, 951-958, (1997).
- [GUG66] Guggenheim, E.A., *Applications of statistical Mechanics*, Clarendon Press, Oxford, (1966).

- [GUI03] Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D.A., Grenthe, I., Rand, M.H., *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Chemical Thermodynamics 5*, Nuclear Energy Agency, Elsevier Science Publisher, (2003).
- [HAU07] Hauser, W., Götz, R., Skerencak, A., Panak, P. J., Rabung, T., Geckeis, H., Fanghänel, Th.: *Book of Abstracts. 11th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Migration'07*, PA7-4, (2007).
- [HEL66] A. Heller, *Formation of Hot OH Bonds in the radiationless relaxations of excited rare earth ions in aqueous solutions*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2058-2059, (1966).
- [HEL81] Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., Flowers, G. C., *Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb*, Am. J. Sci., **281**, 1249-1516, (1981).
- [HOH64] Hohenberg, P., Kohn, W., *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Review B, **136**, 864, (1965).
- [HOL95a] Hollas, J. H., *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg, Braunschweig, (1995).
- [HOL95b] Holleman, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 34. Edition, 101. Auflage, Walter de Gruyter, New York, (1995).
- [HOR79] Horrocks, W. Jr., Sudnick, D., *Lanthanide Ion Probes of structure in Biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 334-340, (1979).
- [HUH93] Huh, Y., Lee, J.-G., McPhail, D.C., Kim, K., *Measurements of pH at elevated temperatures using the optical indicator acridine*, J. Sol. Chem., **22**, 651-661, (1993).

- [HÜF78] Hüfner, S., *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, ed. A. Press., New York, (1978).
- [JAN00] Jancovicova, V., Brezova, V., Ciganek, M., Cibulkova, Z., *Photolysis of diaryliodonium salts (UV/Vis, EPR and GC/MS investigations)*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **136**, 195-202, (2000).
- [JOH01] John, G. Th., Heinzle, E., *Quantitative Screening Method for Hydrolases in Microplates using pH Indicators: Determination of Kinetic Parameters by dynamic pH Monitoring*, *Biotechnology and Bioengineering*, **72**, 620-627, (2001).
- [JUD62] Judd, B.R., *Optical Absorption Intensities of rare-earth ions*, *Phys. Rev.*, **127**, 750-759, (1962).
- [KAN83] Kanellakopoulos, B., "On understanding the chemical behaviour of the Lanthanides and the Actinides in nuclear reprocessing", *Nukleare Entsorgung Band 2* (Hrsg. Baumgärtner F. et al.), ed. W. Verlag Chemie. (1983).
- [KAT86] Katz, J.J., Seaborg, G.T., Morss, L.R., *The Chemistry of the Actinide Elements*, 2nd ed.; vol.2; Chapman and Hall; New York, 1133-1146, (1986).
- [KIM86] Kim, J.I., *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*; Ed. A.J. Freeman, C. Keller; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1986).
- [KIM93] Kim, J.I., *The Chemical Behavior of Transuranium Elements and Barrier Functions in Natural Aquatic Systems*. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **294**, 3, (1993).
- [KIM94] Kimura, T., Choppin, G.R., *Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III)*, *J. Alloys Compds*, **213/214**, 313-317, (1994).
- [KIM96] Kimura, T., Choppin, G.R., Kato, Y., Yoshida, Z., *Determination of the Hydration Number of Cm(III) in Various Aqueous Solutions*, *Radiochim. Acta*, **72**, 61-64, (1996).

- [KIM98] Kimura, T., Kato, Y., Takeishi, H., Choppin, G.R., *Comparative study on the hydration states of Cm(III) and Eu(III) in solution and cation exchange resin*, J. Alloys Compds., **271-273**, 719-722, (1998).
- [KIM00] Kim, J.I., *Is the Thermodynamic Approach Appropriate to Describe Natural Dynamic Systems?*, Nucl. Eng. And Design, **202**, 143-155, (2000).
- [KIM02a] Kimura, T., Nagaishi, R., Arisaka, M., Ozaki, T., Yoshida, Z., *Instrumental development for spectroscopic speciation of f –elements in hydrothermal solutions: luminescence properties of lanthanide(III) ions*. Radiochim. Acta **90**, 715–719, (2002).
- [KIM02b] Kimura, T., Nagaishi, R., Ozaki, T., Arisaka, M., Yoshida, Z., *Uranium(VI) speciation at elevated temperatures and pressures by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*, J. Nucl. Sci. Technol. Suppl. **3**, 233-239, (2002).
- [KLE05] Klenze, R., Fanghänel, Th., *Langzeitsicherheit der Endlagerung: aquatische Chemie der Actiniden*, Nachrichten aus der Chemie **53**, 1004-1009, (2005).
- [KHO71] Khopkar, P.K., Narayanankutty, P., *Effect of Ionic Media on the Stability Constants of Chloride, Nitrate and Thiocyanate Complexes of Americium (III) and Europium (III)*, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 495-502, (1971).
- [KHO80] Khopkar, P. K., Mathur, J. N., *Complexing of californium(III) and other trivalent actinides by inorganic ligands*, J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 109-113, (1980).
- [KOS01] Kosmulski, M., *Chemical Properties of Material Surfaces*, Marcel Dekker, Inc., New York, (2001).
- [KÖN97] Könnecke, T., Fanghänel, T., Kim, J. I., *Thermodynamics of trivalent actinides in concentrated electrolyte solutions. Modelling the chloride complexation of Cm(III)*, Radiochim. Acta, **76**, 131-135, (1997).
- [KRO65] Kropp, J.L., Windsor, M.W., *Enhancement of Fluorescence Yield of Rare-Earth Ions by Heavy Water*, J.Chem.Phys., **39**, 2769-2770, (1965).

- [LAK86] Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, (1986).
- [LAR65] Larsen, E.M.: *Transitional Elements*; W.A. Benjamin; Inc.; New York, 104, (1965).
- [LEE93] Lee, J.H., Byrne, R.H., *Rare Earth Element Complexation by Fluoride Ions in Aqueous Solution*, Journal of Solution Chemistry, **22**, 751-766, (1993).
- [LEE00] Lees, A. M. J., Kresinski, R. A., Platt, A. W. G., *Preparation, structure, solid state and gas phase stability of the mixed neodymium nitrate–chloride complex $NdCl(NO_3)_2\{[(MeO)_2PO]_2C(OH)tBu\}_2$* , Inorg. Chim. Acta, **359**, 1329, (2006).
- [LEW61] Lewis, G. N., Randall, M., *Thermodynamics, as revised by Pitzer, K. S. and Brewer, L.*, 2nd. Edition, McGraw-Hill, New York, 723ff, (1961).
- [LIE07] Lieser, K.H., *Nuclear and Radiochemistry*; 2nd ed.; VCH; Wiley, (2001).
- [LIN05] Lindqvist-Reis, P., Klenze, R., Schubert, G., Fanghänel, Th., *Hydration of Cm^{3+} in Aqueous Solutions from 20 to 200°C. A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study*, J. Phys. Chem. B, **109**, 3077-3083, (2005).
- [LUO00] Luo, Y.R., Byrne, R.H., *The Ionic Strength Dependence of Rare Earth and Yttrium Fluoride Complexation at 25°C*, Journal of Solution Chemistry, **29**, 1089-1099, (2000).
- [LUO04] Luo, Y., Millero, F.J., *Effects of temperature and ionic strength on the stabilities of the first and second fluoride complexes of yttrium and the rare earth elements*, Geochim. et Cosmochim. Acta, **68**, 4301-4308, (2004).
- [MAR69] Marcus, Y., Shiloh, M., *A spectrophotometric study of trivalent actinide complexes in solution. IV. Americium with chloride ligands*, Isr. J. Chem., **7**, 356, (1969).
- [MCD72] McDowell, W. J., Coleman, C. F., *The sulfate complexes of some trivalent transplutonium actinides and europium*, J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 2837-2850, (1972).

- [MEL06] Denecke, M.A., *Actinide speciation using X-Ray absorption fine structure spectroscopy*, Coordination Chemistry Reviews, **250**, 730-754, (2006).
- [MIL79] Millero, F. J., *Effects of pressure and temperature on activity coefficients, Activity coefficients in electrolyte solutions*, Pytkowicz, R. M., Ed., II, pp. 63-151, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1979).
- [MIL04] Miled, O. B., Grosso, D., Sanchez, C., Livage, J., *An optical fibre pH sensor based on dye doped mesostructured silica*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **65**, 1751-1755, (2004).
- [NAI68] Nair, G. M., *Americium(III)-sulphate complexes*, Radiochim. Acta, **10**, 116-119, (1968).
- [NAG01] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J., Thoenen, T., *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base*, 01/01, (2001).
- [NAS84] Nash, K. L., Cleveland, J. M., *Thermodynamics of the system: Americium(III)-fluoride. Stability constants, enthalpies, entropies and solubility products*, Radiochim. Acta, **37**, 19-24, (1984).
- [NEC98] Neck, V., Fanghänel, T., Kim, J. I., *Aquatic Chemistry and thermodynamic modeling of trivalent actinides*, *Wiss. Ber. - Forschungszent. Karlsruhe*, 1-108, (1998).
- [OEL90] Oelkers, E. H., Helgeson, H. C., *Triple-ion anions and polynuclear complexing in supercritical electrolyte solutions*, Geochim. Cosmochim. Acta, **54**, 727-738, (1990).
- [OFE62] Ofelt, G.S., *Intensities of crystal spectra of rare-earth ion*, J. Chem. Phys., **37**, 3, 511-520, (1962).
- [PAL01] Palmer, D.A., Bénézech, P., Wesolowski, D.J., *Aqueous high-temperature solubility studies. I. The solubility of boehmite as function of ionic strength (to 5 molal, NaCl), temperature (100-290°C), and pH as determined by in situ measurements*, Geochim. Cosmochim. Acta, **65**, 2081-2095, (2001).

- [PAL04] Palmer, D.A., Fernández-Prini, R., Harvey, A.H., *Ionization equilibria of acids and bases, in: Aqueous systems at elevated temperatures and pressures*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (2004).
- [PAN96] Panak, P.J., *Untersuchungen von intramolekularen Energietransferprozessen in Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie*, Dissertation an der Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München, (1996).
- [PAV96] Paviet, P., Fanghänel, T., Klenze, R., Kim, J. I., *Thermodynamics of curium(III) in concentrated electrolyte solutions: formation of sulfate complexes in NaCl/Na₂SO₄ solutions*, Radiochim. Acta, **74**, 99-103, (1996).
- [PEP62] Peppard, D.F., Mason, G.W., Hucher, I., *Stability Constants of certain Lanthanide(III) and Actinide(III) Chloride and Nitrate Complexes*, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 881-888, (1962).
- [PTB81] PTB-aktuell: *Die hydrogeologische Untersuchung des Deckgebirges*, Physikalisch-technische Bundesanstalt, Braunschweig, (1981).
- [PUI97] Puigdomenech, I., Rard, J. A., Plyasunov, A. V., Grenthe, I., *Temperature Corrections to Thermodynamic Data and Enthalpy Calculations. In: Modelling in Aquatic Chemistry* (Grenthe, I., Puigdomenech, I., eds.) OECD, Nuclear Energy Agency, Paris, (1997).
- [QI01] Qi, Z. m., Yimit, A., Itoh, K., Murabayashi, M., *Composite optical waveguide composed of a tapered film of bromothymol blue evaporated onto a potassium ion-exchange waveguide and its application as a guided wave absorption-based ammonia gas sensor*, Optics Letters, **26**, 629-631, (2001).
- [RAG06] Raghuraman, B., Gustavson, G., Mullins, C., Rabbito, P., *Spectroscopic pH Measurement for High Temperatures, Pressures and Ionic Strength*, AIChE Journal, **52**, 3257 - 3265, (2006).

- [RAO09] Rao, L., Tian, G., *Complexation of lanthanides with nitrate at variable temperatures: thermodynamics and coordination modes*, Inorg. Chem., **48**, 964–970, (2009).
- [ROG95] Rogers, R. D., Rollins, A. N., *Mixed anion lanthanide(III) crown ether complexes: crystal structures of $[LaCl_2(NO_3)(12\text{-crown-4})]_2$, $[La(NO_3)(OH_2)_4(12\text{-crown-4})]Cl_2 \cdot CH_3CN$ and $[LaCl_2(NO_3)(18\text{-crown-6})]$* , Inorg. Chim. Acta, **230**, 177, (1995).
- [RÖT89] Röthemeyer, H., Viehl, E.: *Endlagerung Radioaktiver Abfälle*. Physik in unserer Zeit, **4(20)**, 116, (1989).
- [SAW93] Sawant, R.M., Mahajan, M.A., Chaudhuri, N.K., Patil, S.K., *A Study on the Fluoride Complexes of Plutonium(III), Samarium(III) and Bismuth(III) using Fluoride Ion-Selective Potentiometry*, Journal of Radioanalytical und Nuclear Chemistry, **170**, 197-205, (1993).
- [SCA36] Scatchard, G., *Concentrated solutions of strong electrolytes*, Chem. Rev., **19**, 309-327, (1936).
- [SEK64] Sekine, T., *Complex formation of La(III), Eu(III), Lu(III) and Am(III) with oxalate, sulphate, chloride and thiocyanate ions*, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1463-1465, (1964).
- [SIL95a] Silva, R.J. and H. Nitsche, *Actinide environmental chemistry*. Radiochimica Acta, **70/71**, 377, (1995).
- [SIL95b] Silva, R. J., Bidoglio, G., Rand, M. H., Robouch, P., Wanner, H., Puigdomenech, I. (OECD, NEA-TDB): *Chemical Thermodynamics Vol. 2. Chemical Thermodynamics of Americium*. OECD, NEA-TDB, North Holland, Amsterdam, (1995).
- [STE75] Stein, G.; Würzberg, E., *Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions*, J.Chem. Phys., **62**, 208-213, (1975).
- [STU02] Stumpf, Th., Fanghänel, T., *A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) Study of the Interaction of Trivalent Actinides*

- (Cm(III)) with Calcite*, Journal of colloid and interphase science, **249**, 119-122, (2002).
- [TIA09] Tian, G., Rao, L., *Spectrophotometric and calorimetric studies of U(VI) complexation with sulfate at (25 to 70) °C*, J. Chem. Thermodynamics, **41**, 569-574, (2009).
- [VER05] Vercouter, Th., Amekraz, B., Moulin, Ch., Giffaut, E., Vitroge, P., *Sulfate Complexation of Trivalent Lanthanides Probed by Nanospray Mass Spectrometry and Time-Resolved Laser-induced Luminescence*, Inorg. Chem., **44**, 7570-7581, (2005)
- [WAL70] Walker, J.B., *A note on the thermodynamic parameters of hydrofluoric acid in aqueous media*, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 2793-2796, (1970)
- [WED04] Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, (2004).
- [YAI99] Yaita, T., Narita, H., Suzuki, S., Tachimori, S., Motohashi, H., Shiwaku, H., *Structural study of lanthanides(III) in aqueous nitrate and chloride solutions by EXAFS*, J. Radioanal. Nucl. Chem., **239**, 371, (1999).
- [YEH00] Yeh, M., Riedener, T., Bray, K. L., Clark, S. B., *A spectroscopic investigation of temperature effects on solution. Complexation in the Eu³⁺-acetat system*, J. Alloys Compd., **303–304**, 37–41, (2000).
- [YON06] Yongliang, X., *Estimation of medium effects on equilibrium constants in moderate and high ionic strength solutions at elevated temperatures by using specific interaction theory (SIT): Interaction coefficients involving Cl, OH, and Ac⁻ up to 200°C and 400 bars*, Geochemical Transactions, **7**, 1-19, (2006).