

# INAUGURAL - DISSERTATION

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

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Christian Ruff  
aus Miltenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Oktober 2013



Spektroskopische und thermodynamische  
Untersuchung der Komplexbildung  
von Cm(III) und Eu(III) mit hydrophilen  
Bis-Triazinylpyridinen

**Erster Gutachter** : Prof. Dr. Petra J. Panak  
**Zweiter Gutachter** : Prof. Dr. Thomas Fanghänel





## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2009 bis August 2013 unter der Leitung von Prof. Dr. Petra Panak am Institut für nukleare Entsorgung am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt.

Ich danke Frau Prof. Dr. Petra Panak für die interessante Themenstellung und vor allem für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung. Die zahlreichen Diskussionen und konstruktiven Denkanstöße, und ihr persönliches Engagement und ihre Motivation haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso gilt mein herzlicher Dank Herrn Dr. Andreas Geist für die großartige wissenschaftliche Betreuung, die stets offene Tür und die sehr angenehme Zusammenarbeit.

Herrn Udo Müllich danke ich ganz besonders für die umfangreichen Ligandsynthesen und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Ein herzlicher Dank geht an Herrn Dr. Reinhard Klenze für seine hilfreiche Diskussionsbereitschaft und seine interessanten und kreativen Ideen.

Herrn Dr. Bernd Schimmelpfennig und Herrn Dr. Robert Polly gebührt ein großer Dank für die Unterstützung bei den quantenchemischen Berechnungen und die kompetente Einführung in die quantenchemischen Applikationen.

Ich danke der gesamten Partitioning-Gruppe für das herausragende Arbeitsklima, der stets vorhandenen Hilfsbereitschaft und für die interessanten und humorvollen Diskussionen in der Kaffeerunde.

Meinen Kollegen Andrea, Aurelie, Tim, Ivan und Sebastian danke ich für das freundschaftliche und angenehme Arbeitsklima im Büro.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern und Großeltern bedanken, die stets hinter mir standen und mich immer in meinem Leben unterstützt haben. Ohne Eure liebevolle Zuwendung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

---

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit einem hydrophilen 2,6-Bis-(1,2,4-Triazinyl)-pyridin (aq-BTP), welches trivalente Actinide in Gegenwart trivalenter Lanthanide unter salpetersauren Bedingungen selektiv komplexiert. Ziel der Arbeit ist es, die in Lösung existenten Komplexspezies von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP zu identifizieren und spektroskopisch bzw. thermodynamisch zu charakterisieren. Die daraus gewonnenen Ergebnisse sollen Informationen über die fundamentalen Ursachen der Triebkraft der selektiven Komplexierung der trivalenten Actinide im Vergleich zu den trivalenten Lanthanide auf molekularem Niveau liefern. Neben der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) wurden hierfür die Lumineszenz- und UV/Vis-Spektroskopie eingesetzt. Strukturelle Informationen über die identifizierten M(III)-Komplexspezies wurden quantenchemisch mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie gewonnen.

In wässriger Lösung bei pH 3.0 wurden drei M(III)-Komplexspezies mit einem, zwei und drei aq-BTP-Liganden identifiziert. Für eine Quantifizierung der  $[M(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $M = \text{Cm(III)}/\text{Eu(III)}$ ,  $n = 1 - 3$ ) wurden relative Fluoreszenzintensitätsfaktoren für alle Spezies bestimmt. Der für den Extraktionsprozess relevante  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex weist eine um zwei Größenordnungen höhere Stabilitätskonstante als der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex auf, was mit dem experimentell durch Flüssig-Flüssig-Extraktion ermittelten Trennfaktor ( $SF_{\text{Am(III)}/\text{Eu(III)}} = 150$ ) sehr gut übereinstimmt. Der Unterschied in den  $\log\beta_3$ -Werte konnte dabei auf einen unterschiedlichen Enthalpiegewinn bei der Bildung der  $[M(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) zurückgeführt werden. Dieser Befund stellt die thermodynamische Triebkraft für die selektive Komplexierung der trivalenten Actinide im Vergleich zu den trivalenten Lanthanide dar. Durch den Vergleich der  $\log\beta_n$ -Werte der  $[M(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe mit  $n = 1 - 3$  für Cm(III) und Eu(III) wurde gezeigt, dass eine ausreichend hohe Selektivität nur bei vollständiger Koordination der Lanthanide bzw. Actinide durch neun N-Donoratome (drei aq-BTP-Liganden) erreicht wird.

Durch Variation der Lösungsmittelpolarität wurde gezeigt, dass der hochgeladene  $[M(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex ( $z = -9$ ) in wässrig-alkoholischer Lösung destabilisiert wird, während er in polaren Medien (0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 3.0) im Vergleich zu H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 besser stabilisiert wird. Hierbei wird die Selektivität von aq-BTP ( $\Delta\log\beta_3 = 2.1$  in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 3.0) durch das Lösungsmittel nicht beeinflusst.

Da die Trennung der trivalenten Actiniden von den Lanthaniden aus salpetersaurer Lösung erfolgt, wurde die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) in HNO<sub>3</sub> untersucht. Im Gegensatz zu der Komplexierung in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 spielen die M(III)-Komplexe mit einem und zwei aq-BTP-Liganden in den aciden Systemen keine Rolle mehr, da die direkte Bildung der  $[M(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe erfolgt. In 0.5 M HNO<sub>3</sub> weist der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex einen um 2.1 Größenordnungen höheren  $\log\beta_3$ -Wert als der entsprechende Eu(III)-Komplex auf. Dies spiegelt die Selektivität des aq-BTP-Moleküls gegenüber trivalenten Actiniden wider, welche auch in stark salpetersauren Lösungen und damit unter extraktionsrelevanten Bedingungen erhalten bleibt. Die Unterschiede in den Stabilitätskonstanten der  $[M(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies von Cm(III) und Eu(III) werden,

---

wie bereits in H<sub>2</sub>O (pH 3.0) gezeigt, auf einen Unterschied in den Reaktionsenthalpien zurückgeführt. Anhand der Stabilitätskonstanten in 0.5 M HClO<sub>4</sub> wurde zudem gezeigt, dass kein wesentlicher Einfluss des Gegenions (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) auf die selektiven Eigenschaften des aq-BTP besteht. Im Gegensatz dazu zeigt sich ein signifikanter Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften der [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe, da eine unterschiedliche Wechselwirkung der Anionen in der äußeren Koordinationssphäre mit den koordinierten aq-BTP-Liganden vorliegt. Dies macht sich vor allem im Falle der [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies bemerkbar, bei der die Fluoreszenzintensität (FI) in 0.5 M HClO<sub>4</sub> deutlich höher (Faktor 4) als in 0.5 M HNO<sub>3</sub> ist. Auf Basis von Judd-Ofelt-Analysen wurde hierbei gezeigt, dass der FI-Faktor der [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in Abhängigkeit der eingesetzten Säuren mit der experimentell bestimmten Fluoreszenzquantenausbeute von [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>] korreliert.

Neben der thermodynamischen Charakterisierung war die Strukturaufklärung und Untersuchung der Bindungsverhältnisse der [M(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe (M = Cm(III)/Eu(III), n = 1 – 3) ein wichtiges Thema der Arbeit. Auf Basis der Lage der <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Emissionsbande der [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe (n = 0 – 3) und der entsprechenden Zusammensetzung der ersten Eu(III)-Koordinationsphäre wurde eine Korrelation entwickelt, welche eine einfache und schnelle Strukturaufklärung für Eu(III)-Komplexe mit verschiedenen heteroaromatischen N-Donorliganden ermöglicht. Die dabei bestimmten nephelauxetischen Parameter deuten auf einen höheren kovalenten Anteil in den Eu(III)-N(Triazin)-Bindungen im Vergleich zu den Eu(III)-N(Pyridin)-Bindungen hin, was einen wichtigen Befund zur Aufklärung der einzigartigen selektiven Eigenschaften der BTP-Liganden darstellt.

Weiterhin wurden im Rahmen der Strukturaufklärung die f-Elemention-Stickstoff-Bindungslängen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet und mit den entsprechenden Literaturdaten der hydrophoben [M(n-Pr-BTP)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>- bzw. [M(H-BTP)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexe verglichen. Die berechneten Bindungslängen zwischen den f-Elementionen und den Pyridinstickstoffatomen (N<sub>Pyridin</sub>) der [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe sind mit den entsprechenden Abständen der [M(H-BTP)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexe nahezu identisch. Die Abstände zwischen dem f-Elemention und den Stickstoffatomen der Triazinringe sind im Vergleich zu denen der M(III)-N<sub>Pyridin</sub>-Bindungen um ca. 5 pm größer, wofür die sterisch anspruchsvollen Sulfophenylsubstituenten und/oder die elektrostatische Abstoßung der negativ geladenen -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen in meta-Position verantwortlich sind.

Aufgrund der umfassenden thermodynamischen und spektroskopischen Untersuchungen trägt die vorliegende Arbeit zu einem besseren molekularen Verständnis der Koordinationschemie von trivalenten 4f- und 5f-Elementionen mit hydrophilen Bis-Triazinylpyridinliganden unter prozessrelevanten Bedingungen bei. Im Hinblick auf eine zukünftige Optimierung der Extraktionssysteme und einer technischen Realisierung sind die ermittelten thermodynamischen und spektroskopischen Daten von großer Bedeutung.

---

## Abstract

In the present work the complexation of Cm(III) and Eu(III) with a hydrophilic 2,6-bis-(1,2,4-triazinyl)-pyridine (aq-BTP) is studied. Aq-BTP complexes actinides(III) selectively over lanthanides(III) in nitric acid solution. The object of this work is the identification and the spectroscopic and thermodynamic characterization of the Cm(III) and Eu(III) complex species present in solution. The results should contribute to a better fundamental understanding of the driving force behind BTPs selectivity towards trivalent actinides on a molecular level. Time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS), luminescence and UV/Vis spectroscopy are applied. Information on the structure of M(III)-aq-BTP complex species is obtained from density functional theory.

Three different M(III) complex species containing one, two or three aq-BTP ligands are identified in H<sub>2</sub>O at pH 3.0. Relative fluorescence intensity factors are determined for each of the [M(aq-BTP)<sub>n</sub>] complexes (M = Cm(III)/Eu(III), n = 1 – 3). These factors are required to quantify the complexes. The stability constant  $\log\beta_3$  of the [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>] complex (which is the one relevant to extraction processes) is two orders of magnitude higher than that of the corresponding Eu(III) complex. This difference is in agreement with the separation factor ( $SF_{Am(III)/Eu(III)} = 150$ ) determined experimentally by liquid-liquid extraction. The difference in the stability constants originates from the different reaction enthalpies for the formation of the [M(aq-BTP)<sub>3</sub>] complexes. These results represent the thermodynamic driving force for the aq-BTPs selectivity towards trivalent actinides over lanthanides. Comparing the stability constants of the [M(aq-BTP)<sub>n</sub>] species (M = Cm(III)/Eu(III), n = 1 – 3) shows an increasing selectivity with increasing number of coordinated aq-BTP ligands. Hence, high selectivity is achieved if the f-element ions are fully coordinated by nine N-donor atoms (three aq-BTP ligands).

A less polar solvent (i-PrOH:H<sub>2</sub>O 1:1) results in a destabilization of the highly charged [M(aq-BTP)<sub>3</sub>] complexes ( $z = -9$ ), while a more polar solvent (0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 3.0) stabilizes these species. However, the solvent does not change the selectivity ( $\Delta\log\beta_3 = 2.1$ , 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 3.0).

In the separation process the trivalent lanthanides are extracted from the trivalent actinides from aqueous solution with 0.5 M nitric acid. Hence, the complexation of Cm(III) and Eu(III) with aq-BTP was studied in HNO<sub>3</sub>. In contrast to the complexation in H<sub>2</sub>O at pH 3.0, the [M(aq-BTP)<sub>3</sub>] complex is directly formed under acidic conditions; the M(III) complexes with one and two aq-BTP ligands are suppressed. The selectivity ( $\Delta\log\beta_3 = 2.1$ ) is almost identical to the values found in H<sub>2</sub>O (pH 3.0), in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> (pH 3.0) and in extraction studies. As already shown in H<sub>2</sub>O at pH 3.0, this difference is attributed to a difference in the reaction enthalpy of the complex formation.

Comparing stability constants determined in 0.5 M HClO<sub>4</sub> and in 0.5 M HNO<sub>3</sub> shows no influence of the counter ion (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) on aq-BTPs selectivity. However, a significant influence on the spectroscopic properties of the [M(aq-BTP)<sub>3</sub>] complexes is found; e.g., the fluorescence intensity of the [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>] complex is by a factor of four higher in 0.5 M HClO<sub>4</sub> as compared to 0.5 M HNO<sub>3</sub>. This originates from different interactions between the anions in the outer coordination sphere and the coordinated aq-BTP ligands.

---

Thereby, it is shown that the difference in the fluorescence intensity correlates with the experimentally determined quantum yield of  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ .

Another important aim of the work is the investigation of the  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_n]$  ( $\text{M} = \text{Ce(III)}/\text{Eu(III)}$ ,  $n = 1 - 3$ ) complex structure and bonding. The  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$  complexes  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  emission band position and the corresponding structural composition of the first Eu(III) coordination sphere are correlated. According to this correlation, the solution coordination structure of Eu(III) complexes coordinated with varying N-heteroaromatic ligands can easily be predicted. The nephelauxetic parameters which were determined in this context indicate a higher covalent degree in the Eu(III)-N(triazine)-bonds in comparison to the Eu(III)-N(pyridine)-bond.

Furthermore, the bond lengths between f-element ion and donor nitrogen atoms were calculated by density functional theory and compared to the literature values of hydrophobic  $[\text{M}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$  and  $[\text{M}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$  complexes. The calculated bond lengths between the f-ion and the pyridine nitrogens are in agreement with the literature. However, the distance between the f-ion and the triazine nitrogen is 5 pm longer than the M(III)-N(triazine) distance of  $[\text{M}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$ . This is a consequence of the sterically demanding sulfophenyl substituent of aq-BTP and/or the electrostatic repulsion of the negatively charged  $-\text{SO}_3^-$  group.

The comprehensive thermodynamic and spectroscopic investigations of the present work contribute to a better molecular understanding of the coordination chemistry of trivalent 4f- and 5f-element ions and hydrophilic bis-triazinylpyridine ligands under conditions relevant to a process. The determined thermodynamic and spectroscopic data are of major importance for the future intelligent design of improved extraction systems and for process optimization.



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung und Zielsetzung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Kenntnisstand</b>  | <b>5</b>  |
| 2.1      | Die "Partitioning and Transmutation" Strategie . . . . .  | 5         |
| 2.1.1    | Partitioning . . . . .  | 6         |
| 2.1.2    | Der SANEX-Prozess und SANEX-Extraktionsmittel . . . . .   | 7         |
| 2.1.3    | Der innovative SANEX-Prozess . . . . .  | 9         |
| 2.2      | Lanthanide und Actinide . . . . .   | 12        |
| 2.2.1    | Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden . . . . .  | 12        |
| 2.2.2    | Koordinationschemie der f-Elementionen . . . . .  | 14        |
| 2.2.3    | Komplexierung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden mit<br>Bis-Triazinylpyridinen (BTP) . . . . . | 16        |
| 2.2.3.1  | Struktur der Ln(III)- und An(III)-BTP-Komplexe . . . . .  | 16        |
| 2.2.3.2  | Thermodynamische Betrachtung der Ln(III)- und<br>An(III)-BTP-Komplexe . . . . .                       | 17        |
| 2.3      | Lumineszenzspektroskopie von f-Elementionen . . . . .   | 20        |
| 2.3.1    | Spektroskopische Grundlagen . . . . .   | 20        |
| 2.3.2    | Elektronische Struktur der f-Elemente . . . . .   | 22        |
| 2.3.3    | Spektroskopie von 4f-Elementionen . . . . .   | 24        |
| 2.3.3.1  | Lumineszenzeigenschaften der Lanthanidionen . . . . .   | 24        |
| 2.3.3.2  | Elektronische Struktur und Fluoreszenzeigenschaften von<br>Eu(III) . . . . .                          | 25        |
| 2.3.4    | Spektroskopie von 5f-Elementionen . . . . .   | 29        |
| 2.3.4.1  | Lumineszenzeigenschaften der Actinidionen . . . . .   | 29        |
| 2.3.4.2  | Elektronische Struktur und Fluoreszenzeigenschaften von<br>Cm(III) . . . . .                          | 29        |
| 2.3.5    | Lebensdauer des angeregten Zustands . . . . .   | 32        |
| 2.3.6    | Energietransferprozesse . . . . .   | 34        |
| 2.3.7    | Radiative Lebensdauer und Judd-Ofelt-Parameter von Eu(III) . . . . .                                  | 35        |
| 2.4      | Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie . . . . .  | 36        |
| <b>3</b> | <b>Experimenteller Teil</b>   | <b>39</b> |
| 3.1      | Chemikalien . . . . .   | 39        |
| 3.2      | Präparation der Cm(III)- und Eu(III)-Proben . . . . .   | 40        |
| 3.3      | Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie . . . . .  | 40        |
| 3.3.1    | Apparativer Aufbau von TRLFS-System I . . . . .   | 40        |
| 3.3.2    | Apparativer Aufbau von TRLFS-System II . . . . .  | 41        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.3.3    | Messparameter zur Untersuchung des Cm(III)- und Eu(III)-aq-BTP-Systems . . . . .   | 42        |
| 3.4      | Lumineszenzspektroskopie . . . . .   | 43        |
| 3.4.1    | Messparameter zur Untersuchung des Cm(III)- und Eu(III)-aq-BTP-Systems . . . . .   | 44        |
| 3.5      | UV/Vis-Spektroskopie . . . . .   | 44        |
| 3.5.1    | Messparameter zur Untersuchung der Protonierungsreaktionen des aq-BTP . . . . .  | 44        |
| 3.6      | Quantenchemische Methoden . . . . .  | 44        |
| 3.6.1    | Quantenchemische Berechnungen . . . . .  | 47        |
| <b>4</b> | <b>Protonierung des aq-BTP-Liganden</b>  | <b>49</b> |
| <b>5</b> | <b>Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O</b>  | <b>53</b> |
| 5.1      | Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP in H <sub>2</sub> O . . . . .   | 53        |
| 5.1.1    | Emissionsspektren und Speziation . . . . .   | 53        |
| 5.1.2    | Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzintensitätsfaktoren . . . . .   | 56        |
| 5.1.3    | Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe in H <sub>2</sub> O . . . . .                                 | 61        |
| 5.1.4    | Fluoreszenzlebensdauern der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe . . . . .  | 63        |
| 5.2      | Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP in H <sub>2</sub> O . . . . .   | 66        |
| 5.2.1    | Emissionsspektren und Speziation . . . . .   | 66        |
| 5.2.2    | Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzintensitätsfaktoren . . . . .   | 70        |
| 5.2.3    | Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der Eu(III)-aq-BTP-Komplexe in H <sub>2</sub> O . . . . .                                 | 75        |
| 5.2.4    | Fluoreszenzlebensdauern der Eu(III)-aq-BTP-Komplexe . . . . .  | 77        |
| 5.2.5    | Strukturelle Korrelation auf Basis der <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub> -Übergänge und nephelauxetische Parameter . . . . . | 80        |
| 5.3      | Diskussion der Stabilitätskonstanten . . . . .   | 83        |
| 5.4      | Bestimmung der thermodynamischen Daten der Komplexierungsreaktionen  | 85        |
| <b>6</b> | <b>Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1)</b>   | <b>91</b> |
| 6.1      | Cm(III)-Emissionsspektren und Speziation . . . . .   | 91        |
| 6.2      | Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzintensitätsfaktoren . . . . .   | 93        |
| 6.3      | Bestimmung der Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten . . . . .   | 94        |
| 6.4      | Diskussion der Stabilitätskonstanten . . . . .   | 96        |
| <b>7</b> | <b>Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung</b>  | <b>99</b> |
| 7.1      | Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP in 0.1 M NaClO <sub>4</sub> . . . . .   | 99        |
| 7.1.1    | Emissionsspektren und Speziation . . . . .   | 99        |
| 7.1.2    | Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe in 0.1 M NaClO <sub>4</sub> . . . . .                         | 101       |
| 7.2      | Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP in 0.1 M NaClO <sub>4</sub> . . . . .   | 103       |
| 7.2.1    | Emissionsspektren und Speziation . . . . .   | 103       |



|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 7.2.2     | Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der<br>Eu(III)-aq-BTP-Komplexe in 0.1 M NaClO <sub>4</sub> . . . . .               | 105        |
| 7.3       | Diskussion der Stabilitätskonstanten . . . . .  | 107        |
| <b>8</b>  | <b>Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub></b>   | <b>109</b> |
| 8.1       | Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP in HNO <sub>3</sub> und HClO <sub>4</sub> . . . . .  | 109        |
| 8.1.1     | Emissionsspektren und Speziation . . . . .  | 109        |
| 8.1.2     | Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzintensitätsfaktoren . . . . .  | 113        |
| 8.1.3     | Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der<br>Cm(III)-aq-BTP-Komplexe in HNO <sub>3</sub> und HClO <sub>4</sub> . . . . . | 114        |
| 8.2       | Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP in HNO <sub>3</sub> und HClO <sub>4</sub> . . . . .  | 118        |
| 8.2.1     | Emissionsspektren und Speziation . . . . .  | 118        |
| 8.2.2     | Fluoreszenzintensitäten und Fluoreszenzintensitätsfaktoren . . . . .  | 120        |
| 8.2.3     | Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der<br>Eu(III)-aq-BTP-Komplexe in HNO <sub>3</sub> und HClO <sub>4</sub> . . . . . | 122        |
| 8.3       | Diskussion der Stabilitätskonstanten . . . . .  | 124        |
| 8.4       | Bestimmung der thermodynamischen Daten der Komplexierungsreaktionen   | 125        |
| <b>9</b>  | <b>Fluoreszenzquantenausbeute und Judd-Ofelt-Analyse der 1:3-Eu(III)-<br/>Komplexe</b>  | <b>129</b> |
| <b>10</b> | <b>Quantenchemische Berechnung der Strukturen der [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-<br/>Komplexe</b>   | <b>135</b> |
| <b>11</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>139</b> |
|           | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>145</b> |

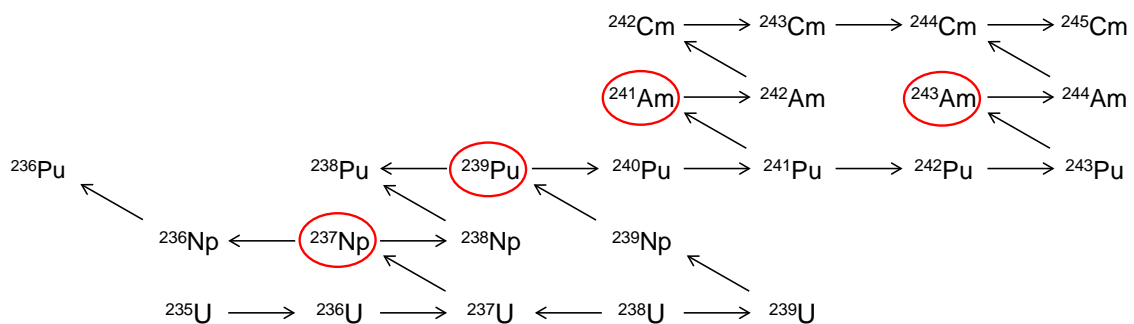


# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die friedliche Nutzung der Kernspaltung als Technologie zur großtechnischen Erzeugung elektrischer Energie stellt seit den 1960er Jahren eine effiziente und grundlastfähige Methode dar. Mit Stand Januar 2013 wird mit 437 Reaktorblöcken bei einer installierten Gesamtleistung von 372.56 GW in 31 Ländern rund ein Siebtel des weltweiten elektrischen Strombedarfs bereitgestellt<sup>[1]</sup>. Weitere 67 Reaktorblöcke mit einer angestrebten Gesamtleistung von 64.2 GW befinden sich in der Planung bzw. Bauphase<sup>[1]</sup>. In der Bundesrepublik Deutschland sind seit dem Inkrafttreten der Atomgesetznovelle vom 31.07.2011 noch neun Reaktorblöcke mit einer Bruttoleistung von 12.7 GW in Betrieb<sup>[2]</sup>.

Durch den Betrieb der Kernreaktoren fallen weltweit jährlich ca. 10500 t abgebrannte Kernbrennstoffe an, welche zu den hochradioaktiven Abfällen gezählt werden. In der BRD beläuft sich die Gesamtmenge an abgebrannten Brennelementen im Jahre 2022 (letzte AKW-Abschaltung) auf rund 17200 t Schwermetall, wovon ca. 10500 t konditioniert und sicher entsorgt werden müssen<sup>[3]</sup>. Die Restmenge wurde bzw. wird in den Wiederaufarbeitungsanlagen in La Hague (Frankreich) und Sellafield (Großbritannien) rezykliert<sup>[4]</sup>.

Die abgebrannten Brennelemente enthalten neben unverbrauchtem Uran, das nach wie vor den größten Massenanteil von >93% besitzt, Spaltprodukte und Transuranelemente. Die Bildung der Transurane wird hierbei durch Neutroneneinfangreaktionen ((n,γ), (n,2n)) von <sup>238</sup>U und <sup>235</sup>U initiiert (siehe Abb. 1.1).



**Abb. 1.1:** Aufbaureaktionen der Transurane durch (n,γ)- und (n,2n)-Reaktionen sowie β<sup>-</sup>-Zerfälle. Farblich hervorgehoben sind die Radionuklide, welche einen signifikanten Beitrag zur Langzeitradiotoxizität des abgebrannten Kernbrennstoffs liefern.

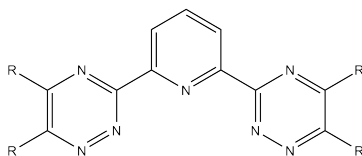
Die im Reaktor gebildeten Spaltprodukte und Transuranelemente weisen sowohl eine hochradiotoxische als auch eine chemotoxische Wirkung auf und bergen somit im Falle

einer Freisetzung ein hohes Gefahrenpotential für die Biosphäre. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der langen Halbwertszeiten einiger Radionuklide bedarf es besonderer Entsorgungsstrategien, um die Isolation dieser nuklearen Abfälle von der Umwelt und Bevölkerung für sehr lange Zeiträume sicher zu gewährleisten. Weltweit ist es daher vorgesehen, die abgebrannten Kernbrennstoffe in tiefen geologischen Formationen zu deponieren um eine mögliche Freisetzung in die Biosphäre zu unterbinden.

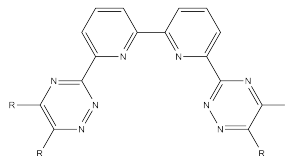
Das „**P**artitioning and **T**ransmutation“-Konzept (P&T) sieht eine Auftrennung des abgebrannten Kernbrennstoffs in definierte Elementgruppen und anschließende Umwandlung der langlebigen Transurane in kurzlebige oder gar stabile Nuklide mittels neutroneninduzierter Kernreaktionen vor. Das Ziel der P&T-Strategie ist einerseits die Reduzierung der Langzeitradiotoxizität nuklearer Abfälle, andererseits die Verringerung ihrer Langzeitwärmeleistung<sup>[5,6]</sup>. Die verringerte Wärmeleistung des radioaktiven Abfalls ermöglicht eine kompaktere Lagerung und damit eine effektivere räumliche Nutzung des Endlagers<sup>[6]</sup>.

Die Auftrennung der salpetersauren Kernbrennstofflösung kann dabei in einem mehrstufigen Prozess mittels flüssig-flüssig-extraktiver Verfahren erfolgen. Innerhalb des Partitionings gestaltet sich die Abtrennung der trivalenten Actiniden von den Spaltlanthaniden als äußerst komplex, da beide f-Elementgruppen sehr ähnliche chemische Eigenschaften und Ionenradien aufweisen. Für diese sehr anspruchsvolle Trennung sind hochselektive Extraktionsmittel erforderlich, die einer Vielzahl chemischer und physikalischer Anforderungen gerecht werden müssen. Zum heutigen Stand der Wissenschaft stellen Moleküle, die auf dem Bis-Triazinylpyridin- (BTP) und Bis-Triazinylbipyridin- (BTBP) Grundgerüst basieren (siehe Abb. 1.2) vielversprechende Kandidaten dar und unterliegen daher einer kontinuierlichen Weiterentwicklung. Eine solche Weiterentwicklung ist das BTP-Derivat

(a) Bis-Triazinylpyridin (BTP)

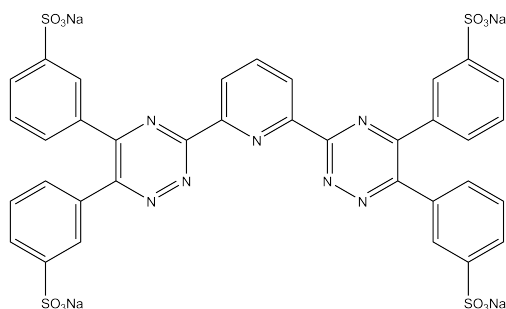


(b) Bis-Triazinylbipyridin (BTBP)



**Abb. 1.2:** Strukturformeln des Bis-Triazinylpyridins bzw. Bis-Triazinylbipyridins

2,6-Bis(5,6-di(sulfophenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (aq-BTP), dessen molekulare Struktur in Abbildung 1.3 gezeigt ist.<sup>[7-9]</sup> Dieses besitzt eine außergewöhnlich hohe Selektivität<sup>[7]</sup> und weist im Gegensatz zu den bisher synthetisierten hydrophoben BTP- und BTBP-Molekülen erstmalig ein hydrophiles Lösungsverhalten auf, was die Entwicklung vereinfachter Prozesse ermöglicht (siehe Kapitel 2.1.3). Obwohl die Koordinations- und Extraktionschemie der BTP-Liganden in den letzten Jahren auf internationaler Ebene intensiv untersucht wurde, sind die fundamentalen Ursachen für die außerordentlich hohe und einzigartige Selektivität der BTP-Moleküle gegenüber den trivalenten Actiniden im Vergleich zu den Lanthaniden noch immer nicht vollständig verstanden. Zudem waren die bisherigen Studien ausschließlich auf hydrophobe BTP-Moleküle und ihre Derivate ausgerichtet, während keine Untersuchungen zu den



**Abb. 1.3:** Molekulare Struktur des 2,6-Bis(5,6-di(sulfophenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)pyridins (aq-BTP).

neuen hydrophilen Vertretern existieren. Im Hinblick auf eine zukünftige und vor allem effektivere Prozessoptimierung ist dieses Wissen jedoch essentiell.

Daher sollte im Rahmen dieser Arbeit die Koordinationschemie der trivalenten Actiniden und Lanthaniden mit dem aq-BTP-Liganden unter prozesstechnisch relevanten Bedingungen untersucht werden. Repräsentativ für diese beiden f-Elementgruppen werden Cm(III) und Eu(III) aufgrund ihrer hervorragenden lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften verwendet, welche in Kombination mit der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) im (sub-)mikromolaren Konzentrationsbereich untersucht werden können. Anhand der Lage und Form der Emissionsbanden sowie auf Basis der Fluoreszenzlebensdauern werden die gebildeten Cm(III)- bzw. Eu(III)-aq-BTP-Komplexspezies identifiziert und spektroskopisch charakterisiert. Aus den zu bestimmenden Speziationsdaten sollen im Anschluss die Komplexstabilitätskonstanten der identifizierten Cm(III)- und Eu(III)-aq-BTP-Spezies berechnet und miteinander verglichen werden. Durch Variation des Lösungsmittels können die Einflüsse von Solvenspolarität und -acidität sowie der Einfluss der Ionenstärke auf die Komplexbildung untersucht werden. Darüber hinaus sollen spektroskopische Studien mittels Spektralfluorimetrie durchgeführt werden, um weitere Informationen über die besonderen Lumineszenzeigenschaften der Cm(III)- und Eu(III)-aq-BTP-Komplexe durch Ligand→f-Elemention-Anregung zu erlangen. Ein Vergleich der strukturellen Eigenschaften von Ln(III)- und An(III)-Komplexen mit hydrophoben und hydrophilen N-Donorliganden soll anhand von quantenchemischen Rechnungen erfolgen.

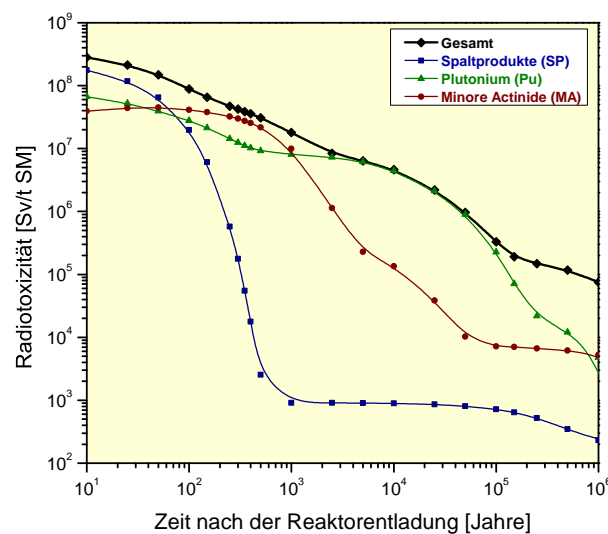


## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Die "Partitioning and Transmutation" Strategie

Die Abtrennung langlebiger Radionuklide aus abgebrannten Kernbrennstoffen und deren Umwandlung in kürzerlebige bzw. stabile Nuklide wird als Partitioning and Transmutation Strategie bezeichnet<sup>[5,6]</sup> (P&T). Das Ziel dieses Verfahrens liegt in der Reduzierung der Langzeitradiotoxizität und -wärmeleistung von nuklearen Abfällen, die bei der nuklearen Energieerzeugung anfallen<sup>[10]</sup>.

In Abbildung 2.1 ist der zeitliche Verlauf der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs sowie die Beiträge der Spaltprodukte, der minoren Actiniden (Neptunium, Americium und Curium) und des Plutoniums gezeigt. Während die



**Abb. 2.1:** Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs aus einem Druckwassereaktor als Funktion der Zeit nach der Reaktorentladung. (4.2% <sup>235</sup>U, Abbrand 50GWd/t, Radiotoxizität bezogen auf Ingestion.)<sup>[11]</sup>

kurzlebigen Spaltprodukte in den ersten hundert Jahren den größten Beitrag liefern, wird die Langzeitradiotoxizität zunächst von den minoren Actiniden – insbesondere Americium – (bis ca. 1000 Jahre) und danach im wesentlichen von Plutonium bestimmt. Durch die Abtrennung und Transmutation von Plutonium und den minoren Actiniden wird die Langzeitradiotoxizität und -wärmeleistung des nuklearen Abfalls signifikant reduziert. Die verringerte Wärmeleistung des radioaktiven Abfalls ermöglicht eine kompaktere Lagerung und damit eine effektivere räumliche Nutzung des Endlagers<sup>[6]</sup>.

### 2.1.1 Partitioning

Die Auftrennung abgebrannter Kernbrennstoffe in definierte Elementgruppen wird als Partitioning bezeichnet, wobei zwischen hydrometallurgischen und pyrometallurgischen Trennverfahren unterschieden wird. Im Folgenden wird ausschließlich auf hydrometallurgische Prozesse mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion eingegangen.

Sollen unterschiedliche Metallkationen voneinander getrennt werden, müssen selektive Komplexbildner verwendet werden. Hierbei reagieren in einer wässrigen Phase vorliegende Metallionspezies mit einem in einer nicht mischbaren organischen Phase vorliegenden Komplexbildner zu einem in der organischen Phase löslichen Komplex.



Wichtige Parameter einer solchen Extraktion sind das Verteilungsverhältnis  $D$  und der Trennfaktor  $SF$ . Das Verteilungsverhältnis ist nach Gleichung 2.2 als Quotient der Metallionenkonzentrationen in der organischen und wässrigen Phase definiert.

$$D_M = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq}}} \quad (2.2)$$

Der Trennfaktor ist der Quotient aus den Verteilungsverhältnissen zweier unterschiedlicher Metallionen (Gleichung 2.3).

$$SF_{M_A/M_B} = \frac{D_{M_A}}{D_{M_B}} \quad (2.3)$$

Er ist ein Maß für die Selektivität eines Extraktionssystems, wobei hohe Trennfaktoren von Vorteil sind, da sie die erforderliche Anzahl an Trennstufen für die Trennung erniedrigen.

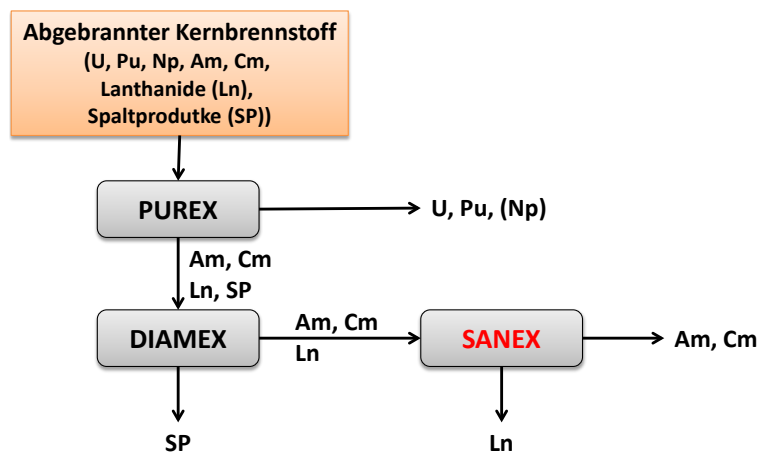
Im Falle des Partitionings gestaltet sich die selektive Auftrennung als sehr schwierig, da die salpetersaure Brennelementlösung ca. 40 verschiedene Elemente inklusive der Actiniden enthält. Im Rahmen eines in Europa entwickelten Partitioning-Konzepts soll die Auftrennung der salpetersauren Brennstofflösung in einem mehrstufigen Prozess stattfinden, welcher sich in drei grundlegende Abschnitte unterteilen lässt. Ein vereinfachtes Prozessschema ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Im ersten Abschnitt, dem PUREX<sup>i</sup>-Prozess, werden Uran(VI) und Plutonium(IV), nach Prozessmodifikation auch Neptunium(VI), selektiv mit Tributylphosphat (TBP, Abb. 2.3a) in Kerosin abgetrennt<sup>[12,13]</sup>. Dieses Verfahren ist seit vielen Jahren industriell realisiert und wird in Wiederaufarbeitungsanlagen (La Hague/Frankreich, Sellafield/England) zur Rückgewinnung von Uran und Plutonium erfolgreich eingesetzt. Die an den PUREX-Prozess anknüpfenden geplanten Prozesse befinden sich dagegen noch im Entwicklungsstatus und wurden bisher nicht großtechnisch, sondern nur im Labormaßstab durchgeführt. Hierbei werden die dreiwertigen minoren Actiniden im sogenannten DIAMEX<sup>ii</sup>-Prozess gemeinsam mit den Spaltlanthaniden von den restlichen

---

<sup>i</sup>PUREX = **P**lutonium-**U**ranium **R**ecovery by **E**xtraction

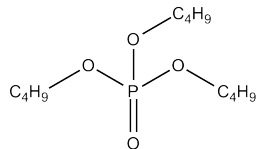
<sup>ii</sup>DIAMEX = **D**iamide **E**xtraction



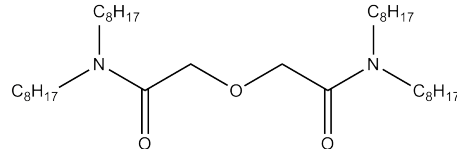


**Abb. 2.2:** Vereinfachtes Prozessschema zur Abtrennung von Uran, Plutonium und den minoren Actiniden aus abgebrannten Kernbrennstoffen; Ln = Lanthanide, SP = Spaltprodukte.

(a) Tributylphosphat (TBP)



(b) N,N,N',N'-tetra-n-octyl-diglycolamid (TODGA)



**Abb. 2.3:** Strukturformeln der im PUREX- bzw. DIAMEX-Prozess eingesetzten Extraktionsmittel.

Spaltprodukten abgetrennt. Als Extraktionsmittel dienen alkylierte Diglycolamide, wie z.B. TODGA (N,N,N',N'-tetra-n-octyl-diglycolamid) (Abb. 2.3b), mit welchen bereits erfolgreiche Testläufe an echtem PUREX-Raffinat durchgeführt wurden<sup>[14]</sup>.

Für eine erfolgreiche Transmutation der trivalenten Actiniden müssen die Spaltlanthanide anschließend abgetrennt werden, da diese im Vergleich zu den Actiniden mit einem 20-fach höheren Massenanteil vorliegen und teilweise sehr große Neutroneneinfangquerschnitte von bis zu  $6.1 \cdot 10^4$  barn ( $\sigma(^{155}\text{Gd})$ ) aufweisen. Dies führt zu einer deutlichen Abnahme der Neutronenflussdichte im Reaktor und damit einen Verlust an Transmutationseffizienz bedeuten.

Diese Trennung erfolgt in dem auf den DIAMEX-Prozess folgenden SANEX<sup>iii</sup>-Prozess. Dieser soll im nächsten Kapitel näher erläutert werden.

### 2.1.2 Der SANEX-Prozess und SANEX-Extraktionsmittel

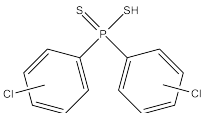
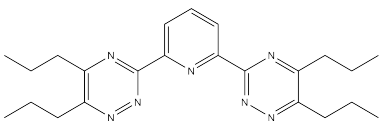
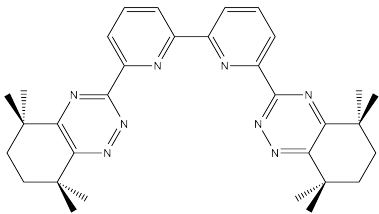
Die Trennung der minoren Actiniden Am(III) und Cm(III) von den Lanthaniden aus der Produktlösung des DIAMEX-Prozesses soll im Rahmen des SANEX-Prozesses bewerkstelligt werden. Diese Trennung erweist sich als äußerst schwierig, da Metallkationen gleicher Oxidationszahl, ähnlicher Ionenradien und nahezu identischem

<sup>iii</sup>SANEX = Selective Actinide Extraction

chemischen Verhaltens vorliegen. Infolge dessen stellt der SANEX-Prozess den Schlüsselschritt des Partitioning-Konzepts dar.

Damit eine ausreichende Trennung dennoch gelingt, müssen hochselektive Extraktionsmittel zum Einsatz kommen, die entweder eine höhere Affinität für die Lanthaniden oder für die Actiniden besitzen. Hierbei hat sich gezeigt, dass Extraktionsmittel mit harten Sauerstoff-Donorfunktionen nicht selektiv extrahieren<sup>[15]</sup>. Bei einigen Komplexbildnern mit weichen Donorfunktionen wie Stickstoff<sup>[16,17]</sup> oder Schwefel<sup>[18,19]</sup> dagegen wurde eine gute Selektivität beobachtet. In den letzten Jahren wurden zahlreiche tri- bzw. tetradentate N-heteroaromatische Ligandensysteme synthetisiert und auf ihre Eignung als SANEX Liganden hin untersucht<sup>[20]</sup>. Hierbei stellte sich heraus, dass Moleküle, die auf dem Bis-Triazinylpyridin (BTP)- und Bis-Triazinylbipyridin (BTBP)-Grundgerüst basieren, dreiwertigen Actiniden aus salpetersaurer Lösung selektiv abtrennen können<sup>[21–26]</sup>. Von Modolo et al. wurde zudem ein synergistisches S-Donorliganden-Extraktionssystem vorgestellt, welches ebenfalls hohe Selektivitäten aufweist<sup>[27]</sup>. Eine Übersicht der wichtigsten bisher etablierten SANEX-Liganden ist in Tabelle 2.1 zu sehen, wobei das BTBP-Derivat als aktuelles Referenzmolekül des SANEX-Prozesses fungiert. Neben der gewünschten

**Tab. 2.1:** Übersicht über geeignete SANEX Extraktionsmittel<sup>[21,27,28]</sup>.

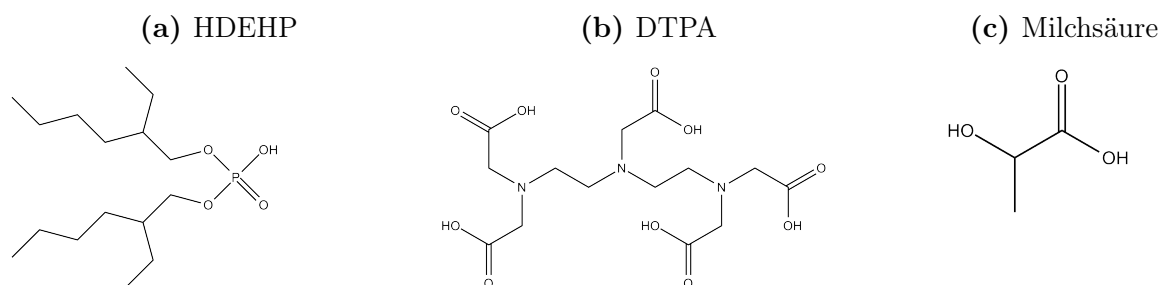
| Strukturformel  | Chemischer Name   | Quelle                          | Jahr |
|---|---|---------------------------------|------|
|  | Bis(4-chlorphenyl)di-thiophosphinsäure  | Modolo et al. <sup>[27]</sup>   | 1999 |
|  | 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridin  | Kollarik et al. <sup>[21]</sup> | 1999 |
|  | 6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[1,2,4]triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin | Foreman et al. <sup>[28]</sup>  | 2006 |

Selektivität, die alle drei gezeigten Moleküle aufweisen, werden weitere Anforderungen an die Extraktionsmittel gestellt. Darunter zählen eine hohe Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln, hohe Radiolyse- und Hydrolysestabilität sowie die Möglichkeit einer direkten Extraktion aus der salpetersauren Prozesslösung (0.5 M HNO<sub>3</sub>) ohne Veränderung des pH-Werts und ohne Einsatz eines zusätzlichen lipophilen Anions. Im Hinblick auf die Realisierung eines cyclischen Prozesses muss die Rückextraktion der Metallkationen in eine wässrige Phase und die Rückgewinnung des Liganden möglich sein. Um das Volumen von festen Sekundärabfällen zu minimieren,

ist es zudem von Vorteil, wenn das CHON-Prinzip berücksichtigt wird. Dieses besagt, dass eine rückstandsfreie Verbrennung nur möglich ist, wenn alle Prozesschemikalien aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aufgebaut sind<sup>[29]</sup>.

### 2.1.3 Der innovative SANEX-Prozess

Die Ursprünge des innovativen SANEX-Prozesses lassen sich bis in die späten 1950er Jahre zurückverfolgen, als erstmals von der gemeinsamen Lanthaniden/Actiniden-Abtrennung mittels Di(2-ethylhexyl)hydrogenphosphat (HDEHP, Abb. 2.4a) aus Mineralsäuren berichtet wurde<sup>[15,30]</sup>. Die selektive Trennung der trivalenten Actiniden von den Lanthaniden ist mit HDEHP jedoch nicht möglich. Daher formulierten Weaver et al. eine neue Zusammensetzung der wässrigen Phase unter Zuhilfenahme von Milchsäure (Abb. 2.4c) und Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA, Abb. 2.4b), was eine selektive Abtrennung der Actiniden von den Lanthaniden bei moderaten Säurekonzentrationen bei pH 3.0 ermöglichte<sup>[31]</sup>. Darauf wurde der TALSPEAK<sup>iv</sup>-Prozess entwickelt<sup>[31-33]</sup>.



**Abb. 2.4:** Strukturformeln der im TALSPEAK-Prozess eingesetzten Verbindungen.

Die eingesetzten TALSPEAK-Reagenzien (Abb. 2.4) erfüllen hierbei unterschiedliche Aufgaben<sup>[34]</sup>. Als unselektives Extraktionsmittel dient HDEHP, das die Lanthaniden gemeinsam mit den Actiniden in die organische Phase extrahiert. Durch das wasserlösliche DTPA, welches höhere Komplexstabilitäten gegenüber den Actiniden als den Lanthaniden aufweist<sup>[35]</sup>, werden die Actiniden in der wässrigen Phase zurückgehalten („maskiert“). Die Milchsäure wird als Lactat-Puffer eingesetzt, um die Säurekonzentration der wässrigen Phase ( $pK_s(\text{Milchsäure}) = 3.86 (25^\circ\text{C})$ )<sup>[36]</sup> zu stabilisieren.

Der TALSPEAK-Prozess hat jedoch den Nachteil, dass die trivalenten Actiniden nur bei moderaten Säurekonzentrationen ( $\text{pH} > 2.5$ ) durch das DTPA komplexiert werden. Dies erfordert die Zugabe von Puffern für die Rückextraktion der Actiniden, was die Menge an Sekundärabfällen deutlich erhöht.

Weiterentwicklungen wie der DIDPA<sup>v</sup>-Prozess, in dem HDEHP durch Di-isodecylphosphorsäure ersetzt wurde, ermöglichten zwar höhere Säurekonzentrationen,

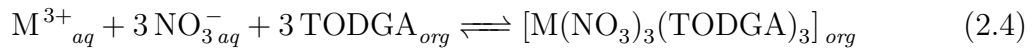
<sup>iv</sup>TALSPEAK = **T**ivalent **A**ctinide **L**anthanide **S**eparation with **P**hosphorous-reagent **E**xtraction from **A**queous **K**omplexes

<sup>v</sup>DIDPA = **D**i-isodecyl **p**hosphoric acid

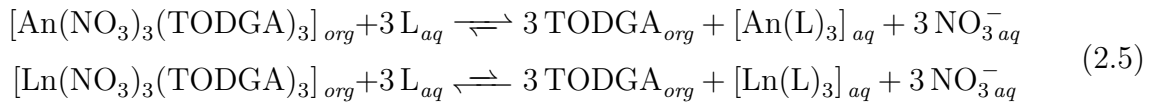
allerdings auf Kosten der erzielten Selektivität. Substitution von HDEHP durch *n*-Octylphenyl-*N,N*-di-isobutyl carbamoylphosphinoxide (CMPO) im SETFICS<sup>vi</sup>-Prozess brachte ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg<sup>[37]</sup>, da nach wie vor kein Substituent für das DTPA-Molekül gefunden wurde.

Der innovative SANEX-Prozess (i-SANEX)<sup>[38]</sup>, welcher von der französischen CEA<sup>vii</sup> entwickelt wird, basiert auf dem Konzept des TALSPEAK-Prozesses. Er lässt sich in zwei Schritte unterteilen, welche anhand der drei folgenden Gleichgewichtsreaktionen im Detail erläutert werden.

Zunächst werden die trivalenten Actiniden und Lanthaniden in einem DIAMEX-artigen Schritt aus dem PUREX-Raffinat koextrahiert, wofür Diglycolamide wie das TODGA (Abb. 2.3b) zum Einsatz kommen (unselektive Koextraktion)<sup>[39–41]</sup>.



Der Vorteil dieser Amide liegt darin, dass sie unter stark salpetersauren Bedingungen (ca. 3.0 M HNO<sub>3</sub>) hohe Verteilungsverhältnisse für die Lanthaniden(III)/Actiniden(III) von über 1000 aufweisen<sup>[40]</sup>. Anschließend wird die mit Actiniden(III) und Lanthaniden(III) beladene organische Phase mit einer wässrigen Phase kontaktiert, die einen selektiven Komplexbildner (z.B. DTPA) enthält. Dieser besitzt eine höhere Affinität für die Actiniden als für die Lanthaniden, weshalb das Komplexbildgleichgewicht im Falle der Actiniden auf der Produktseite, im Falle der Lanthaniden auf der Eduktseite liegt.

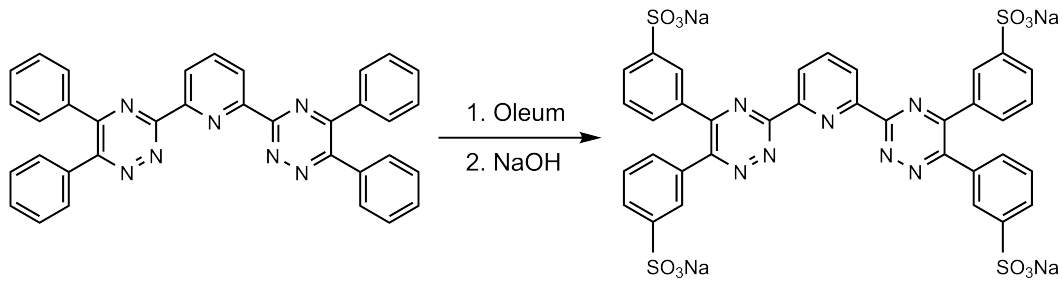


Da sich die Reaktionsgleichgewichte phasenübergreifend einstellen, werden die Actiniden selektiv in die wässrige Phase rückextrahiert, während die Lanthaniden bzw. deren TODGA-Komplexe in der organischen Phase verbleiben (selektive Rückextraktion). Ein genereller Nachteil der bisher entwickelten i-SANEX-Prozesse ist der aufgrund des verwendeten An(III)-Komplexbildners (z.B. DTPA) limitierte Säurekonzentrationsbereich von pH ≈ 2 – 3.

Am Institut für nukleare Entsorgung wurde ein i-SANEX-Prozess entwickelt, bei welchem das hydrophile BTP-Derivat 2,6-Bis(5,6-di(sulfophenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (aq-BTP) an Stelle von DTPA als selektiver An(III)-Komplexbildner eingesetzt wird<sup>[7,8]</sup>. Aq-BTP weist die hohe Selektivität der etablierten hydrophoben BTP-Liganden bei einer Löslichkeit von über 0.5 M in H<sub>2</sub>O bzw. 0.5 M HNO<sub>3</sub> auf und ist im Gegensatz zu DTPA bei prozessrelevanten HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen sehr effektiv<sup>[7]</sup>. Die Synthese nach *Traister et al.* erfolgt durch Sulfonierung von 2,6-Bis(5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin entsprechend der Reaktionsgleichung in Abbildung 2.5. In Extraktionsstudien konnte der experimentelle Nachweis für die Wirksamkeit des aq-BTP unter prozessrelevanten

<sup>vi</sup>SETFICS = Solvent Extraction for Trivalent f-elements Intra-group separation in CMPO-complexant system

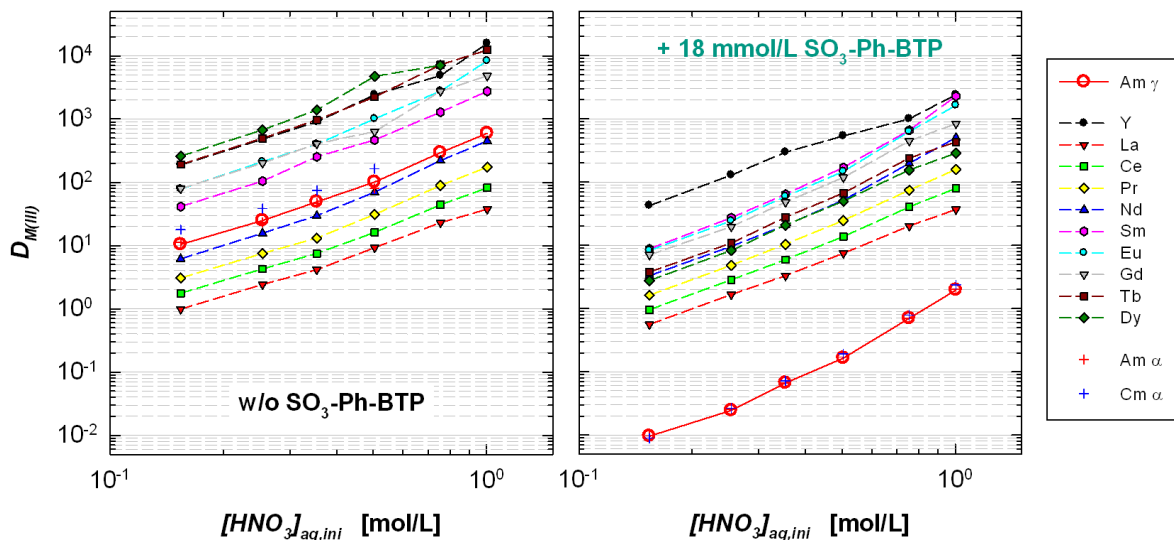
<sup>vii</sup>CEA = Französisches Commissariat für Atomenergie und alternative Energien



**Abb. 2.5:** Synthese von 2,6-Bis(5,6-di(sulfophenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (aq-BTP) durch Sulfonierung von 2,6-Bis(5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin mit Oleum<sup>[9]</sup>.

HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen erbracht werden<sup>[7]</sup>.

In Abbildung 2.6 (links) ist die Extraktion von Am(III) und Cm(III) sowie von Y(III) und den trivalenten Lanthaniden (La bis Dy, ohne Pm) mittels TODGA gezeigt. Es ist ersichtlich, dass Am(III) und Cm(III) und die leichten Ln(III) vergleichbare Verteilungsverhältnisse aufweisen, was der unselektiven Koextraktion entsprechend des Gleichgewichts in Gl. 2.4 entspricht. Durch Zugabe von aq-BTP wird die Extraktion



**Abb. 2.6:** Links: An(III)- und Ln(III)-Extraktion mit TODGA. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA + 5% vol. 1-Octanol in Kerosin. Wässrige Phase: <sup>241</sup>Am(III) + <sup>244</sup>Cm(III) (je 1 kBq/mL) + (Y(III) + Ln(III), je 20 mg/L) in HNO<sub>3</sub> bei T = (293 ± 0.5) K.

Rechts: Einfluss von aq-BTP (SO<sub>3</sub>-Ph-BTP) auf die An(III)- und Ln(III)-Extraktion mit TODGA. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA + 5% vol. 1-Octanol in Kerosin. Wässrige Phase: 18 mmol/L aq-BTP + <sup>241</sup>Am(III) + <sup>244</sup>Cm(III) (je 1 kBq/mL) + (Y(III) + Ln(III), je 20 mg/L) in HNO<sub>3</sub> bei T = (293 ± 0.5) K<sup>[7]</sup>.

von Am(III) und Cm(III) nahezu unterdrückt, während die Verteilungsverhältnisse der leichteren Lanthaniden nur schwach beeinflusst werden (Abb. 2.6, rechts)<sup>[7]</sup>. Dies veranschaulicht die höhere Affinität von aq-BTP gegenüber trivalenten Actiniden im Vergleich zu den Ln(III) (siehe auch Gl. 2.5). Aus den Extraktionsdaten wurde hierbei ein Trennfaktor  $SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}}$  für das aq-BTP/TODGA-System von 250 bis > 1000

bestimmt, welcher sich multiplikativ aus den Selektivitäten des TODGA-Moleküls ( $SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 7$ ) und des aq-BTP ( $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} \approx 150$ ) zusammensetzt<sup>[7]</sup>.

## 2.2 Lanthanide und Actinide

Im Periodensystem werden die Elemente mit den Ordnungszahlen 58 bis 71 (Cer bis Lutetium) zur Gruppe der Lanthaniden zusammengefasst, während die Reihe der Actiniden die Elemente Thorium bis Lawrencium (Ordnungszahl 90 bis 103) umfasst. Gemeinsam mit den Lanthaniden bilden sie den so genannten f-Block, da sie im elektronischen Grundzustand eine teilweise oder vollständig gefüllte 4f- bzw. 5f-Schale aufweisen. Bis auf die Ausnahme des instabilen Promethiums kommen alle Lanthanide natürlich vor, wobei die leichteren Lanthanide eine weitaus größere Häufigkeit als die schwereren aufweisen<sup>[42]</sup>. Von den Actiniden kommen nur die Elemente Thorium, Protactinium (als Bestandteil der natürlichen Zerfallsreihe) und Uran natürlich vor. Die auf das Uran folgenden Elemente sind durch Kernreaktionen in Reaktoren oder Beschleunigersystemen künstlich hergestellte Elemente.

### 2.2.1 Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden

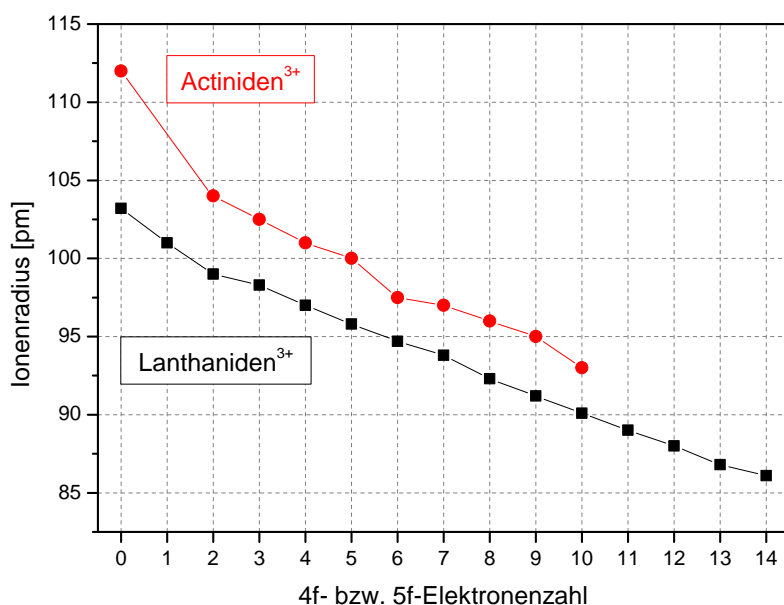
Die Lanthaniden bevorzugen fast ausschließlich den dreiwertigen Oxidationszustand. Ausnahmen wie bei Ce(IV) oder Eu(II) treten nur dann auf, wenn dadurch eine leere, halb-besetzte oder volle 4f-Schale erreicht wird<sup>[42,43]</sup>. Dagegen zeigen die leichten Actiniden bis Americium in Lösung eine Vielzahl von Oxidationsstufen, während die schweren Actiniden ab Curium nur in der dreiwertigen Form stabil sind. Die einzige Ausnahme stellt hier No(II) dar, dessen stabiler zweiwertiger Zustand wiederum auf die Stabilität der voll besetzten 5f-Schale zurückgeführt werden kann. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die bekannten Oxidationsstufen, wobei die stabilsten in Rot hervorgehoben und die instabilen, welche meist nur in Festkörpern oder Komplexen beobachtet wurden, eingeklammert sind<sup>[43-45]</sup>. Die Unterschiede in den Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden lassen sich anhand der Energiedifferenzen zwischen den 4f- und 5d- bzw. 5f- und 6d-Orbitalen erklären. Für 5f<sup>n</sup>-Konfigurationen mit  $n \leq 6$  ist zur Promotion eines 5f-Elektrons in ein 6d-Orbital eine geringere Energie notwendig als zur Anhebung eines 4f-Elektrons in ein 5d-Orbital im Falle der Lanthaniden. Des Weiteren ermöglicht die verhältnismäßig geringere Abschirmung der 5f-Elektronen deren Beteiligung an chemischen Bindungen und ist ebenfalls ursächlich für die hohe elektrochemische Stabilität hoher Oxidationsstufen der leichteren Actiniden. So können bis zum Element Neptunium alle sieben Valenzelektronen eingesetzt werden, was zu einer maximalen Oxidationsstufe von VII führt.

Mit steigender Kernladungszahl nimmt die Energie der 5f-Elektronenniveaus kontinuierlich ab, was zu einer Zunahme der Energiedifferenz zu den 6d-Elektronenniveaus führt. Daher nimmt die Vielfalt möglicher Oxidationsstufen ab Curium ab, welches in wässriger Lösung nur noch im dreiwertigen Zustand auftritt. Die chemischen Eigenschaften der höheren Actiniden gleichen denen der Lanthaniden<sup>[46]</sup>.

**Tab. 2.2:** Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden (stabilste Oxidationsstufe in Rot, eingeklammerte Werte nur im Festkörper bzw. Komplex oder als  $\text{MX}_2$  in Erdalkalihalogenuiden<sup>[43–45]</sup>).

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

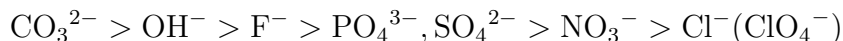
Neben der energetischen Lage der 4f- und 5f-Orbitale nimmt deren räumliche Ausdehnung mit steigender Kernladungszahl ebenfalls ab. Dies macht sich in einer Abnahme der Lanthanid- und Actinidionenradien bemerkbar und wird als Lanthaniden- bzw. Actinidenkontraktionen bezeichnet (Abbildung 2.7)<sup>[47,48]</sup>.



**Abb. 2.7:** Ionenradien der Lanthaniden und Actiniden in der Oxidationsstufe III (Koordinationszahl 6)<sup>[47,48]</sup>.

### 2.2.2 Koordinationschemie der f-Elementionen

Lanthanid- und Actinidionen sind hoch geladene und schwer polarisierbare Ionen und werden daher nach *R.G. Pearson* zu den harten Pearsonsäuren gezählt<sup>[49]</sup>. Die Härte der f-Elementionen äußert sich in der bevorzugten Komplexbildung mit harten Donorliganden wie Sauerstoffliganden oder Fluorid. Die in natürlichen Systemen vorkommenden anorganischen Liganden zeigen hinsichtlich der Stärke ihrer Komplexbildung die Abfolge:



und folgen damit dem HSAB-Konzept.

Hierbei wird die thermodynamische Stabilität der entsprechenden Ln(III)- und An(III)-Komplexe vor allem durch die effektive Ladung und des Radius des zentralen Metallions bestimmt. Im Falle von räumlich anspruchsvollen Liganden können die Komplexstabilitäten auch durch sterische Faktoren beeinflusst und herabgesetzt werden. Das Ausmaß der sterischen Hinderung ist vom Ionenradius des Zentralions, der Anzahl und geometrischen Anordnung der Donoratome sowie der Flexibilität des Ligandengerüsts abhängig.

Ab einer Oxidationsstufe von +V treten die Actiniden als lineare Actinylionen mit zwei axialen Oxo-Liganden auf. Durch die hohe Elektronegativität der beiden Sauerstoffatome wird die effektive Ladung am Metallzentrum im Vergleich zu der nominalen Ladung der Actinylionen erhöht<sup>[50,51]</sup>. Falls sterische Faktoren keinen Einfluss ausüben, nimmt die Stärke der Komplexbildung der Actinidionen bei gleichem Ligandensystemen daher mit zunehmender effektiver Ladung des Metallkations in der Reihenfolge zu:

|                  | $\text{AnO}_2^+$ | $<$ | $\text{An}^{3+}$ | $<$ | $\text{AnO}_2^{2+}$ | $<$ | $\text{An}^{4+}$ |
|------------------|------------------|-----|------------------|-----|---------------------|-----|------------------|
| Oxidationsstufe  | +V               |     | +III             |     | +VI                 |     | +IV              |
| effektive Ladung | +2.3             |     | +3.0             |     | +3.3                |     | +4.0             |

In saurer, wässriger Lösung liegen die frühen Ln(III)-/An(III)-Ionen bis Neodym bzw. Americium mit 9 H<sub>2</sub>O Liganden und die späten f-Ionen ab dem Dysprosium bzw. Einsteinium mit 8 H<sub>2</sub>O Molekülen in der ersten Koordinationssphäre als Aquoionen vor. Bei den mittleren Lanthaniden und Actiniden existiert ein Gleichgewicht zwischen Spezies mit beiden Koordinationszahlen<sup>[46]</sup>. Im Falle des Curiums und Europiums sind es vorwiegend 9 H<sub>2</sub>O-Moleküle, die eine dreifach überkappede, trigonal-prismatische Struktur aufspannen<sup>[52]</sup>. Diese kann in guter Näherung mit einer sphärischen Symmetrie (*D<sub>3h</sub>*) beschrieben werden<sup>[52,53]</sup>.

Bei den oben aufgeführten anorganischen Liganden mit harten Donoratomen erfolgt die Metallion-Ligandbindung im Wesentlichen über ionische und ionisch-polare Wechselwirkungen. Der kovalente Bindungsanteil ist sehr gering, wodurch die Komplexe der f-Elementionen durch eine kinetische Labilität gekennzeichnet sind. Die ionische



Natur der Metallion-Ligandbindung äußert sich auch in den thermodynamischen Daten der entsprechenden Komplexierungsreaktionen. So verläuft die Bildung innersphärischer Komplexe mit harten anorganischen und organischen Liganden im wässrigen Medium meist endotherm, während der Entropiegewinn durch Dehydratisierung des Metallions die Triebkraft der Reaktion darstellt<sup>[54–56]</sup>. Der Vergleich der Komplexierung von Ln(III) und An(III) mit harten Liganden zeigt darüber hinaus, dass in diesem Fall keine relevanten thermodynamischen Unterschiede zwischen den 4f- und 5f-Elementionen existieren (siehe Tabelle 2.3). Vergleicht man die thermodynamischen Daten für die Komplexierung mit

**Tab. 2.3:** Thermodynamische Daten für die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit Acetat, Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und 2-Amino-4,6-di-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazin (ADPTZ)<sup>[57,58]</sup>.

| Ligand<br>(Donoratome)                        | Metallion        | $M^{3+} + \text{Ligand}^{n-} \rightleftharpoons [M(\text{Ligand})]^{3-n\pm}$ |   |                                  |
|---|------------------|--|---|----------------------------------|
|   |                  | $\Delta_r H [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$                                 | $\Delta_r S [\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$ | $\log\beta_1 (25^\circ\text{C})$ |
| Acetat <sup>a</sup><br>(hart<br>2 O)          | Eu <sup>3+</sup> | 5.87   | 57.0  | 2.05                             |
|   | Cm <sup>3+</sup> | 5.95   | 56.0  | 1.92                             |
|   | \Delta           | 0.08   | 1.0   | 0.13                             |
| EDTA <sup>b</sup><br>(hart/weich<br>4 O, 2 N) | Eu <sup>3+</sup> | -22.9  | 234.0   | 16.2                             |
|   | Cm <sup>3+</sup> | -29.3  | 225.0   | 16.9                             |
|   | \Delta           | 6.4  | 9.0   | 0.7                              |
| ADPTZ <sup>c</sup><br>(weich<br>3 N)          | Eu <sup>3+</sup> | -20.4  | 18.0  | 4.5                              |
|   | Am <sup>3+</sup> | -28.9  | 14.0  | 5.8                              |
|   | \Delta           | 8.5  | 4.0   | 1.3                              |

<sup>a</sup>I = 2.0 M NaClO<sub>4</sub><sup>[57]</sup>; <sup>b</sup>I = 0.5 M NaClO<sub>4</sub><sup>[57]</sup>; <sup>c</sup>75/25 vol % Methanol/Wasser<sup>[58]</sup>

weichen Liganden, zeigen sich hingegen signifikante Unterschiede in den ermittelten Komplexstabilitäten der trivalenten Lanthaniden und Actiniden. Die Tatsache, dass die An(III)-Komplexe die höheren Komplexstabilitäten bei gleichem Liganden aufweisen, wird auf einen höheren kovalenten Bindungsanteil in der Actinidion-Ligandbindung zurückgeführt<sup>[48,58]</sup>.

Im Hinblick auf die Trennung der trivalenten 4f- und 5f-Elemente wird somit deutlich, dass nur Liganden, welche über weiche N- bzw. S-Donoratome verfügen, in der Extraktion hohe Trennfaktoren erzielen können, während harte O-Donorliganden nicht selektiv sind. Als fundamentale Ursache wird der erhöhte kovalente Bindungsanteil in der 5f-Ion-Ligandbindung in der Literatur intensiv diskutiert. Erste experimentelle Hinweise für diesen Befund zeigen NMR-Studien an  $[\text{Am}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$  in Lösung.<sup>[59]</sup>

### 2.2.3 Komplexierung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden mit Bis-Triazinylpyridinen (BTP)

#### 2.2.3.1 Struktur der Ln(III)- und An(III)-BTP-Komplexe

In der Literatur wurde eine Reihe von 1:3-Lanthanidion-BTP-Komplexen hinsichtlich ihrer Festkörperstruktur mittels Röntgenbeugung untersucht, während bei den Actiniden lediglich für das trivalente Uran röntgenographische Festkörperdaten existieren. In allen untersuchten Komplexspezies wird das zentrale f-Ion von drei BTP-Liganden bei annähernd perfekter  $C_3$ -Symmetrie neunfach koordiniert<sup>[60,61]</sup>. Die Bistriazinylpyridine binden hierbei über den Pyridin-Stickstoff und die zwei Triazin-Stickstoffatome in 2-Position. Die Bindungslängen zwischen Zentralion und Stickstoffdonoratomen sind von besonderem Interesse, da eine erhöhte Kovalenz in Form eines verkürzten M(III)-Stickstoff-Bindungsabstands zum Ausdruck kommen sollte. Dies konnte im Falle des U(III)-Komplexes nachgewiesen werden, welcher eine deutlich kürzere U(III)-N-Bindungslänge als der vergleichbare Ce(III)-Komplex aufweist<sup>[61,62]</sup>. Weiterhin wurde gezeigt, dass die unterschiedlichen Alkylsubstituenten der Triazinringe keinen signifikanten Einfluss auf die Komplexstruktur ausüben. In Tabelle 2.4 sind die mittleren M(III)-N-Bindungslängen zusammen mit den entsprechenden M(III)-Ionenradien für eine Koordinationszahl von 9 sowie deren Differenz zusammengefasst<sup>[23,60–64]</sup>.

**Tab. 2.4:** Mittlere M(III)-N-Bindungslängen für  $[M(\text{BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe im Festkörper, M(III)-Ionenradien für die Koordinationszahl 9, sowie deren Differenz<sup>[63,64]</sup>.

| Ligand                 | Metallsalz                        | $R_{\text{M(III)-N}}$ [pm] | $r_{\text{M(III),KZ9}}$ [pm] | R-r [pm] | Lit. |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------|------|
| Me-BTP                 | La(OTf) <sub>3</sub>              | 264                        | 122                          | 142      | [61] |
|                        | Ce(OTf) <sub>3</sub>              | 262                        | 120                          | 142      | [61] |
|                        | CeI <sub>3</sub>                  | 262                        | 120                          | 142      | [62] |
| <i>n</i> -Pr-BTP       | CeI <sub>3</sub>                  | 261                        | 120                          | 141      | [62] |
|                        | Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 258                        | 113                          | 145      | [60] |
|                        | Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 250                        | 105                          | 145      | [60] |
|                        | Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 247                        | 104                          | 143      | [60] |
| CyMe <sub>4</sub> -BTP | Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 248                        | 108                          | 140      | [23] |
| <i>n</i> -Pr-BTP       | UI <sub>3</sub>                   | 254                        | 121                          | 133      | [62] |

Strukturuntersuchungen an  $[M(\textit{n}\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexen in Lösung (M = Cm(III) und Eu(III)) mittels EXAFS-Spektroskopie zeigen, dass die gefundenen Bindungsunterschiede

in den Festkörperstrukturen der Ce(III)- und U(III)-BTP-Komplexe im Falle der analogen Eu(III)- und Cm(III)-Verbindungen in Lösung nicht auftreten<sup>[65]</sup>. Weitere EXAFS-Studien belegen, dass die 1:3-Komplexe aus f-Elemention und *n*-Pr-BTP in Lösung durchschnittlich 2 – 4 pm längere Bindungen als die vergleichbaren Festkörperstrukturen aufweisen (siehe Tabelle 2.5)<sup>[63,65–67]</sup>.

Während die mittleren Bindungslängen bei den 4f-Elementionen der Lanthanidenkontraktion folgen, ist dies bei den Actinidionen nicht der Fall. Dies wurde als Indiz für einen höheren ionischen Bindungscharakter in den Lanthanidion-*n*-Pr-BTP-Komplexen im Vergleich zu den Actinidion-Verbindungen gedeutet<sup>[63]</sup>.

**Tab. 2.5:** Mittlere M(III)-N-Bindungslängen für  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe in Lösung, M(III)-Ionenradien für die Koordinationszahl 9, sowie deren Differenz.<sup>[64]</sup>

| Ligand           | Metallsalz                        | $R_{M(III)-N}$ [pm] | $r_{M(III),KZ9}$ [pm] | R-r [pm] | Lit. |
|------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------|----------|------|
| <i>n</i> -Pr-BTP | Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 260                 | 113                   | 147      | [63] |
|                  | Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 256                 | 112                   | 144      | [65] |
|                  | Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 255                 | 111                   | 144      | [67] |
|                  | Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 256                 | 108                   | 148      | [63] |
|                  | Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 256                 | 107                   | 149      | [63] |
|                  | Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 254                 | 105                   | 149      | [63] |
|                  | Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 252                 | 103                   | 149      | [67] |
|                  | U <sub>I3</sub>                   | 257                 | 121                   | 136      | [67] |
|                  | Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 256                 | 118                   | 138      | [66] |
|                  | Am(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 256                 | 116                   | 140      | [67] |
|                  | Cm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 257                 | 115                   | 142      | [65] |

### 2.2.3.2 Thermodynamische Betrachtung der Ln(III)- und An(III)-BTP-Komplexe

Neben der Struktur der f-Elemention-Komplexe mit Bis-Triazinylpyridinen tragen auch die thermodynamischen Daten der entsprechenden Komplexierungsreaktionen zu einem besseren Verständnis der Koordinations- und Extraktionschemie der BTP-Liganden bei. Hierbei sind die  $\log\beta_3$ -Werte der 1:3-Komplexe von besonderer Relevanz, da diese Komplexspezies im zweiphasigen Extraktionsprozess auftreten<sup>[22,26,68]</sup>.

In der Literatur wurden zahlreiche konditionelle Komplexstabilitätskonstanten für Ln(III)-Komplexe mit verschiedenen BTP-Derivaten mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)<sup>[69–71]</sup>, Absorptionsspektroskopie (UV/VIS)<sup>[72–74]</sup> und Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS)<sup>[75,76]</sup> bestimmt. Alle in

diesen Arbeiten bestimmten Stabilitätskonstanten sind in Panak *et al.* zusammengefasst und ausführlich diskutiert<sup>[64]</sup>.

Im Folgenden werden repräsentativ für die trivalenten Lanthanide nur die Daten der jeweiligen Eu(III)-Komplexe erläutert. Im Falle der Actinidionen(III) existieren lediglich für Am(III) und Cm(III) vergleichbare Stabilitätskonstanten mit Me-BTP bzw. *n*-Pr-BTP<sup>[64]</sup>. In Tabelle 2.6 sind die Stabilitätskonstanten der  $[M(R-BTP)_n]^{3+}$ -Komplexe (R = Me, Et, *i*-Pr und *n*-Pr; n= 1,2,3) von Eu(III), Am(III) und Cm(III) in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. Es ist

**Tab. 2.6:** Konditionelle Stabilitätskonstanten von  $[M(R-BTP)_n]^{3+}$  Komplexspezies (M = Eu(III), Am(III), Cm(III), R = Me, Et, *i*-Pr, *n*-Pr; n= 1, 2, 3) in verschiedenen Lösungsmitteln.

| Ligand           | Metallsalz                         | Solvens                                 | $\log\beta_1$ | $\log\beta_2$ | $\log\beta_3$   | Lit. |
|------------------|------------------------------------|---|---------------|---------------|-----------------|------|
| Me-BTP           | Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | MeOH:H <sub>2</sub> O 75:25             | 2.9           |               |                 | [74] |
|                  | Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | MeOH:H <sub>2</sub> O 1:1 <sup>a</sup>  | 2.9±0.2       | 6.3±0.1       |                 | [75] |
| Et-BTP           | Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | MeOH <sup>b</sup>                       |               | 8.9±0.05      | 13.6±0.1        | [72] |
| <i>n</i> -Pr-BTP | Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | MeOH:H <sub>2</sub> O 1:1 <sup>c</sup>  |               |               | 11.9±0.1        | [70] |
|                  |                                    | MeOH:H <sub>2</sub> O 1:1 <sup>a</sup>  |               | 6.7±0.5       | 12.0±0.5        | [75] |
|                  |                                    | MeOH <sup>d</sup>                       |               | 9.5±0.03      | 14.2±0.2        | [73] |
| <i>i</i> -Pr-BTP | Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | MeOH:H <sub>2</sub> O 1:1 <sup>a</sup>  |               |               | (14.2-14.7)±0.6 | [69] |
|                  |                                    | MeOH:H <sub>2</sub> O 1:1 <sup>a</sup>  |               |               | 14.0±0.6        | [75] |
|                  |                                    | MeOH:H <sub>2</sub> O 1:1 <sup>e</sup>  |               |               | 14.2±0.3        | [76] |
|                  |                                    | 1-Octanol:H <sub>2</sub> O <sup>f</sup> |               | 9.0±0.5       | 13.4±0.6        |      |
|                  |                                    | 1-Octanol:H <sub>2</sub> O <sup>g</sup> |               | 8.6±0.4       | 12.4±0.4        |      |
|                  |                                    | 1-Octanol:H <sub>2</sub> O <sup>h</sup> |               | 6.0±0.3       | 9.8±0.4         | [71] |
|                  | Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1-Octanol:H <sub>2</sub> O <sup>i</sup> |               |               | 13.9±0.7        |      |
| Me-BTP           | AmCl <sub>3</sub>                  | MeOH:H <sub>2</sub> O 75:25             | 4.1           | 7.0           | 9.9             | [74] |
| <i>n</i> -Pr-BTP | Cm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | MeOH:H <sub>2</sub> O 1:1 <sup>j</sup>  |               |               | 14.4±0.1        | [70] |

<sup>a</sup>6.2·10<sup>-4</sup>–2.2·10<sup>-3</sup> M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pH 2.8–4.6; <sup>b</sup>0.01 M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; <sup>c</sup>1.9–7.9·10<sup>-4</sup> M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; <sup>d</sup>0.01 M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

<sup>e</sup>3.2·10<sup>-4</sup>/1.9·10<sup>-3</sup> M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pH 2.8–4.6; <sup>f</sup>0.02 M H<sub>2</sub>O; <sup>g</sup>0.04 M H<sub>2</sub>O, 0.02 M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; <sup>h</sup>1.9 M H<sub>2</sub>O;

<sup>i</sup> 0.04 M H<sub>2</sub>O; <sup>j</sup>2.5–17.4·10<sup>-4</sup> M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

ersichtlich, dass die konditionellen Stabilitätskonstanten in Tab. 2.6 eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmedium aufweisen und sich um bis zu zwei Größenordnungen unterscheiden können. Des Weiteren ist auch ein signifikanter Einfluss der Alkylsubstituenten R auf die  $\log\beta_3$ -Werte der Eu(III)-Komplexe in MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1) zu erkennen, welche für *i*-Pr-BTP im Vergleich zu *n*-Pr-BTP um ca. zwei Größenordnungen höher ist. Im Falle von Me-BTP wurden unter den verwendeten

Reaktionsbedingungen dagegen keine 1:3-Spezies identifiziert.

Der Vergleich der  $\log\beta_3$ -Werte der  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe mit Eu(III) und Cm(III) zeigt, dass eine Differenz von  $\Delta\log\beta_3 = 2.5$  existiert. Hierbei weist der Cm(III)-Komplex die größere Stabilitätskonstante auf, was die Selektivität von  $n\text{-Pr-BTP}$  für trivalente Actiniden gegenüber Lanthaniden aus thermodynamischer Sicht verdeutlicht<sup>[70]</sup>.

Tabelle 2.7 zeigt die Änderungen der Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$ , -entropie  $\Delta_r S$  und der Gibbs-Energie  $\Delta_r G$  der Komplexbildung von Eu(III), Am(III) und Cm(III) mit den bereits genannten BTP-Derivaten, welche in temperaturabhängigen TRLFS- und UV/VIS-Studien<sup>[69,70,74]</sup> sowie mittels Mikrokalorimetrie<sup>[72,77]</sup> bestimmt wurden.

**Tab. 2.7:** Thermodynamische Daten ( $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$ ,  $\Delta_r G$ ) der Komplexbildungsreaktionen von  $[M(\text{R-BTP})_n]^{3+}$  (M = Eu(III), Am(III), Cm(III), R = Me, Et,  $i\text{-Pr}$ ,  $n\text{-Pr}$ ; n = 1, 2, 3) in verschiedenen Lösungsmitteln.

| Ligand            | Metallsalz                         | Solvens               | n | $\Delta_r H$<br>[kJ/mol] | $\Delta_r S$<br>[J/mol·K] | $\Delta_r G(20^\circ\text{C})$<br>[kJ/mol] | Lit. |
|-------------------|------------------------------------|-----------------------|---|--------------------------|---------------------------|--|------|
| $i\text{-Pr-BTP}$ | Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | MeOH:H <sub>2</sub> O | 3 | $-29\pm 3^b$             | $173\pm 10^b$             | $-79.7^b$                                  | [69] |
|                   |                                    | 1:1 <sup>a</sup>      | 3 | $-32\pm 3^c$             | $164\pm 10^c$             | $-80.1^c$                                  |      |
|                   |                                    | 1-Octanol             | 3 | $-105\pm 5$              |                           |  | [77] |
| $n\text{-Pr-BTP}$ | Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | MeOH:H <sub>2</sub> O | 3 | $-26.4\pm 1.8$           | $138\pm 7$                | $-66.8\pm 2.8$                             | [70] |
|                   | Cm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 1:1                   | 3 | $-36.5\pm 1.8$           | $148\pm 17$               | $-79.7\pm 7.5$                             |      |
| Et-BTP            | Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | MeOH <sup>d</sup>     | 2 | $-47\pm 2$               | $13\pm 6$                 | $-51.0$                                    | [72] |
|                   |                                    |                       | 3 | $-73\pm 2$               | $17\pm 6$                 | $-77.7$                                    |      |
| Me-BTP            | Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | MeOH:H <sub>2</sub> O | 1 | $-6.8$                   | 34                        | $-16.6$                                    | [74] |
|                   | AmCl <sub>3</sub>                  | 75:25                 |   |                          |                           | $-23.4$                                    |      |

<sup>a</sup>  $6.2\cdot 10^{-4}$ – $2.2\cdot 10^{-3}$  M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; <sup>b</sup> pH 2.8; <sup>c</sup> pH 4.6; <sup>d</sup> 0.01 M NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Die Komplexbildungsreaktionen der f-Elementionen mit den BTP-Derivaten stellen durchgehend exotherme Prozesse dar, was die starke Wechselwirkung zwischen den Metallionen und den chelatisierenden N-Donorliganden widerspiegelt. Der Enthalpiegewinn aus der Komplexbildung mit R-BTP (R = Et bzw.  $n\text{-Pr}$ ) steigt mit abnehmendem Wassergehalt des verwendeten Lösungsmittels an. Dies wurde anhand der unterschiedlich starken Solvatation der Metallionen in dem jeweiligen Lösungsmittel erläutert, welche in MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1) größer als in MeOH ist<sup>[64,78]</sup>. Der Lösungsmiteleinfluss äußert sich auch in den Gibbsenergien  $\Delta_r G$  der  $[\text{Eu}(\text{R-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe. Hierbei weist  $\Delta_r G$  den stärker negativen Wert in MeOH im Vergleich zu MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1 auf, was die stärkere konkurrierende Koordination von H<sub>2</sub>O-Liganden gegenüber MeOH-Liganden widerspiegelt<sup>[64]</sup>.

Eine Gegenüberstellung der thermodynamischen Daten für die Bildung der Cm(III)- und Eu(III)- $[\text{M}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe zeigt, dass die Komplexbildung im Falle von Cm(III) um 10.1 kJ/mol exothermer abläuft, während sich die Unterschiede in  $\Delta_r S$  innerhalb der

Fehlergrenzen befinden, was auf vergleichbare Komplexierungsmechanismen schließen lässt<sup>[70]</sup>. Damit konnte die Differenz der Stabilitätskonstanten der Eu(III)- und Cm(III) *n*-Pr-BTP-Komplexe von 2.5 Größenordnungen auf den Unterschied in den jeweiligen Enthalpieänderungen zurückgeführt werden<sup>[70]</sup>. Weiterhin wurde gezeigt, dass dies Differenz in den Stabilitätskonstanten mit dem durch Extraktionsstudien bestimmten Trennfaktor korreliert.<sup>[70]</sup>

## 2.3 Lumineszenzspektroskopie von f-Elementionen

### 2.3.1 Spektroskopische Grundlagen

Die Fähigkeit eines Atoms, Moleküls oder Ions mit elektromagnetischer Strahlung zu wechselwirken wird durch das Übergangsdipolmoment  $\mu_{fi}$  beschrieben,

$$\mu_{fi} = \langle \psi_f | \vec{\mu} | \psi_i \rangle \quad (2.6)$$

wobei aufgrund der elektromagnetischen Natur des Lichts der elektrische Dipoloperator  $\vec{P}$ , der magnetische Dipoloperator  $\vec{M}$  sowie der elektrische Quadrupoloperator  $\vec{Q}$  eingesetzt werden<sup>[79]</sup>.

$$\vec{P} = -e \sum_{i=1}^n \vec{r}_i; \quad \vec{M} = -\frac{eh}{4\pi mc} \sum_{i=1}^n (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i); \quad \vec{Q} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \cdot \vec{r}_i \quad (2.7)$$

( $e$  = Elementarladung,  $\vec{r}$  = Ortsvektor,  $h$  = Planck'sche Konstante,  $m$  = Masse,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $\vec{l}$  = Bahndrehimpuls,  $\vec{s}$  = Spin )

Damit der Übergang  $|\psi_f\rangle \rightarrow |\psi_i\rangle$  stattfinden kann, muss  $\mu_{fi}$  einen Wert von ungleich Null besitzen, woraus eine Reihe von quantenmechanischen Auswahlregeln resultieren. In Tabelle 2.8 sind diese für die elektrischen und magnetischen Multipolübergänge zusammengefasst. Im Fall von elektrischen Dipolübergängen gilt das „Laporte-Verbot“,

**Tab. 2.8:** Auswahlregeln für elektrische und magnetische Multipolübergänge.

| Übergangsmechanismus      | Operator  | $\Delta S$ | $\Delta L$        | $\Delta J$          | Parität  |
|---------------------------|-----------|------------|-------------------|---------------------|----------|
| Elektr. Dipolübergang     | $\vec{P}$ | 0          | $\leq 6$          | $\leq 6, 2, 4, 6^*$ | ungerade |
| Magnet. Dipolübergang     | $\vec{M}$ | 0          | 0                 | 0, $\pm 1$          | gerade   |
| Elektr. Quadrupolübergang | $\vec{Q}$ | 0          | 0, $\pm 1, \pm 2$ | 0, $\pm 1$          | gerade   |

\*wenn  $J/J'=0$

welches besagt, dass Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verboten sind. So sind die für f-Elementionen charakteristischen f-f-Übergänge paritätsverboten. Durch Zumischen von Zuständen entgegengesetzter Parität oder Verzerrung zu niedrigerer Symmetrie (ohne Inversionszentrum) kann dieses Verbot abgeschwächt

werden. Man spricht dann auch von so genannten induzierten oder erzwungenen elektrischen Dipolübergängen. Deren Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung ist allerdings nur schwach, was in geringen molaren Extinktionskoeffizienten für Actinid- und Lanthanidionen zum Ausdruck kommt<sup>[80,81]</sup>.

Als Maß für die Intensität eines Übergangs dient die dimensionslose Oszillatorstärke  $P$ , die sich aus den Anteilen des induzierten elektrischen Dipolübergangs  $P_{ED}$  und des magnetischen Dipolübergangs  $P_{MD}$  zusammensetzt:

$$P = \frac{2303}{N_A \pi e^2} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = P_{ED} + P_{MD} \quad (2.8)$$

( $N_A$  = Avogadrozahl,  $e$  = Elementarladung,  $\tilde{\nu}$  = Wellenzahl)

Judd und Ofelt entwickelten 1962 eine parametrisierte Darstellung, die den induzierten elektrischen Dipolübergang zwischen reinen J-Multiplettzuständen beschreibt<sup>[82,83]</sup>, wobei  $4f^n-4f^{n-1}5d^1$  Übergänge vernachlässigt werden. Der mathematische Ausdruck für die zugehörige Oszillatorstärke  $P_{ED}$  lautet wie folgt:

$$P_{ED} = \frac{8\pi^2 m c \tilde{\nu}}{3 h e^2 \cdot (2J+1)} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \psi_i(J) | U^\lambda | \psi_f(J') \rangle|^2 \quad (2.9)$$

( $m$  = Elektronenmasse,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $\tilde{\nu}$  = Wellenzahl,

$h$  = Planck'sche Konstante,  $e$  = Elementarladung,  $J$  = Quantenzahl,  $n$  = Brechungsindex)

Die phänomenologischen Judd-Ofelt-Parameter  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  und  $\Omega_6$  erfassen das Beimischen von Konfigurationen mit entgegengesetzter Parität und werden experimentell aus Absorptions- oder Emissionsspektren 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 und sind in der Literatur tabelliert<sup>[84]</sup>.

Magnetische Dipolübergänge unterliegen im Gegensatz zu den elektrischen Dipolübergängen keinem Übergangsverbot und sind daher optisch erlaubt. Sie besitzen aber dennoch eine geringe Oszillatorstärke, wodurch ihre Intensität mit der der induzierten elektrischen Dipolübergänge vergleichbar ist. Da die Intensität von magnetischen Dipolübergängen von der chemischen Umgebung kaum beeinflusst wird, finden sie als interne Intensitätsstandards Anwendung, wie beispielsweise bei der Bestimmung der Judd-Ofelt-Parameter<sup>[85,86]</sup>. Die Oszillatorstärke von magnetischen Dipolübergängen berechnet sich nach Gleichung 2.10.

$$P_{MD} = \frac{8\pi^2 m c \tilde{\nu}}{3 h e^2 \cdot (2J+1)} \cdot \mu_B^2 \cdot n \left| \langle \psi_i(J) | \vec{M} | \psi_f(J') \rangle \right|^2 \quad (2.10)$$

( $\mu_B$  = Bohrsche Magneton,  $J$  = Drehimpuls,  $\vec{M}$  = Magnetischer Dipoloperator)

Quadrupolübergänge werden praktisch nicht beobachtet, da ihre Intensität noch geringer als die der magnetischen Dipolübergänge ist. Dennoch sind sie wichtig, da einige wenige Übergänge der Lanthanidionen den Auswahlregeln des Quadrupolübergangs folgen. In diesem Fall spricht man von so genannten hypersensitiven oder pseudo-quadrupolaren Banden. Ein Beispiel hierfür ist der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Übergang des Europium(III) Ions.

### 2.3.2 Elektronische Struktur der f-Elemente

Um die optischen Spektren der f-Elementionen interpretieren zu können, sind neben den quantenchemischen Auswahlregeln die elektronische Struktur sowie der Einfluss des Ligandenfeldes auf diese von Bedeutung. Hierbei ist es zweckmäßig, zwischen dem freien Ion und einem Ion, das mit einem äußeren Ligandenfeld wechselwirkt, zu unterscheiden. Fasst man den Kern sowie die Elektronen der gefüllten Schalen als konstantes sphärisch-symmetrisches Potenzial zusammen, setzt sich der Hamilton-Operator aus drei Termen zusammen.

$$H_F = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (2.11)$$

( $H_F$  = Hamilton-Operator des freien Ions,  $H_i$  = Ein-Elektron-Hamilton-Operator,  $e$  = Elementarladung,  $\vec{s}_i$  = Elektronenspin,  $\vec{l}_i$  = Bahndrehimpuls)

Die kinetische Energie der Elektronen und ihre Coulomb-Wechselwirkung mit dem Kern und den gefüllten Elektronenschalen werden durch den Ein-Elektron-Hamilton-Operator im ersten Term beschrieben. Da dieser für alle f-Elektronen identisch ist, sind die entsprechenden f-Zustände zunächst entartet. Die Multiplett-Struktur in den optischen Spektren wird erst verständlich, wenn die interelektronische Abstoßung der f-Elektronen im zweiten Term und der relativistische Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung im dritten Term berücksichtigt werden.

Im Falle der Lanthaniden kann die Russel-Saunders-Kopplung näherungsweise eingesetzt werden, welche einen Grenzfall der Drehimpulskopplung darstellt. Sie ist in erster Linie für leichte Elemente zulässig, da bei diesen die elektrostatische Wechselwirkung aller Elektronen im Vergleich zur Spin-Bahn-Wechselwirkung einzelner Elektronen größer ist. Hierbei koppeln die Elektronenspins  $\vec{s}_i$  zu einem Gesamtelektronenspin  $\vec{S}$  und die Bahndrehimpulse der Elektronen  $\vec{l}_i$  zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$ , was zu  $(2S+1)(2L+1)$  entarteten Zuständen führt.

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i \quad ; \quad \vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad ; \quad \vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad (2.12)$$

( $\vec{s}_i$  = Elektronenspin,  $\vec{S}$  = Gesamtelektronenspin,  $\vec{l}_i$  = Bahndrehimpuls,  $\vec{L}$  = Gesamtbahndrehimpuls,  $\vec{J}$  = Gesamtdrehimpuls)

Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  werden  $2^{S+1}L_J$  Mikrozustände erhalten.

Ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung dagegen sehr viel größer als die Coulomb-Wechselwirkung muss die jj-Kopplung, der zweite Grenzfall verwendet werden. Hier werden zunächst die Spins  $\vec{s}_i$  und Bahndrehimpulse  $\vec{l}_i$  der einzelnen



Elektronen zu Drehimpulsen  $\vec{j}_i$  gekoppelt und anschließend zum Gesamtdrehimpuls aufsummiert.

$$\vec{j}_i = \vec{s}_i + \vec{l}_i \quad ; \quad \vec{J} = \sum_{i=1}^n \vec{j}_i \quad (2.13)$$

( $\vec{j}_i$  = Drehimpuls,  $\vec{s}_i$  = Elektronenspin,  $\vec{l}_i$  = Bahndrehimpuls,  $\vec{J}$  = Gesamtdrehimpuls)

Im Falle der Actiniden liegen Spin-Bahn- und Coulomb-Wechselwirkung in der gleichen Größenordnung, weshalb auf ein intermediäres Kopplungsschema zurückgegriffen wird. Nach diesem werden die Eigenzustände durch Linearkombination von Russel-Saunders-Zuständen berechnet.

Tritt das freie f-Element in Wechselwirkung mit einer chemischen Umgebung, wie dies in Lösung oder im Festkörper der Fall ist, wird die sphärische Symmetrie aufgehoben und das J-Multiplett spaltet in Abhängigkeit von der lokalen Symmetrie in bis zu  $(2J+1)$  Zustände auf<sup>[87]</sup>. Weist das f-Element zudem eine ungerade f-Elektronenanzahl auf, bleiben alle Kristallfeldniveaus mindestens zweifach entartet (Kramer-Dubletts)<sup>[87,88]</sup>.

Der Hamiltonoperator für das Ion im Ligandenfeld setzt sich additiv aus dem bereits erläuterten Hamiltonoperator des freien Ions  $H_F$  (Gl. 2.11) sowie einem Kristallfeldpotential ( $V_{CF}$ ) zusammen, wobei dieses durch einen Radialteil  $B_q^k$  und einen symmetrieabhängigen Tensor  $C_q^k$  beschrieben wird<sup>[89]</sup>.

$$H = H_F + V_{CF} \quad \text{mit} \quad V_{CF} = \sum_{k,q,i} B_q^k \cdot (C_q^k)_i \quad (2.14)$$

( $H_F$  = Hamilton-Operator des freien Ions,  $V_{CF}$  = Kristallfeldpotential,  
 $B_q^k$  = Radialteil von  $V_{CF}$ ,  $C_q^k$  = Tensor von  $V_{CF}$ )

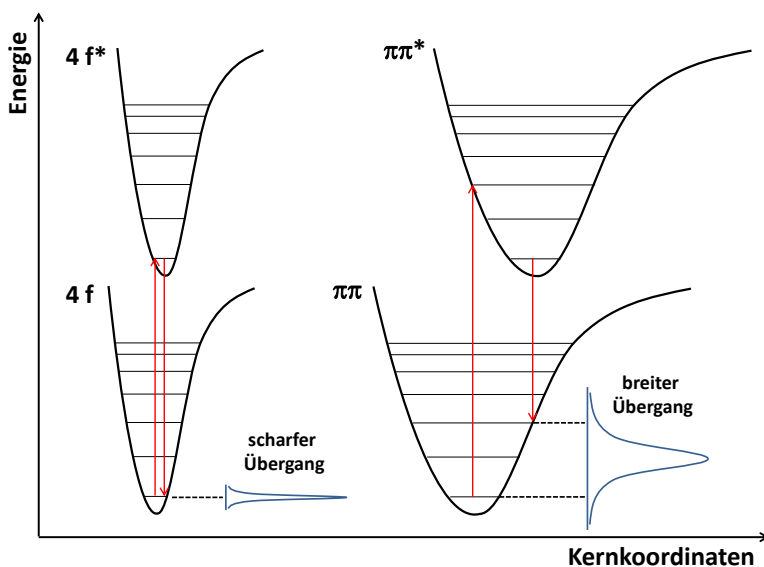
Für eine  $f^n$ -Konfiguration treten nur gerade Werte von  $k \leq 6$  und  $q = -k - +k$  auf, wobei die Werte von  $k$  und  $q$  zusätzlich durch die Symmetrie des Ligandenfeldes limitiert sind<sup>[81]</sup>. Der Einfluss des Ligandenfeldes auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist bei den Lanthanidionen nur schwach ausgeprägt. Daher kann das freie Ion zunächst separat behandelt werden, während der Einfluss des Ligandenfeldes auf Basis der Störungstheorie im Anschluss hinzugefügt wird („Näherung des schwachen Feldes“)<sup>[90]</sup>. Eine andere Situation liegt bei den Actinidionen vor, wo beide Wechselwirkungen in der gleichen Größenordnung liegen und demnach nicht mehr unabhängig voneinander behandelt werden können. In diesem Fall werden semiempirische Modelle, in denen die Wechselwirkungsparameter an experimentelle Daten angepasst werden, zur Lösung der Schrödinger-Gleichung herangezogen.

### 2.3.3 Spektroskopie von 4f-Elementionen

#### 2.3.3.1 Lumineszenzeigenschaften der Lanthanidionen

Mit Ausnahmen des Lanthans(III) und Lutetiums(III) lumineszieren alle trivalenten Lanthaniden, wobei Eu(III), Gd(III) und Tb(III) besonders starke Fluoreszenzemissionen aufweisen. Während Gd(III) im UV-Bereich emittiert, liegen die Emissionsbanden des Pr(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) und Tm(III) im sichtbaren Bereich bzw. im Falle von Nd(III), Ho(III), Er(III) und Yb(III) im Nah-Infrarotbereich<sup>[91]</sup>.

Charakteristisch sind die Übergänge innerhalb der teilweise besetzten 4f-Schale, die zu einer Reihe schwacher, aber scharfer Banden führen<sup>[92]</sup>. Deren geringe Intensität beruht dabei auf dem Paritätsverbot (siehe Kap. 2.3.1); die geringe Halbwertsbreite der 4f-4f-Übergänge resultiert dagegen aus der Abschirmung der 4f-Orbitale durch die  $5s^25p^6$  Unterschalen, was anhand des Franck-Condon Prinzips im Vergleich zu  $\pi - \pi^*$  Übergängen in organischen Molekülen erläutert werden kann (siehe Abbildung 2.8). Bei organischen Molekülen führt die Elektronenanregung in ein energetisch höheres



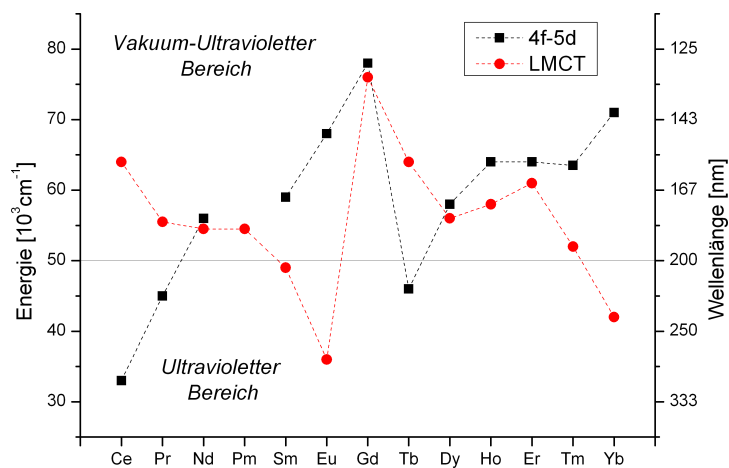
**Abb. 2.8:** Franck-Condon Schemata für 4f-4f\*-Übergänge der Lanthanidionen im Vergleich zu  $\pi - \pi^*$  Übergängen in organischen Molekülen<sup>[79]</sup>.

Niveau (in der Regel  $\pi - \pi^*$  Übergänge) zu einer Zunahme der Bindungslänge, da das beteiligte  $\pi$ -Elektron direkt an der chemischen Bindung teilnimmt. Aufgrund der starken Kopplung mit vibronischen Zuständen sind die resultierenden Emissionsbanden breit und die Stokes-Verschiebungen groß. Dieser Sachverhalt kommt in Abbildung 2.8 durch die stark verschobene Potentialkurve des angeregten  $\pi^*$ -Zustands zum Ausdruck.

Bei den Lanthanidionen nehmen die 4f-Elektronen dagegen kaum an chemischen Bindungen teil, weshalb deren Anregung in ein höher liegendes Energieniveau nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Potentialkurve des angeregten Zustands

hat. Hieraus resultieren kleine Stokes-Verschiebungen und die charakteristisch scharfen Emissionsbanden der 4f-4f Übergänge<sup>[79]</sup>.

Neben den f-f-Übergängen sind auch Anregungen in die nächsthöhere unbesetzte 5d-Schale möglich. Diese Prozesse sind paritätserlaubt und weisen deshalb weit höhere Intensitäten als f-f-Übergänge auf. Üblicherweise werden 4f-5d-Übergänge nur bei trivalentem Cer, Praseodym und Terbium beobachtet, da die Übergangsenergien der restlichen Lanthanidionen im spektroskopisch ungünstigen Vakuum-Ultraviolett-Bereich ( $\lambda < 200$  nm) liegen (Abbildung 2.9)<sup>[93]</sup>. Des Weiteren spielt das chemische Umfeld des Metallions eine große Rolle, da die beteiligten 5d-Orbitale im Gegensatz zu den internen 4f-Orbitalen direkt mit den Ligandorbitalen wechselwirken. Charge-Transfer-Übergänge



**Abb. 2.9:** Vergleich der 4f-5d-Übergangsenergien in  $\text{Ln(III):CaF}_2$ <sup>[93]</sup> und der 2p(O)-4f Ligand→Metall Charge-Transfer Übergangsenergien<sup>[94]</sup>.

zwischen Metallion- und Ligandorbitalen (MLCT und LMCT) sind ebenfalls erlaubt und weisen vergleichbare Intensitäten und Übergangsenergien wie f-d Übergänge auf<sup>[94]</sup>. Bekannt sind sie im Falle von Eu(III) und Yb(III), deren Charge-Transfer-Energien sich im UV-Bereich befinden ( $\lambda > 200$  nm, siehe Abbildung 2.9)<sup>[79]</sup>.

### 2.3.3.2 Elektronische Struktur und Fluoreszenzeigenschaften von Eu(III)

Die Grundzustandskonfiguration des Eu(III)-Ions ist  $[\text{Xe}]4f^6$ , was unter Anwendung der Hundt'schen Regeln zu einem  $^7F_0$ -Grundzustand führt. Die 4f-Elektronen werden von den 54 Elektronen des Xe-Kerns, vor allem aber von den  $5s^25p^6$  Elektronen so stark abgeschirmt, dass sie nur in geringem Maße mit dem Ligandenfeld wechselwirken können. Hieraus resultiert ein schwach ausgeprägter Ligandenfeldeffekt und geringe Verschiebungen der Bandenpositionen in den Emissionsspektren bei Änderungen in der inneren Koordinationssphäre von Eu(III). Die Symmetrie des Ligandenfeldes hat hingegen einen signifikanten Einfluss auf die Aufspaltung der einzelnen Emissionsbanden. In Abbildung 2.10 ist das Energieniveauschema von Eu(III) mit den entsprechenden Aufspaltungen (siehe auch Kapitel 2.3.1) sowie die entsprechenden Aufspaltungsenergien gezeigt. Die Anregung des Eu(III)-Ions aus dem  $^7F_0$ -Grundzustand erfolgt in der Regel in

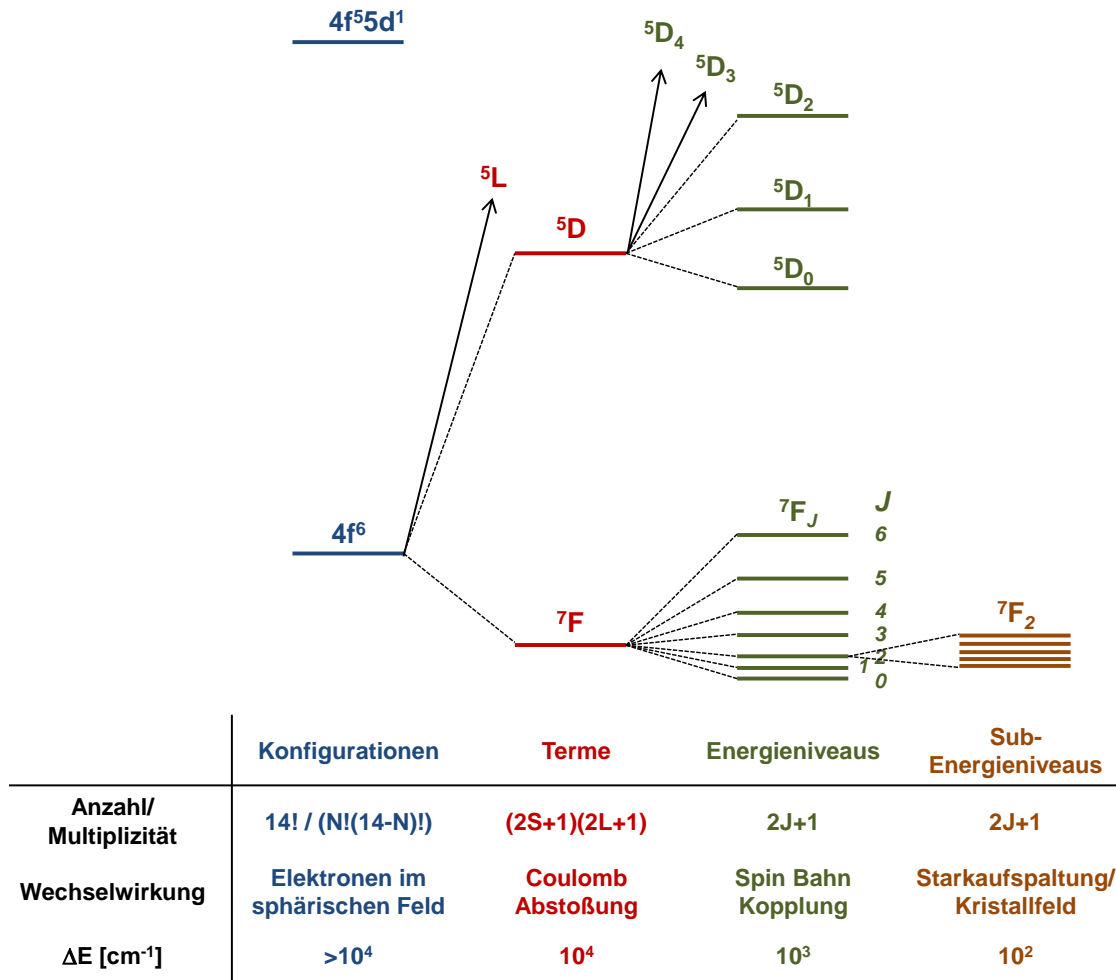
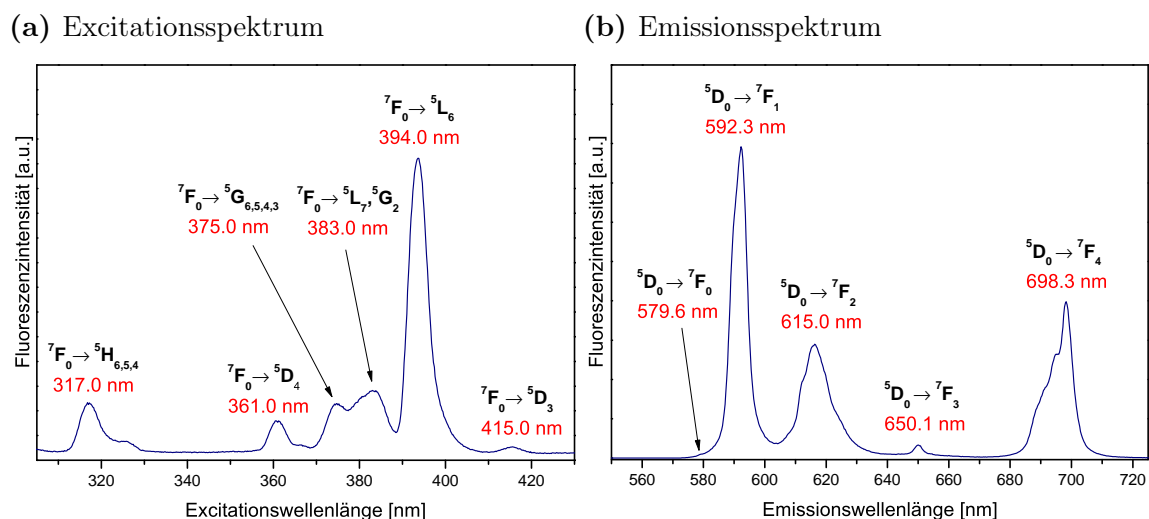


Abb. 2.10: Energieniveauschema von Eu(III) und Wechselwirkungen die zur Aufspaltung der Niveaus führen sowie entsprechenden Aufspaltungsenergien.

das  $^5L_6$ -Niveau bei 394 nm, da dieser Zustand die größte Oszillatorstärke im UV-Bereich aufweist (siehe auch Abb. 2.11a). Anschließende strahlungslose Relaxation führt zur Population der  $^5D_J$ -Niveaus. Die  $^5D_J$ -Zustände sind gemäß der Boltzmann-Verteilung thermisch populiert, wobei bei Raumtemperatur hauptsächlich das  $^5D_0$ -Niveau besetzt ist. Emissionen aus dem  $^5D_1$ -Zustand in den Grundzustand besitzen nur eine geringe Intensität, die aus höheren J-Niveaus ( $J = 2,3$ ) werden in Lösung effektiv gequencht<sup>[88]</sup>. Die Fluoreszenz erfolgt aus dem  $^5D_0$ -Zustand in die Energieniveaus des  $^7F_J$ -Grundzustands ( $J = 0 - 6$ ), welche in Abhängigkeit von der lokalen Symmetrie in bis zu  $(2J+1)$  Sub-Energieniveaus aufspalten können (Stark-Aufspaltung, siehe auch Tab. 2.9)<sup>[95]</sup>. In der Praxis sind hierbei nur die  $^7F_{0-4}$ -Übergänge relevant, da die  $^7F_{5,6}$ -Banden eine sehr niedrige Emissionsintensität aufweisen. In Eu-tris-dipicolinat-Komplexen tragen sie beispielsweise mit nur 3 – 4% zur Gesamtfluoreszenzintensität bei<sup>[96]</sup>. Ein typisches Emissionsspektrum des

[Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexes, das die <sup>7</sup>F<sub>0-4</sub>-Emissionsbanden zeigt, ist in Abbildung 2.11b dargestellt. Im Hinblick auf die Identifizierung, strukturelle Charakterisierung und



**Abb. 2.11:** Excitationsspektrum von Eu(III) in 0.1 M HClO<sub>4</sub>, [Eu(III)] = 41.0 mM und Emissionsspektrum von Eu(III) in 0.01 M HClO<sub>4</sub>, [Eu(III)] = 2·10<sup>-5</sup> mM.

Speziation von Eu(III)-Komplexen sind die <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-, <sup>7</sup>F<sub>1</sub>- und <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Emissionsbanden von besonderem Interesse. Der elektrische <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Dipolübergang zeigt keine weitere Aufspaltung (J=0 → J=0) und man erhält stets eine Emissionsbande pro angeregter Eu(III)-Spezies<sup>[97]</sup>. Sind die Banden hinreichend gut aufgelöst, kann die Anzahl der Eu(III)-Spezies aus den Excitations- oder Emissionsspektren bestimmt werden. Des Weiteren korreliert die Intensität des <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergangs mit der Komplexsymmetrie und kann daher als Indikator für Änderungen dieser eingesetzt werden. Bei Systemen mit Inversionszentrum ist der <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergang verboten und daher äußerst schwach; Symmetrierniedrigungen führen dagegen zu einem Ansteigen der Emissionsintensität. Die Energie des Übergangs und somit die Bandenposition wird durch zwei entgegengesetzt wirkende Effekte beeinflusst. Der nephelauxetische Effekt bewirkt eine Energieerniedrigung (Rotverschiebung), da die Elektron-Elektron-Abstoßung, die zur Aufspaltung in <sup>5</sup>D-, <sup>7</sup>F-Terme führt, mit zunehmendem Kovalenzanteil abnimmt<sup>[97-99]</sup>. Daher kann man den nephelauxetischen Effekt näherungsweise als Maß für die Kovalenz in der Eu(III)-Ligandbindung verwenden<sup>[95]</sup>. Eine Energieerhöhung (Blauverschiebung) tritt ein, wenn die Stark-Aufspaltung des <sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Übergangs zunimmt und damit die Energie des <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Niveaus absenkt. Dieser Effekt wurde bisher nur selten und nur im Falle von Eu(III) dotierten Gläsern beobachtet<sup>[100,101]</sup>, da er meist vom nephelauxetischen Effekt überlagert wird. In der Literatur existiert eine empirische Gleichung, die die <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergangsenergie mit der Anzahl an O-Donoratomen koordinierter Liganden (CN<sub>L</sub>) korreliert<sup>[102]</sup>:

$$\text{CN}_L = 0.237 \cdot \Delta\tilde{\nu} + 0.268, \quad \Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}([\text{Eu}(\text{solv.})]) - \tilde{\nu}([\text{Eu}(\text{kompl.})]) \quad (2.15)$$

(CN<sub>L</sub> = Anzahl an O-Donoratomen koordinierter Liganden,  $\tilde{\nu}$  = Wellenzahl)

Auf Basis der Verschiebung des  ${}^7F_0$ -Übergangs bei Komplexierung mit Liganden können zudem die phänomenologischen nephelauxetischen Parameter für die koordinierten Donoratome bzw. -gruppen nach Gleichung 2.16 ermittelt werden<sup>[98]</sup>.

$$\tilde{\nu}_{({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0)} = \tilde{\nu}_0 + C \sum_i n_i \cdot \delta_i \quad (2.16)$$

( $\tilde{\nu}_0$  = Gasphasenenergie des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs,  $C$  = empirischer Koeffizient,  
 $n_i$  = Anzahl der Donoratome,  $\delta_i$  = nephelauxetischer Parameter)

Der Wert für  $\tilde{\nu}_0$  entspricht der Energie des  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Übergangs des freien Eu(III) in der Gasphase, welche unter Berücksichtigung von elektrostatischer und Spin-Bahn-Wechselwirkung berechnet wurde<sup>[103]</sup>. Der Koeffizient  $C$  ist von der Koordinationszahl abhängig und weist einen Wert von 1.0 für eine neunfache Eu(III)-Koordination auf.  $\delta_i$  ist der nephelauxetische Parameter des Donoratoms und  $n_i$  die Anzahl dieser Atome. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die  $\delta_i$ -Parameter verglichen mit den von Jørgensen entwickelten nephelauxetischen  $h$ -Parametern<sup>[104]</sup>, welche im Falle von Übergangsmetallkomplexen entwickelt wurden, bei identischen Donoratomen die gleiche Tendenz aufweisen<sup>[97,98]</sup>.

Im Gegensatz zum  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang ist der magnetische  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Dipolübergang erlaubt und weist eine vergleichsweise höhere Intensität auf. Da er nur in geringem Maße durch die chemische Umgebung von Eu(III) beeinflusst wird, findet er als interner Intensitätsstandard Anwendung. In Kombination mit dem hypersensitiven  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang, der sehr sensitiv auf Änderungen der inneren Koordinationssphäre reagiert, dient das Intensitätsverhältnis  $\frac{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)}$  der beiden Emissionsbanden als Indikator für die Komplexsymmetrie und liefert dadurch wichtige strukturelle Informationen. Hochsymmetrische Eu(III) Spezies wie das Eu(III)-Aquoion ( $D_{3h}$ ) weisen sehr kleine Intensitätsverhältnisse auf, beispielsweise 0.5 für  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ <sup>[53]</sup>, während Komplexe mit niedrigerer Symmetrie deutlich höhere Werte liefern.

Ein weiterer Ansatzpunkt, der zur Charakterisierung von Eu(III)-Komplexen herangezogen werden kann, ist das Aufspaltungsmuster der  $J \neq 0$ -Emissionsbanden, welches von der vorliegenden Punktsymmetrie der Komplexe bestimmt und gruppentheoretisch qualitativ beschrieben werden kann. Eine hinreichende Auflösung der einzelnen Kristallfeldübergänge kann dabei meist nur bei tiefen Temperaturen in Festkörpern erzielt werden. Anhand von Tabelle 2.9 können aus den Aufspaltungsmustern Rückschlüsse auf die lokale Symmetrie von Eu(III) gezogen werden<sup>[88]</sup>. Für eine exakte Bestimmung der Punktgruppe sind allerdings polarisationsabhängige Messungen an Einkristallen notwendig<sup>[105]</sup>.

**Tab. 2.9:** Aufspaltung der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -Übergänge von Eu(III) bei verschiedenen Punktsymmetrien<sup>[88]</sup>.

| Symmetrie  | Aufspaltung |           |           |           |           | Punktgruppen  |
|------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---|
|            | ${}^7F_0$   | ${}^7F_1$ | ${}^7F_2$ | ${}^7F_3$ | ${}^7F_4$ |   |
| Ikosaeder  | 1           | 1         | 1         | 2         | 2         |   |
| Kubisch    | 1           | 1         | 2         | 3         | 4         | $O_h, O, T_d, T_h, T$   |
| Hexagonal  | 1           | 2         | 3         | 5         | 6         | $D_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, C_{3i}, C_3$ |
| Pentagonal | 1           | 2         | 3         | 4         | 5         | $D_{5h}, C_{5h}, C_{5v}, C_5, D_5$                                      |
| Tetragonal | 1           | 2         | 4         | 5         | 7         | $D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4$                         |
| Gering     | 1           | 3         | 5         | 7         | 9         | $D_{2h}, D_2, C_{2h}, C_s, C_1, C_i$                                    |

### 2.3.4 Spektroskopie von 5f-Elementen

#### 2.3.4.1 Lumineszenzeigenschaften der Actiniden

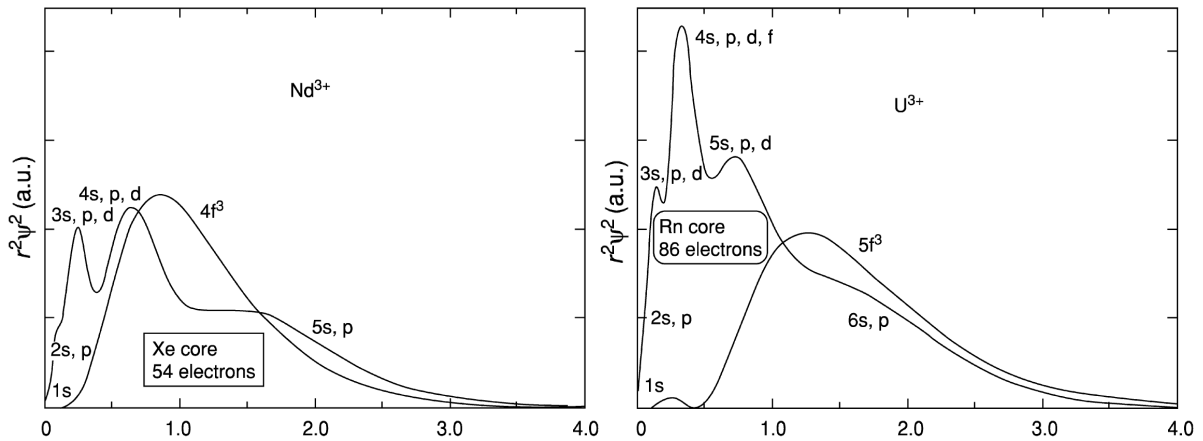
In Analogie zu den trivalenten Lanthaniden weisen auch einige tri- und tetravalente Actinide Lumineszenzeigenschaften auf, wobei die photophysikalischen Prozesse im Wesentlichen innerhalb der teilweise gefüllten 5f-Schale stattfinden. Die spektroskopischen Eigenschaften der 5f-Elementen sind mit denen der homologen 4f-Elementen vergleichbar, allerdings existieren auch wichtige Unterschiede.

Zu diesen zählt die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die bei den schwereren Actiniden deutlich ausgeprägter als bei den Lanthaniden ist und intermediäre Drehimpuls-Kopplungsschemata erfordert. Des Weiteren sind die spektroskopisch relevanten 5f-Elektronen der Actiniden weniger stark durch die gefüllte 6s- und 6p-Schale abgeschirmt und weisen eine räumlich ausgedehntere Radialverteilungsfunktion auf als es bei den homologen Lanthaniden der Fall ist. Dies wird anhand der  $4f^3$ - bzw.  $5f^3$ -Radialfunktionen des Nd(III) und U(III) in Abbildung 2.12 veranschaulicht<sup>[106]</sup>. Aufgrund der schwächeren Abschirmung der 5f-Elektronen können diese mit dem Ligandenfeld stärker wechselwirken und besitzen daher eine weitaus höhere Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der ersten Koordinationssphäre. In den Emissionsspektren des trivalenten Curiums zeigt sich dieser stärkere Ligandenfeldeffekt besonders deutlich, wobei Rotverschiebungen von bis zu 30 nm im Falle von Cm(III) dotiertem Calcit beobachtet wurden<sup>[107]</sup>.

Bisher wurden Fluoreszenzemissionen für  $UO_2(VI)$ <sup>[108]</sup>, Am(III)<sup>[109]</sup>, Cm(III)<sup>[110]</sup>, Cm(IV)<sup>[111]</sup>, Pa(IV)<sup>[112]</sup>, Bk(III)<sup>[113]</sup>, Cf(III)<sup>[114,115]</sup> und Cf(IV)<sup>[116]</sup> in der Literatur beschrieben.

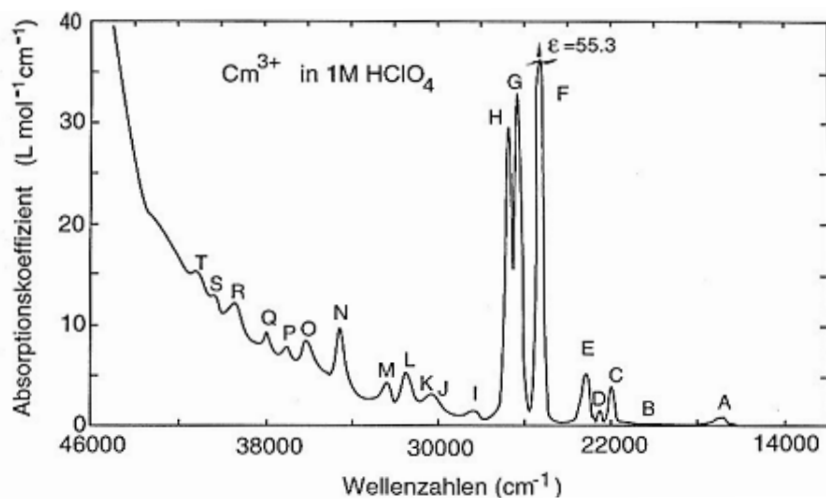
#### 2.3.4.2 Elektronische Struktur und Fluoreszenzeigenschaften von Cm(III)

Das trivalente Curium weist eine  $[Rn]5f^7$  Konfiguration mit sieben ungepaarten f-Elektronen auf, wobei nach den Hundt'schen Regeln formal ein  ${}^8S_{7/2}$  Grundzustand



**Abb. 2.12:** Vergleich der Radialverteilungsfunktionen der Elektronen eines 4f- ( $\text{Nd}^{3+}$ , links) und eines 5f-Elements ( $\text{U}^{3+}$ , rechts)<sup>[106]</sup>.

erwartet wird. Aufgrund der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt es allerdings zur Beimischung höherer Zustände, weshalb kein reiner S-Zustand vorliegt. Es handelt sich in diesem Fall um einen  ${}^8\text{S}'_{7/2}$ -Zustand, der 78 %  ${}^8\text{S}_{7/2}$ -Charakter sowie Anteile weiterer LS-Zustände, wie z.B. 19 %  ${}^6\text{P}_{7/2}$  besitzt<sup>[117]</sup>. Das Cm(III) Absorptionsspektrum in 1.0 M  $\text{HClO}_4$  ist in Abbildung 2.13 gezeigt<sup>[118]</sup>.



**Abb. 2.13:** Absorptionsspektrum von Cm(III) ( $[\text{Cm}]=0.06 \text{ M}$ ) in 1.0 M  $\text{HClO}_4$ <sup>[118]</sup>.

Es ist durch eine Vielzahl von scharfen 5f-5f-Übergängen geprägt, die mit steigender Energie in alphabetischer Reihenfolge gekennzeichnet werden. Für die drei intensivsten Übergänge F ( ${}^6\text{I}'_{17/2}$ ,  ${}^6\text{I}'_{11/2}$ ), G ( ${}^6\text{D}'_{9/2}$ ,  ${}^6\text{I}'_{13/2}$ ) und H ( ${}^6\text{I}'_{9/2}$ ) sind die Lage der Absorptionsbanden und die entsprechenden Extinktionskoeffizienten in Tabelle 2.10 zusammengefasst.

In Abbildung 2.14 ist ein vereinfachtes Cm(III) Energieniveauschema, an dem der Fluoreszenzprozess veranschaulicht wird, dargestellt. Die Anregung von Cm(III) erfolgt

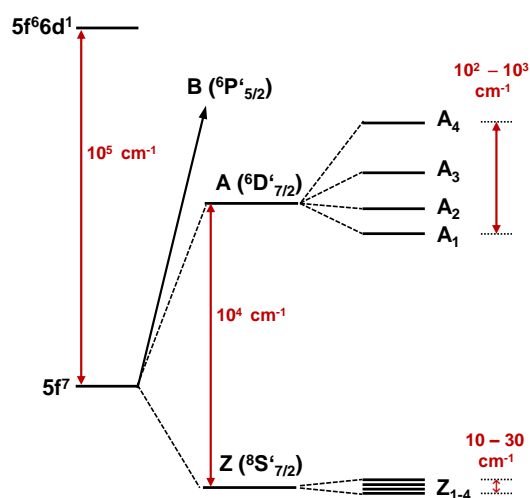


**Tab. 2.10:** Lage und Extinktionskoeffizienten der drei intensivsten Absorptionsbanden von Cm(III)

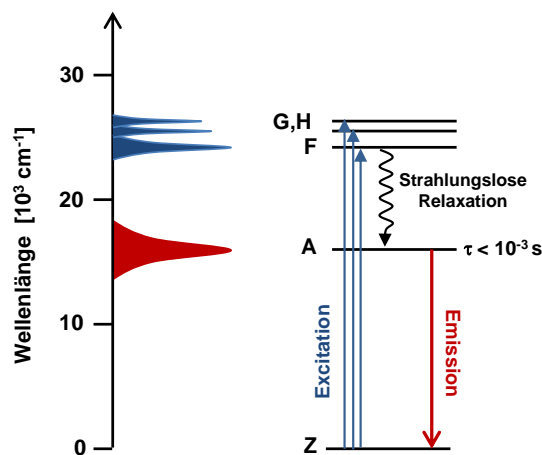
| Absorptionsbande                                      | Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Wellenlänge [nm] | $\epsilon$ [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ] |
|---|------------------------------|------------------|--|
| F ( ${}^6\text{I}'_{17/2}$ , ${}^6\text{I}'_{11/2}$ ) | 25250                        | 396.0            | 55.3   |
| G ( ${}^6\text{D}'_{9/2}$ , ${}^6\text{I}'_{13/2}$ )  | 26225                        | 381.3            | 32.6   |
| H ( ${}^6\text{I}'_{9/2}$ )                           | 26630                        | 375.5            | 29.3   |

meist im UV-Bereich in die Zustände F, G oder H, da diese verhältnismäßig große Absorptionskoeffizienten aufweisen. Anschließend strahlungslose Relaxation führt zur Population des ersten angeregten  ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustands, aus welchem die Fluoreszenzemission erfolgt. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen diesem und dem  ${}^8\text{S}'_{7/2}$  Grundzustand ist mit  $16840 \text{ cm}^{-1}$  sehr groß und spiegelt die hohe Stabilität des Grundzustands mit halbbesetzter 5f-Schale wieder, wie es auch beim homologen Gd(III) ( $4f^7$ ) mit  $\Delta E = 32.000 \text{ cm}^{-1}$  der Fall ist. Der  ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustand ist in vier Ligandenfeldniveaus

(a) Energieniveauschema



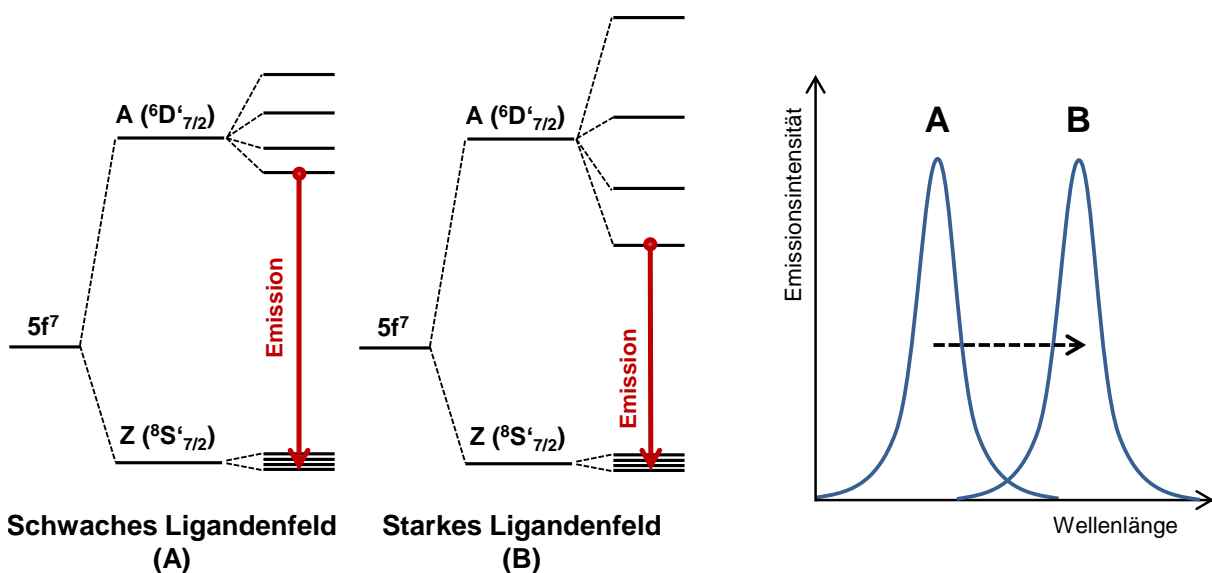
(b) Optisches Spektrum und Fluoreszenzprozess von Cm(III)


**Abb. 2.14:** Energieniveauschema und Fluoreszenzprozess von Cm(III)

aufgespalten, wogegen die vier Niveaus des Grundzustands praktisch entartet vorliegen ( $\Delta E = 10 - 30 \text{ cm}^{-1}$ ). Aufgrund der Aufspaltung des angeregten Zustands sind prinzipiell vier Emissionsübergänge möglich. Deren relative Intensitäten sind infolge der langen Lebensdauer des A-Zustands durch die thermische Gleichgewichtsverteilung der Elektronen in den Ligandenfeldniveaus bestimmt<sup>[119]</sup>. Die Ligandenfeldaufspaltung des angeregten Zustands liegt mit einigen hundert Wellenzahlen im Bereich der thermischen Energie von Elektronen bei Raumtemperatur ( $kT = 207 \text{ cm}^{-1}$ ), weshalb fast ausschließlich das niedrigste Ligandenfeldniveau populiert ist<sup>[113]</sup>. Die

Kopplung der Emission aus diesem Zustand mit Schwingungszuständen führt im Falle des Cm(III)-Aquoions zu einer einfachen Emissionsbande bei 593.8 nm mit einer Halbwertsbreite von 7.7 nm, die auf der blauen Flanke eine schwach ausgeprägte Schulter aufweist.

Die dreifach-überkappte trigonal prismatische Struktur des  $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ -Ions kann in guter Näherung mit einer sphärischen Symmetrie beschrieben werden<sup>[52]</sup>. Wird die chemische Umgebung von Cm(III) durch Komplexierung mit anderen Liganden verändert, wird die Symmetrie aufgehoben. Hierbei ist der Einfluss des Ligandenfeldes so stark, dass er die spektroskopischen Eigenschaften signifikant verändert. Die Komplexierung bewirkt eine größere Aufspaltung der Ligandenfeldniveaus und der Schwerpunkt des  ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Niveaus nähert sich dem Grundzustand weiter an. Damit verringert sich die Energie der Fluoreszenzemission, die beim Übergang emittiert wird und die Fluoreszenzbande verschiebt sich zu höheren Wellenlängen im Spektrum (Abb. 2.15). Aus der Änderung der Lage, Intensität und Form der Emissionsbande ergibt sich daher die Möglichkeit zur Charakterisierung der chemischen Umgebung des Cm(III)-Ions<sup>[89]</sup>.



**Abb. 2.15:** Einfluss der Ligandenfeldaufspaltung auf die Lage der Cm(III)-Emissionsbande (Ligandenfeldeffekt).

### 2.3.5 Lebensdauer des angeregten Zustands

Ein weiterer charakteristischer Parameter, der Informationen über den Komplexierungszustand des f-Elementions liefern kann, ist die Lebensdauer des angeregten Zustands  $\tau$  bzw. deren Inverses, die Zerfallskonstante  $k$ .

In Abwesenheit von strahlungsfreien Relaxationsprozessen beruht die Fluoreszenzlebensdauer allein auf der Relaxationsrate der spontanen Emission, welche

durch den Einsteinkoeffizienten  $A$  beschrieben wird und sich nach der Judd-Ofelt-Theorie anhand der semiempirischen  $\Omega_i$  Parameter berechnen lässt. In diesem Fall erhält man die intrinsischen Größen  $\tau_{rad}$  bzw.  $k_{rad}$  (radiative Lebensdauer/Zerfallskonstante). Diese geben die theoretisch maximal bzw. minimal möglichen Werte für  $\tau$  bzw.  $k$  wieder. Da neben den strahlenden Relaxationspfaden auch strahlungsfreie Prozesse existieren, welche die Fluoreszenzlebensdauer signifikant verringern können, ist es zweckmäßig, die experimentell bestimmbaren Größen  $k_{obs}$  und  $\tau_{obs}$  einzuführen. Diese sind über die Fluoreszenzquantenausbeute  $Q$  mit den oben genannten intrinsischen Größe verknüpft (Gl. 2.17).

$$Q = \frac{k_{rad}}{k_{obs}} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (2.17)$$

Hierbei setzt sich  $k_{obs}$  aus der radiativen Ratenkonstante  $k_{rad}$  und einer Reihe von nicht-radiativen Anteilen zusammen<sup>[91]</sup> (Gl. 2.18).

$$k_{obs} = k_{rad} + \sum_i k_i^{vibr} + \sum_j k_j^{ET} + \sum_k k_k^{nr} \quad (2.18)$$

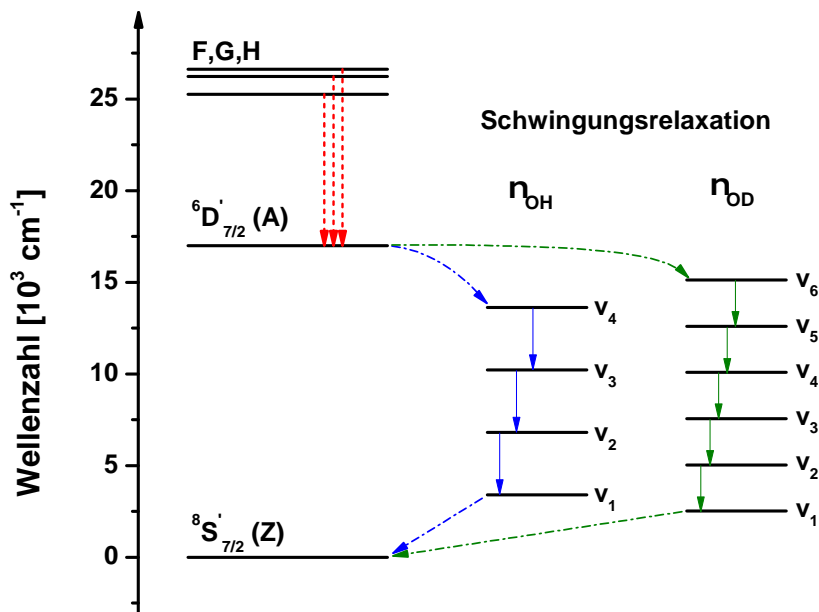
Die wichtigsten Beiträge zur strahlungslosen Depopulation des angeregten Zustands liefern die Schwingungsrelaxation über Liganden mit hochenergetischen Schwingungszustände ( $k_i^{vibr}$ )<sup>[120]</sup> und der photo-induzierte Elektronentransfer ( $k_j^{ET}$ ) durch LMCT Zustände bzw. auf elektronische Energieniveaus koordinierter aromatischer Liganden<sup>[121]</sup>. Die Ratenkonstante  $k_k^{nr}$  erfasst alle weiteren strahlungsfreien Relaxationspfade. Das Auftreten und Ausmaß dieser Effekte hängt dabei vor allem von der chemischen Natur des umgebenden Ligandenfeldes ab.

In wässrigen Systemen dominiert die Schwingungsrelaxation über hochenergetische Obertonschwingungen der OH-Funktion der innersphärisch koordinierten H<sub>2</sub>O Moleküle<sup>[120,122]</sup>. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.16 schematisch dargestellt. Die Energie der OH-Streckschwingung beträgt ca. 3500 cm<sup>-1</sup>, wodurch die Energiedifferenz zwischen dem angeregten- und dem Grundzustand ( $\Delta E \approx 17.000$  cm<sup>-1</sup> für Eu(III) und Cm(III)) bereits durch die vierte Obertonschwingung effektiv überbrückt werden kann. In deuteriert-wässrigen System ist dagegen mindestens die sechste Obertonschwingung erforderlich, da die Energie der entsprechenden OD-Streckschwingung mit ca. 2500 cm<sup>-1</sup> deutlich geringer ist. Hierdurch wird die Quencheffektivität stark herabgesetzt, was zu längeren Fluoreszenzlebensdauern in D<sub>2</sub>O-Systemen im relativen Vergleich zu H<sub>2</sub>O-Systemen führt. Basierend auf diesem Zusammenhang wurde in Arbeiten von Horrocks *et al.*<sup>[123]</sup> und Kimura *et al.*<sup>[124,125]</sup> ein linearer Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzzerfallskonstanten  $k_{obs}$  und der Anzahl koordinierter H<sub>2</sub>O Liganden festgestellt. Die hieraus hervorgegangen empirischen Korrelationen für Eu(III) und Cm(III) sind in den Gleichungen 2.19 und 2.20 zusammengefasst.

$$\text{Eu(III)} : \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 1.07(k_{obs}) - 0.62 \quad (2.19)$$

$$\text{Cm(III)} : \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 0.65(k_{obs}) - 0.88 \quad (2.20)$$

Sie beruhen auf der Annahme, dass am Quenchprozess nur OH-Schwingungen beteiligt sind. Treten zusätzlich Energietransferprozesse zwischen dem angeregten f-Elemention



**Abb. 2.16:** Schematische Darstellung der strahlungslosen Relaxation des angeregten  ${}^6D'_{7/2}$ -Zustands von Cm(III) über OH- bzw. OD-Schwingungsobertöne.

und den elektronischen Niveaus der Liganden auf, wie oben bereits erwähnt, sind diese empirischen Korrelationen zur Bestimmung der innersphärisch gebundenen Wassermoleküle nicht mehr anwendbar.

### 2.3.6 Energietransferprozesse

Bei den 4f- und 5f-Elementen besteht neben der direkten Anregung in die entsprechenden f-Energieniveaus auch die Möglichkeit der indirekten Anregung über koordinierte organische Liganden, welche die Strahlung absorbieren und auf das komplexierte f-Element übertragen. Dieses Phänomen wird nach Weissmann als Antenneneffekt bezeichnet<sup>[126]</sup>. Da die Extinktionskoeffizienten von organischen Molekülen deutlich größer als die der f-Ionen sind ( $\approx$  Faktor  $10^3 - 10^4$ ), kann dadurch oftmals eine erhebliche Zunahme der f-Ion-Fluoreszenzintensität beobachtet werden, weshalb dieser Effekt auch als sensitivierte Fluoreszenz bezeichnet wird<sup>[79]</sup>.

Solche Energietransferprozesse wurden für zahlreiche organische Eu(III)-Komplexe mit vielen unterschiedlichen Ligandklassen, wie  $\beta$ -Diketonen, aromatischen Carbonsäuren oder Pyridin-, Bipyridin- und Terpyridinderivaten in der Literatur beschrieben<sup>[96,127-130]</sup>. Für 5f-Elemente und insbesondere für das trivalente Curium existieren vergleichbare, aber deutlich weniger Studien, in welchen Energietransferprozesse zwischen organischen Liganden und komplexierten Cm(III) beobachtet wurden<sup>[121,131-133]</sup>.

Der Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor kann hierbei nach zwei unterschiedlichen Mechanismen erfolgen, welche entweder auf einer elektrostatischen Wechselwirkung (Förster-Dipol-Dipolmechanismus<sup>[134]</sup>) oder auf einem Elektronenaustauschprozess (Dexter-Mechanismus<sup>[135]</sup>) basieren. Im Falle des

Förster-Mechanismus findet ein strahlungsloser Übergang von einem angeregten Zustand des Donors auf ein mit diesem in Resonanz befindlichen Energieniveau des Akzeptors statt. Der strahlungslose Energieübertrag kann hierbei zwischen Molekülen (intermolekular) oder zwischen Chromophoren (interchromophor), die durch mindestens eine nicht in Konjugation stehende Gruppe getrennt sind, erfolgen. Die Effizienz des Förster-Energietransfers korreliert mit dem Donor-Akzeptor-Abstand  $R$  über  $1/R^6$ . Der Dexter-Mechanismus setzt eine Orbitalüberlappung zwischen Donor und Akzeptor voraus, wobei ein Zwei-Elektronenaustausch stattfindet. Bei diesem wird ein Elektron aus dem angeregten Zustand des Donors in ein angeregtes Energieniveau des Akzeptors übertragen, während ein Elektron aus dem Akzeptor-Grundzustand in den Grundzustand des Donors wechselt. Die Effizienz des Dexter-Energietransfers zeigt eine exponentielle Abhängigkeit vom Donor-Akzeptor-Abstand ( $e^{-R}$ ) und tritt im Gegensatz zum Förster-Mechanismus nur bei sehr geringen Abständen von bis zu 50 pm auf<sup>[79]</sup>.

### 2.3.7 Radiative Lebensdauer und Judd-Ofelt-Parameter von Eu(III)

In der Reihe der trivalenten Lanthaniden nimmt das Europium in Bezug auf seine radiative Lebensdauer eine besondere Stellung ein, da diese direkt aus den korrigierten Emissionsspektren bestimmt werden kann. Hierfür verwendet man den magnetischen  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Dipolübergang als internen Intensitätsstandard. Die Berechnung von  $\tau_{rad}$  erfolgt nach Gleichung 2.21.

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_R({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) \cdot n^3 \cdot \frac{\sum_j \int I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j)(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (2.21)$$

Der Koeffizient  $A_R({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission aus dem  ${}^5D_0$ -Niveau in den  ${}^7F_1$ -Zustand im Vakuum und ist in der Literatur mit einem Wert von  $14.65 \text{ s}^{-1}$  tabelliert<sup>[91,96,136]</sup>, während  $n$  den Brechungsindex darstellt. Die integrierten Intensitäten der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -Übergänge ( $\int I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J)(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ , mit  $J = 0 - 6$ ) werden aus dem Eu(III)-Emissionsspektrum ermittelt, aufsummiert und durch das Flächenintegral des magnetischen Dipolübergangs dividiert.

Auf ähnliche Weise können die Judd-Ofelt-Parameter  $\Omega_{2,4,6}$  für das Eu(III) bestimmt werden<sup>[85,86,137]</sup>. Hierfür müssen zunächst die Koeffizienten  $A_R({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J)$  für die J-Multiplettübergänge mit  $J = 2,4,6$  nach Gleichung 2.22 berechnet werden<sup>[137]</sup>.

$$A_R({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J) = \frac{\int I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J)(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \cdot A_R({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) \quad (2.22)$$

Anschließend werden diese mit den Judd-Ofelt-Parametern verknüpft (Gl. 2.23):

$$A_R({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J) = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{4\pi\epsilon_0 3hc^3 (2J' + 1)} \cdot \left[ \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \right] \cdot \Omega_J |\langle \psi_i(J) | U^\lambda | \psi_f(J') \rangle|^2 \quad (2.23)$$

Hierbei stellen  $e$  die Elementarladung,  $\nu$  die Übergangsfrequenz,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $\epsilon_0$  die Permittivität im Vakuum,  $h$  die Planck'sche

Konstante,  $n$  den Brechungsindex und  $\langle \psi_i(J) | U^\lambda | \psi_f(J') \rangle$  die Kristallfeldmatrixelemente dar. Durch Einsetzen der bekannten Konstanten in Gl. 2.23 und Umformen ergibt sich ein vereinfachter Ausdruck, mit dem die Judd-Ofelt-Parameter errechnet werden können:

$$\Omega_J = \frac{A_R(^5D_0 \rightarrow ^7F_J)}{(7.23543 \cdot 10^{-7}) \tilde{\nu}^3 \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] \cdot |\langle \psi_i(J) | U^\lambda | \psi_f(J') \rangle|^2} \quad (2.24)$$

Die reduzierten Kristallfeldmatrixelemente  $\langle \psi_i(J) | U^\lambda | \psi_f(J') \rangle$  wurden der Literatur entnommen und in Tabelle 2.11 zusammengefasst<sup>[84]</sup>. Der auf dem Brechungsindex  $n$  basierende Korrektur-Faktor  $\frac{n(n^2+2)^2}{9}$  („Lorentz local field correction“) berücksichtigt, dass sich das Eu(III)-Ion in einem dielektrischen Medium und nicht im Vakuum befindet. Bei Kenntnis der Judd-Ofelt-Parameter können die Oszillatorstärken und

**Tab. 2.11:** Zusammenstellung der relevanten doppelt reduzierter Kristallfeldmatrixelemente von Eu(III)<sup>[84]</sup>

| Übergang                  | Kristallfeldmatrixelement                      | Wert   |
|---------------------------|--|--------|
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ | $\langle \psi_i(J)   U^2   \psi_f(J') \rangle$ | 0.0032 |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ | $\langle \psi_i(J)   U^4   \psi_f(J') \rangle$ | 0.0023 |
| $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ | $\langle \psi_i(J)   U^6   \psi_f(J') \rangle$ | 0.0002 |

somit die Intensitäten der J-Multiplettübergänge mit  $J = 2,4,6$  nach Gleichung 2.9 theoretisch berechnet werden. Weiterhin weisen die  $\Omega_J$ -Parameter eine gewisse Sensitivität gegenüber der chemischen Umgebung des f-Elementions sowie der Natur der f-Ion-Ligandbindung auf<sup>[138]</sup>. So wird ein großer  $\Omega_2$ -Parameter als Indikator für eine erhöhte Polarisierbarkeit des koordinierten Liganden bzw. erhöhten Kovalenz der f-Ion-Ligandbindung herangezogen<sup>[139]</sup>. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass  $\Omega_2$  auch durch die Symmetrie des Ligandenfeldes beeinflusst wird. Große  $\Omega_4$ - und  $\Omega_6$ -Parameter werden meist im Falle von organischen Komplexen mit starren Liganden beobachtet.

## 2.4 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) ist eine hoch-sensitive und nicht invasive Speziationsmethode, die zur Aufklärung des Komplezierungs Zustands fluoreszierender 4f- und 5f-Elementionen eingesetzt wird. Die Speziationsgrenzen liegen für Cm(III) bei etwa  $1 \cdot 10^{-9}$  mol/l und für Eu(III) bei ca.  $1 \cdot 10^{-7}$  mol/l<sup>[89]</sup>. Der reine Elementnachweis ist im Falle von Cm(III) bereits im pikomolaren Konzentrationsbereich möglich. Bei der TRLFS stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, um Informationen über die elektronische Struktur und die chemische Umgebung des Lanthanid- bzw. Actinidions zu erlangen. Es können Excitationsspektren und Emissionsspektren aufgenommen und Fluoreszenzlebensdauern bestimmt werden. Für die Aufnahme eines Excitationsspektrums wird die Fluoreszenzintensität in einem

definierten Wellenlängenbereich als Funktion der Anregungswellenlänge detektiert. Das resultierende Spektrum entspricht im Wesentlichen dem Absorptionsspektrum des untersuchten f-Elementions mit dem Vorteil einer stark erhöhten Empfindlichkeit, da störende kurzlebige Untergrundsignale weitestgehend diskriminiert werden. Dabei ist die erzielte Auflösung unabhängig von der spektralen Auflösung des Detektors und nur durch die spektrale Breite des Anregungslasers limitiert. Daher sind Excitationsspektren neben der erhöhten Empfindlichkeit im Vergleich zu herkömmlichen Absorptionsspektren durch eine höhere Auflösung gekennzeichnet.

Zur Aufnahme von Emissionsspektren wird die Excitationswellenlänge fixiert und die spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenzemission in einem konstanten Zeitfenster gemessen. Sowohl aus dem Emissionsspektrum, als auch dem Excitationsspektrum können anhand von Bandenverschiebungen, Aufspaltungsmustern, relativen Intensitätsverhältnissen, Bandenbreiten und Signalformen Rückschlüsse auf die chemische Umgebung des untersuchten f-Elementions gezogen werden.

Der dritte charakteristische Parameter der TRLFS ist die Lebensdauer des angeregten, emittierenden Zustands. Dabei wird das Fluoreszenzsignal in einem festen Wellenlängenbereich und einem konstanten Zeitfenster nach zunehmender Verzögerungszeit  $\Delta t$  ( $\Delta t =$  Zeit zwischen Laserpuls und Detektion) aufgenommen, wodurch man die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission erhält. Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzabnahme folgt hierbei einem exponentiellen Gesetz:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.25)$$

wobei  $I_0$  die Fluoreszenzintensität bei  $t = 0$ ,  $t$  die Verzögerungszeit und  $\tau$  die Lebensdauer des angeregten Zustands darstellt. Befinden sich  $n$  Spezies mit  $n$  unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern in einem System, kann ein exponentielles Zerfallsgesetz  $n$ -ter Ordnung beobachtet werden. Das setzt jedoch voraus, dass die verschiedenen Spezies hinreichend unterschiedliche  $\tau$  aufweisen und keine schnellen Ligandenaustauschprozesse stattfinden.





# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Chemikalien

Alle eingesetzten Chemikalien wurden von Alpha Aesar oder Sigma Aldrich mit höchstmöglichem Reinheitsgrad bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Für die Präparation der Cm(III) Proben wurde eine  $7.29 \cdot 10^{-5}$  M  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$ -Stammlösung in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  sowie eine  $2.12 \cdot 10^{-5}$  M  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$ -Stammlösung in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  verwendet. Deren Isotopenzusammensetzungen sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

**Tab. 3.1:** Isotopenzusammensetzung der Cm(III)-Stammlösungen

| Cm-Isotop | Anteile [%]                |                             |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|
|           | $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$ | $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$ |
| Cm-243    | <1.0                       | <1.0                        |
| Cm-244    | <1.0                       | 0.3                         |
| Cm-245    | 2.8                        | <1.0                        |
| Cm-246    | <1.0                       | 9.4                         |
| Cm-247    | <1.0                       | <1.0                        |
| Cm-248    | 97.1                       | 89.7                        |

Die Konzentration der verwendeten  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ - bzw.  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ -Stammlösung in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{HClO}_4$  beträgt  $1.07 \cdot 10^{-3}$  M und  $0.9 \cdot 10^{-3}$  M. 2,6-Bis(5,6di(sulfo-phenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (aq-BTP) wurde als Tetranatriumsalz von Herrn Udo Müllich am Institut für nukleare Entsorgung nach einer modifizierten Syntheseroute aus Ref.<sup>[9]</sup> hergestellt<sup>[7]</sup>. Alle Lösungen wurden mit ultrareinem Wasser (Millipore, Billerica, USA; 18.2 M $\Omega$ cm) oder mit  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{HClO}_4$  unterschiedlicher Konzentration hergestellt.

## 3.2 Präparation der Cm(III)- und Eu(III)-Proben

Die Cm(III)-Konzentration der Proben wurde mit definierten Aliquoten der Cm(III)-Stammlösungen auf  $1.0 \cdot 10^{-7}$  M bis  $2.0 \cdot 10^{-7}$  M eingestellt. Auf analoge Weise wurden die Eu(III)-Lösungen durch entsprechendes Verdünnen der Eu(III)-Stammlösungen auf  $1.0 \cdot 10^{-6}$  M bis  $1.6 \cdot 10^{-5}$  M [Eu(III)] präpariert. Eine  $1.0 \cdot 10^{-2}$  M aq-BTP-Stammlösung wurde durch Lösen von 9.50 mg aq-BTP in 1000  $\mu$ l Milli-Q Wasser hergestellt. Der pH-Wert der Lösungen wurde mittels Perchlorsäure eingestellt. Für die Untersuchungen in 0.2 M bis 1.0 M HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub> wurden die Metallionstammlösungen zuvor eingedampft und mit der jeweiligen Säure aufgenommen. Entsprechende  $1.0 \cdot 10^{-2}$  M aq-BTP-Stammlösung in 0.2 M bis 1.0 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub> wurden durch Lösen von 9.50 mg aq-BTP in 1000  $\mu$ l der jeweiligen Säure präpariert. Die Untersuchung der Cm(III)- und Eu(III)-Komplexierung mittels Titration erfolgte bei einer Temperatur von  $T = 25$  °C. Zur Einstellung der Ligandenkonzentrationen wurde die M(III)-Lösung mit entsprechenden Volumina einer  $10^{-5}$  M bis  $10^{-2}$  M Stammlösung des Liganden versetzt. Um eine Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten, wurde vor der laserspektroskopischen Untersuchung nach jedem Titrationsschritt eine Equilibrierzeit von 15 min eingehalten, was sich in vorausgegangen Studien als ausreichend erwies. Für die temperaturabhängigen Komplexierungsstudien im Temperaturbereich von  $T = 10 - 60$  °C wurden verschiedene M(III)-Lösungen mit einer konstanten Ligandenkonzentration von  $1.0 \cdot 10^{-6}$  M bis  $2.7 \cdot 10^{-4}$  M im Falle von Cm(III) und  $2.0 \cdot 10^{-6}$  M bis  $9.0 \cdot 10^{-4}$  M für Eu(III) hergestellt.

## 3.3 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die laserspektroskopischen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden an zwei unterschiedlichen TRLFS-Systemen durchgeführt. Diese werden im Folgenden als TRLFS-System I und II bezeichnet.

### 3.3.1 Apparativer Aufbau von TRLFS-System I

Das erste TRLFS-System setzt sich aus einem Excimer-gepumpten Farbstofflaser sowie einem mehrkomponentigen Detektionssystem zusammen. Ein schematischer Aufbau der TRLFS-Anlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt. 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 durchstimmbare Farbstofflaser (FL 3002, Lambda Physik) wird mit dem Farbstoff *QUI* (Lambda Physik) betrieben. Dieser besitzt einen Wellenlängenbereich von 368 bis 402 nm, bei einer maximalen Effizienz von 11% bei 390 nm. Die Energie der 10 ns Laserpulse wird mit einem pyroelektrischen Messkopf (03A-P-RP, Ophir Photonics) gemessen. Die Messküvette wird in einen temperierbaren Kupferblock platziert, welcher durch entsprechende Öffnungen horizontal vom Anregungslaserstrahl durchdrungen wird. Das

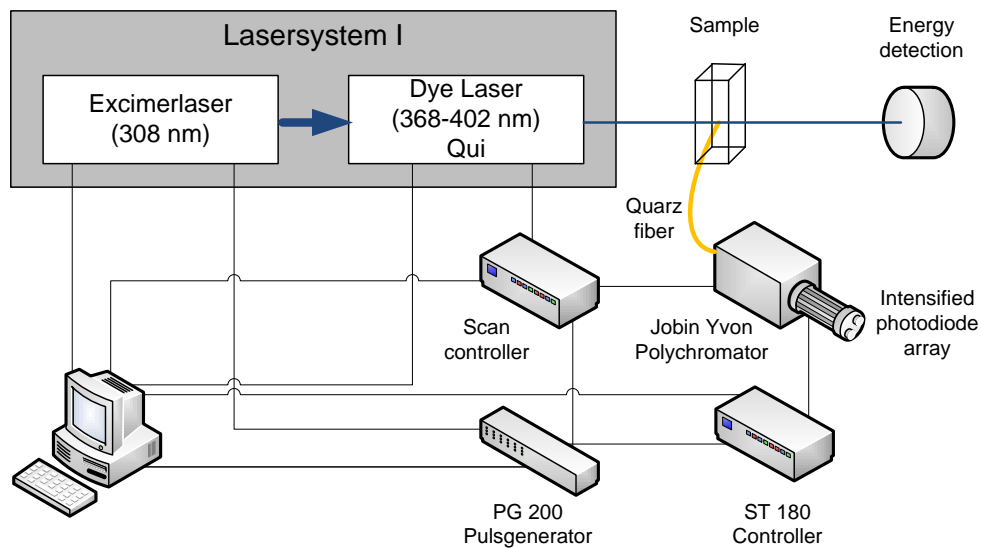
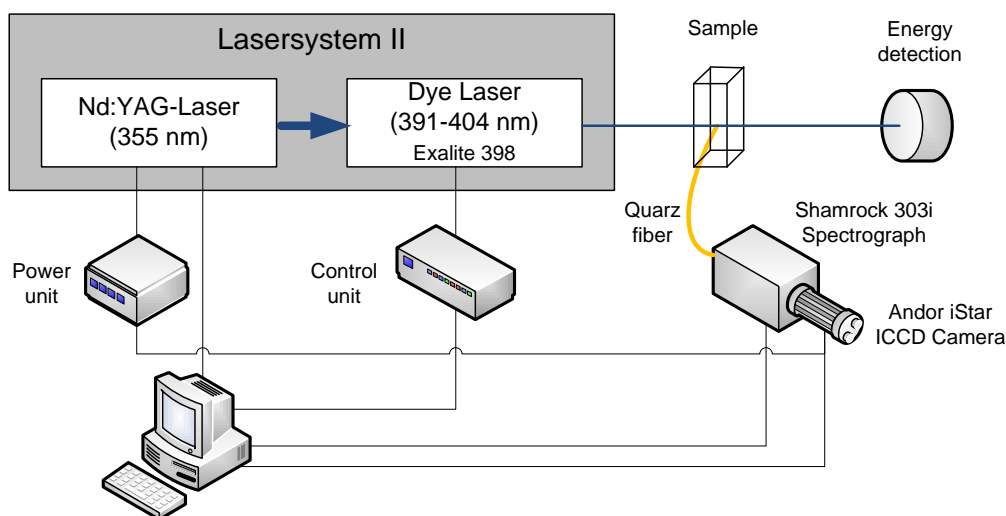


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau von TRLFS-System I

Fluoreszenzsignal wird senkrecht zum Laserstrahl detektiert und über eine Quarzfaser in den Vielkanalanalysator eingekoppelt. Dessen Eingangsspalt lässt sich mechanisch mittels einer Mikrometerschraube zwischen 0 und 2 mm variieren. Im Vielkanalanalysator wird das Lichtsignal mit Hilfe eines Polychromators (HR 320, Jobin Yvon) mit einem optischen Gitter (1200 Linien/mm) nach dem Czerny-Turner-Prinzip spektral zerlegt, von einem zeit- und bildauflösenden Sekundärelektronenvervielfacher (Microchannelplate, MCP) verstärkt und anschließend mittels Photodiodenarraykamera (OSMA, ST 180, IRY 700 G, Spectroscopic Instruments) detektiert. Für die zeitaufgelöste Detektion wird das MCP von einem Hochimpulsgenerator (PG 200, Princeton Instruments) als Triggereinheit zeitlich angesteuert, wobei das untere Triggerlimit des Ein-/Ausschaltvorgangs bei 5 ns liegt.

### 3.3.2 Apparativer Aufbau von TRLFS-System II

Das zweite TRLFS-System besteht aus einem Nd:YAG - Laser gepumpten Farbstofflaser sowie einem Detektionssystem. In Abbildung 3.2 ist der schematische Aufbau dieser TRLFS-Anlage gezeigt. Das aktive Medium des Nd:YAG-Festkörperlasers (Surelite II, Continuum) ist ein Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granatkristall, der von einer Blitzlichtlampe mit einer Frequenz von 10 Hz angeregt wird. Die Lichtemission erfolgt im Infrarotbereich bei 1064 nm und wird durch nichtlineare Kristalle wie Kaliumdihydrogenphosphat auf 355 nm frequenzverdreifacht um den Farbstofflaser (NARROWscan D-R, Radiant Dyes Laser Accessories) zu pumpen. In diesem kam der Laserfarbstoff Exalite 398 (Radiant Dyes Laser Accessories) zum Einsatz, welcher im Wellenlängenbereich von 391 bis 404 nm bei einer maximalen Effizienz von 20 % bei 398 nm arbeitet. Die Laserpulsenergie wird ebenfalls mit einem pyroelektrischen Detektor des Herstellers Ophir bestimmt.



**Abb. 3.2:** Schematischer Aufbau von TRLFS-System II

Der Aufbau des Küvettenhalters und Position der Quarzfaser ist analog zu TRLFS-System I. Für die spektrale Zerlegung wird das Fluoreszenzsignal in einen Shamrock 303i Spektrograph von ANDOR eingekoppelt, welcher mit einem drehbar gelagerten Gitterturm mit 300, 900 und 1200 Linien/mm Beugungsgittern ausgestattet ist. Die Detektion der Fluoreszenzemission erfolgt mit einer zeitauflösenden ICCD-Kamera der Marke iStar Gen III, A-DH 720 18F-63 von ANDOR.

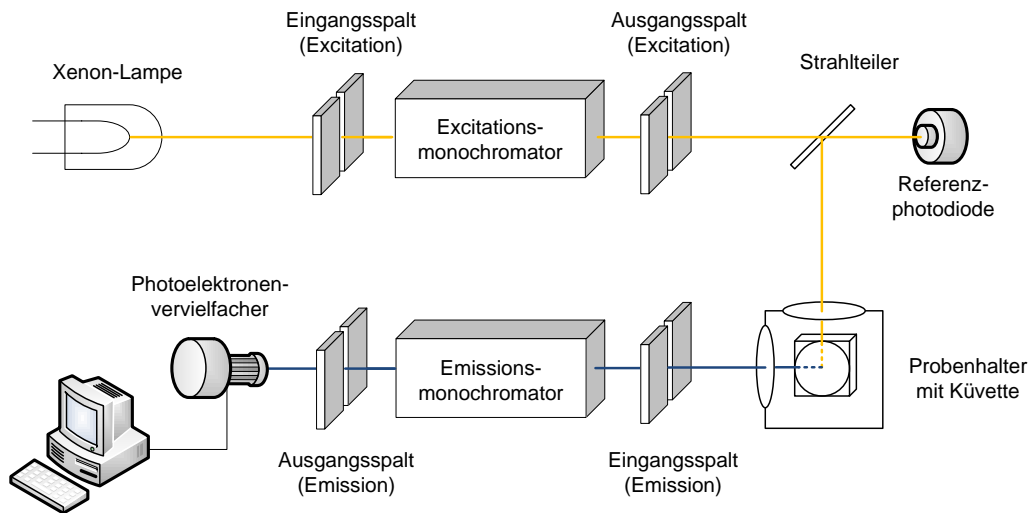
### 3.3.3 Messparameter zur Untersuchung des Cm(III)- und Eu(III)-aq-BTP-Systems

Die Anregung des Eu(III) erfolgte bei einer Wellenlänge von 394.0 nm ( ${}^7F_0$ - ${}^5L_6$ -Übergang); für Cm(III) wurde Laserlicht der Anregungswellenlänge von 396.6 nm (H-Zustand) verwendet. Die durchschnittliche Energie der Laserpulse lag im Bereich von 1.0 bis 2.0 mJ. Um kurzlebige, störende Emissionen der organischen Liganden sowie Raman- und Rayleigh-Streuung zu diskriminieren, wurden alle Spektren mit einer zeitlichen Verzögerung von 1.0  $\mu$ s aufgenommen. Die untersuchten Cm(III)- und Eu(III)-Probelösungen wurden mit Akkumulationszeiten von 2 bis 1000 Laserpulsen und 1 – 10 Akkumulationen gemessen. Im Falle der Cm(III)-Proben wurde der Eingangsspalt des Polychromators auf 300  $\mu$ m eingestellt, während Spaltgrößen von 50  $\mu$ m bis 300  $\mu$ m für die Eu(III)-Proben eingestellt wurden.

Zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer wurde die zeitliche Verzögerung  $\Delta t$  zwischen Laseranregung und Fluoreszenzdetektion sukzessiv um konstante Zeitintervalle erhöht und die Fluoreszenzintensität als Funktion von  $\Delta t$  bestimmt. Hierbei wurde ein Zeitraum, der mindestens dem Dreifachen der Fluoreszenzlebensdauer der untersuchten f-Elemention-Komplexspezies entsprach, untersucht.

### 3.4 Lumineszenzspektroskopie

Weitere spektroskopische Untersuchungen wurden an einem Aminco-Bowman 2 Lumineszenzspektroskop durchgeführt, dessen optischer Aufbau Abbildung 3.3 zu entnehmen ist. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen TRLFS-Systemen kommt



**Abb. 3.3:** Schematischer Aufbau des Aminco-Bowman 2 Lumineszenzspektroskops

bei diesem Spektroskop eine 150 W Xenon-Lampe als Dauerlichtquelle zum Einsatz, welche ein nahezu kontinuierliches Emissionsspektrum im UV/VIS Bereich von ca. 200 bis 800 nm aufweist. Die gewünschte Wellenlänge wird mit Hilfe eines Monochromators (Excitationsmonochromator) aus dem Lampenspektrum isoliert, wobei die Intensität und spektrale Auflösung der Strahlung über einen Ein- und Ausgangsspalt geregelt wird. Mittels eines Strahlteilers wird ein geringer Anteil des austretenden monochromatischen Lichtstrahls zur Intensitätskorrektur auf eine Referenzphotodiode gelenkt. Der Hauptanteil der Strahlung trifft die Probenküvette. Dort wird das erzeugte Fluoreszenzsignal senkrecht zur Anregungsrichtung über eine Linse in den Emissionsmonochromator fokussiert, wo die gewünschte Detektionswellenlänge vom gesamten Fluoreszenzspektrum isoliert wird. Die Detektion erfolgt über einen Photoelektronenvervielfacher, der die monochromatischen Photonen in eine von der Messelektronik verarbeitbare Spannung umwandelt.

Im Vergleich zu den TRLFS-Systemen ist die Intensität der Anregung und die Empfindlichkeit des Detektionssystems um ein Vielfaches geringer. Aufgrund des optischen Aufbaus mit zwei Monochromatoren kann zudem nur die Emissionsintensität bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen werden. Daher muss für die Detektion eines Emissionsspektrums jede einzelne Detektionswellenlänge durchfahren werden, was die notwendige Messzeit stark erhöht.

#### 3.4.1 Messparameter zur Untersuchung des Cm(III)- und Eu(III)-aq-BTP-Systems

In der vorliegenden Arbeit wurde das Lumineszenzspektroskop in erster Linie für die Aufnahme von Anregungsspektren im Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm eingesetzt. Daneben wurden Emissionsspektren aufgenommen, bei denen die f-Elemention-Komplexe nicht über f-f-Intrakonfigurationsbanden, sondern über Charge-Transfer-Banden angeregt wurden.

Die Größe des Ein- und Ausgangspalts des Excitations- und Emissionsmonochromators wurden jeweils so variiert, bis die bestmögliche Auflösung (2.0 – 8.0 nm) bei einer akzeptablen Intensität erzielt wurde. Die Verstärkungsspannung des Photoelektronenvervielfachers wurde so gewählt, dass die maximale Signalintensität der Emission zu einer 60-prozentigen Sättigung des Detektors führte. Um das Signal zu Rausch Verhältnis zu optimieren wurde mit Scangeschwindigkeiten von 0.5 bis 1 nm pro Sekunde gearbeitet.

### 3.5 UV/Vis-Spektroskopie

Bei der UV/Vis Spektroskopie macht man sich die Absorption elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten und sichtbaren bzw. infraroten Wellenlängenbereich zwischen 200 und 900 nm zu Nutze.

Mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde die Protonierung des aq-BTP Liganden in perchlorsaurer Lösung bei Säurekonzentrationen von bis zu 10.4 M HClO<sub>4</sub> untersucht. Die Messungen erfolgten an einem Cary 100 Zweistrahl-Photometer des Herstellers Varian.

#### 3.5.1 Messparameter zur Untersuchung der Protonierungsreaktionen des aq-BTP

Für die absorptionsspektroskopischen Untersuchungen wurden  $2.0 \cdot 10^{-5}$  M aq-BTP Lösungen in 0.1 M und 1.0 M NaClO<sub>4</sub> Lösung hergestellt. Die Intensität der zur Auswertung herangezogenen Absorptionsbande lag bei dieser Ligandkonzentration im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beer'schen Gesetzes von 0.1 bis 1.1<sup>[140]</sup>. Die Titration der aq-BTP Lösung erfolgte durch schrittweise Zugabe definierter Volumina von 10.4 M HClO<sub>4</sub>. Nach einer Equilibrierzeit von 5 min wurde das Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 200 bis 500 nm aufgenommen.

### 3.6 Quantenchemische Methoden

In der Quantenchemie werden die Regeln der Quantenmechanik auf molekulare Problemstellungen in der Chemie angewendet. Die zentrale Grundlage bildet die

Schrödingergleichung, die in ihrer zeitunabhängigen Form in Gleichung 3.1 beschrieben wird.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $E$  die Energie und  $\psi$  die Wellenfunktion des durch den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  definierten Systems. Während der Hamiltonoperator bekannt ist, ist die Wellenfunktion immer eine Unbekannte der Schrödingergleichung. Eine exakte Lösung existiert nur im Falle von Einteilchensystemen wie dem Wasserstoffatom, dem Teilchen im Kasten oder dem harmonischen Oszillator. Für Mehrteilchensysteme, wie sie in der Quantenchemie von Bedeutung sind, werden Näherungen eingeführt um die Schrödingergleichung approximativ zu lösen.

Eine der meist verwendeten Näherungen ist die Born-Oppenheimer-Approximation. Sie beruht darauf, dass Atomkerne bedeutend schwerer als Elektronen sind und eine größere Trägheit aufweisen. Dadurch kann die Kernbewegung von den Elektronen separiert werden, was die Lösung der Schrödingergleichung vereinfacht, da Kern- und Elektronenzustände unabhängig voneinander behandelt werden können.

Da für Mehrteilchensysteme trotz dieser Näherung keine analytische Lösung möglich ist, kommen iterative Näherungsverfahren zum Einsatz, die das Mehrteilchenproblem in viele Einteilchenprobleme (Einelektronenwellenfunktionen) zerlegen. Die Hartree-Fock- und alle anderen ab-initio Methoden basieren auf diesem Konzept. Die Energie wird über die SCF Methode (self consistent field) berechnet, wobei unter Anwendung des Variationsprinzips solange nach der Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie gesucht wird, bis Konvergenz eintritt.

Auf diese Weise können Molekülstrukturen im Hinblick auf ihre Grundzustandsenergie bzw. -struktur optimiert werden. Die Basis einer solchen Rechnung ist eine Energiehyperfläche, welche die Energie eines gegebenen chemischen Systems in Abhängigkeit der relativen Anordnung der Atome zueinander darstellt. Die Entwicklung der Energie während einer solchen Optimierungsprozedur wird über die erste Ableitung der Energie nach den geometrischen Parametern in Form des Gradienten verfolgt.

Bei der Hartree-Fock Methode wird die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen über alle Elektronen gemittelt. Diese Art der Behandlung erweist sich in vielen Fällen als Schwachstelle, weshalb post-SCF-Methoden, wie die Møller-Plesset Störungstheorie<sup>[141]</sup> (MP2, MP3,...) oder der Coupled-Cluster-Ansatz<sup>[142]</sup> (CCSD, CCSD(T),...) für eine bessere Beschreibung der Elektronenkorrelation entwickelt wurden. Alle diese Methoden haben gemeinsam, dass sie mit steigender Anzahl an Atomen äußerst rechenintensiv werden. So skaliert eine MP2-Rechnung beispielsweise mit  $N^5$  oder eine CCSD-Rechnung mit  $N^6$ , wobei  $N$  die Anzahl an Basisfunktionen darstellt.

Eine Alternative stellt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) dar, welche auf den Theoremen von Hohenberg und Kohn basiert<sup>[143]</sup>. Diese besagen, dass die Energie des Grundzustands und alle damit verbundenen Grundzustandseigenschaften über Funktionale aus der Elektronendichte  $\rho$  berechnet werden können. Da die Elektronendichte lediglich von drei Raumkoordinaten abhängt, ist sie eine wesentlich einfacher zu behandelnde Größe als die Wellenfunktion, welche für ein  $n$ -Elektronen-System von  $3n$  Raumkoordinaten abhängig ist.

Zur Berechnung der Energie nach Gleichung 3.2 werden Funktionale für die kinetische Energie der Elektronen ( $\bar{T}_{ee}$ ) und für die elektrostatische Elektron-Elektron-Abstoßung ( $\bar{V}_{ee}$ ) bzw. Elektron-Kern-Anziehung ( $\bar{V}_{eK}$ ) benötigt.

$$E = \bar{T}_{ee}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho] + \bar{V}_{eK}[\rho] \quad (3.2)$$

Während das Funktional für die attraktive Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen im letzten Term bekannt ist, sind die anderen beiden Funktionale für  $\bar{T}_{ee}$  und  $\bar{V}_{ee}$  unbekannt. Daher wird ein fiktives Vielteilchensystem mit nicht-wechselwirkenden Elektronen in einem externen Potential als Referenzsystem definiert<sup>[144]</sup>, um möglichst große Anteile der beiden unbekanntenen Energiebeiträge zu erfassen. Für den restlichen Teil wird ein Funktional, das sich aus einem Austausch- und/oder Korrelationsteil zusammensetzt, angenähert.

Im einfachsten Fall, der Lokaldichtenäherung bzw. local density approximation (LDA), geht man von einer homogenen Verteilung der Elektronendichte aus, was in LDA-Funktionalen wie dem Korrelationsfunktional vwn<sup>[145]</sup> zum Ausdruck kommt. Berücksichtigt man zusätzlich das Auftreten inhomogener Dichteveriationen in Form eines Dichtegradienten gelangt man zu den in der Praxis weit verbreiteten GGA-Funktionalen (generalized gradient approximation). In so genannten Hybridfunktionalen werden die Austausch-Korrelationsfunktionale der DFT mit gewichteten Anteil des Hartree-Fock-Austauschterms linearkombiniert. Zu Vertretern dieser Klasse gehört das häufig eingesetzte b3-lyp Funktional<sup>[146-148]</sup>.

Neben der Wahl des Funktionals kommt auch den eingesetzten Basissätzen eine große Bedeutung zu. Ein Basissatz ist ein Ensemble aus atomzentrierten Funktionen, aus welchen durch Linearkombination die für die SCF-Rechnung notwendigen Atom- bzw. Molekülorbitale gebildet werden. Hierfür stehen Exponentialfunktionen des Slatertyps oder Gauss-Funktionen, welche einfacher zu behandeln sind, zur Auswahl. Der Minimalsatz umfasst genau eine Basisfunktion für jedes voll oder teilweise besetzte Atomorbital. Im Hinblick auf die vielfältigen Bindungssituationen in den gebildeten Molekülorbitalen ist es sinnvoll mehr als eine Basisfunktion zu verwenden, um eine flexiblere Ausdehnung der Atomorbitale zu ermöglichen. Daher werden häufig Mehrfach- $\zeta$ -Basissätze eingesetzt, welche zwei, drei oder mehr Basisfunktionen pro Atomorbital zur Verfügung stellen.

Da der Rechenaufwand mit zunehmender Elektronenzahl exponentiell ansteigt, bietet es sich im Falle schwerer Atome an, die Rumpfelektronen nicht explizit zu beschreiben, sondern ihre Wechselwirkungen mit dem Kern und den Valenzelektronen in einem effektiven Kernpotential (ECP) zu parametrisieren. Die für die chemischen Bindungen relevanten Valenzelektronen werden weiterhin explizit behandelt. Der Einsatz von ECPs erlaubt zudem relativistische Effekte, die bei den sehr schweren Elementen eine Rolle spielen, zu erfassen. Relativistische Effekte, die aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung resultieren, werden hierbei allerdings nicht berücksichtigt.



### 3.6.1 Quantenchemische Berechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit Hilfe des TURBOMOLE 6.4 Programmpakets<sup>[149]</sup> durchgeführt. Geometrieoptimierungen des aq-BTP Liganden sowie seiner einfach-protonierten Formen wurden auf RI-DFT/BP86<sup>[146,150]</sup>-Niveau mit TZVP-Basissätzen<sup>[151]</sup> für alle C-, H-, N- und S-Atome durchgeführt. Aufgrund der negativ geladenen Sulfonatsubstituenten wurden alle Sauerstoffatome durch TZVPD-Basen<sup>[152]</sup> mit zusätzlichen diffusen Funktionen beschrieben, um deren Anionencharakter zu simulieren. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Wasser und dem gelösten aq-BTP-Molekül wurde durch Einsatz des polarisierbaren Kontinuumsmodells COSMO<sup>[153]</sup> und einer Permittivität von  $\epsilon = 80$  (H<sub>2</sub>O) berücksichtigt. Hierbei wurden optimierte Standardradien von  $r_C = 2.00$  Å,  $r_H = 1.30$  Å,  $r_N = 1.83$  Å,  $r_O = 1.72$  Å und  $r_S = 2.16$  Å gewählt um die einhüllende Lösungsmittelkavität zu erzeugen. Mittels numerischer Frequenzrechnung wurde gezeigt, dass die optimierten Geometrien Minima ohne imaginäre Frequenzen auf der jeweiligen Potentialhyperfläche darstellen.

Die Molekülgeometrien der [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe des Cm(III) und Eu(III) wurden auf RI-DFT Niveau mit dem Hybridfunktional pbe0<sup>[154]</sup> in der Gasphase berechnet. Die dreiwertigen f-Elementionen wurden unter Zuhilfenahme von effektiven Kernpotentialen der Stuttgart/Köln-Gruppe beschrieben, wobei zwei unterschiedliche Ansätze zur Behandlung der 4f- bzw- 5f-Elektronen zum Einsatz kamen (siehe Tabelle 3.2). Im ersten Ansatz wurden die 4f<sup>6</sup> Elektronen des Eu(III) und die 5f<sup>7</sup> Elektronen des Cm(III) in das effektive Kernpotential parametrisiert (f-in-core), während diese im zweiten Fall explizit in die Rechnung einbezogen wurden (f-in-valence). Alle leichten Elemente (C, H, N, O, S) wurden mit TZVP-Basen<sup>[151]</sup> beschrieben. Analytische Frequenzberechnungen wurden auf RI-DFT/BP86-Niveau mit SVP-Basissätzen für alle Elemente (f-in-core ECPs für Eu(III) und Cm(III)) durchgeführt.

**Tab. 3.2:** Theoretische Beschreibung der Elektronen des Eu(III) und Cm(III) in Abhängigkeit des effektiven Kernpotentials

| Elemention | ECP-Typ      | Elektronen                               |  | Lit.  |
|------------|--------------|--|--|-------|
|            |              | parametrisiert                           | explizit beschrieben   |       |
| Eu(III)    | f-in-core    | 52 (1s <sup>2</sup> - 4f <sup>6</sup> )  | 8 (5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> )   | [155] |
|            | f-in-valence | 28 (1s <sup>2</sup> - 3f <sup>10</sup> ) | 32 (4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 4f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> ) | [156] |
| Cm(III)    | f-in-core    | 85 (1s <sup>2</sup> - 5f <sup>7</sup> )  | 8 (6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> )   | [157] |
|            | f-in-valence | 60 (1s <sup>2</sup> - 4f <sup>14</sup> ) | 33 (5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> ) | [158] |



## 4 Protonierung des aq-BTP-Liganden

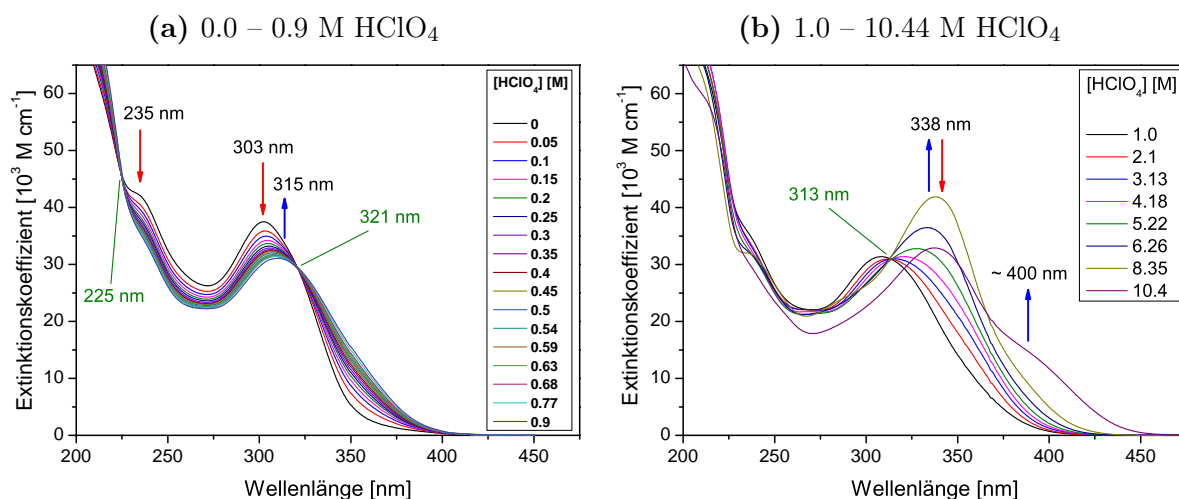
Die Trennung der trivalenten Actiniden von den Lanthaniden im Rahmen des i-SANEX-Prozess erfolgt aus salpetersaurer Lösung (ca. 0.5 M HNO<sub>3</sub>)<sup>[7]</sup>. Da unter diesen stark sauren Bedingungen eine Protonierung des aq-BTP-Liganden stattfinden kann, wurde zunächst dessen Protonierung in Gegenwart steigender Mengen Perchlorsäure mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Salpetersäure, welche aus prozesstechnischer Sicht die relevantere Säure darstellt, ist hierfür ungeeignet, da das Nitration bei Wellenlängen von 200 bis 260 nm eine starke Eigenabsorption aufweist, welche mit der Ligandabsorption interferiert.<sup>[159,160]</sup>

Voruntersuchungen mittels automatisierter potentiometrischer Titration von 10.0 ml einer 2.0 mM aq-BTP-Lösung (pH 2.0) mit 0.1 M kohlendioxidfreier Natronlauge ergaben, dass keine Ligandprotonierung im pH-Bereich von 2.0 bis 11.0 stattfindet, weshalb die Protonierungsreaktionen des aq-BTP bei höheren [H<sup>+</sup>]-Konzentrationen untersucht werden musste. Da die Potentiometrie auf einen pH-Bereich von 2.0 – 12.0 limitiert ist<sup>[161]</sup>, wurden alle weiteren Protonierungsstudien mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt.

Zunächst wurde eine neutrale aq-BTP-Lösung mit 10.4 M HClO<sub>4</sub> bis zu einer Gesamtprotonenkonzentration von 0.9 M titriert und nach jedem Titrationschritt ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Die hieraus resultierenden UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 4.1a dargestellt.

Im neutralen pH-Bereich ist das UV/Vis-Spektrum des aq-BTP Moleküls durch eine Absorptionsbande bei 303 nm und einen weiteren, weniger deutlich ausgeprägten elektronischen Übergang bei 235 nm gekennzeichnet. Die Zugabe von definierten Mengen Perchlorsäure führt ab einer Protonenkonzentration von 0.05 M zur Abnahme der Absorption bei 235 und 303 nm. Gleichzeitig verschiebt sich die höherwellige Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$ ) bathochrom um ca. 12 nm. Die Existenz zweier scharfer isosbestischer Punkte bei 225 nm und 321 nm spricht für die Bildung einer protonierten aq-BTP-Spezies in dem H<sup>+</sup>-Konzentrationsbereich von 0.0 – 0.9 M. Bei weiterer Erhöhung der Perchlorsäurekonzentration (1.0 – 10.44 M HClO<sub>4</sub>, Abb. 4.1b) tritt eine weitere UV/Vis-Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 338 nm auf. In 8.0 M HClO<sub>4</sub> erreicht diese ihr Maximum, wobei sich gleichzeitig eine weitere Schulter auf der roten Flanke ausbildet. Deren Intensität nimmt bei Erhöhung der Protonenkonzentration auf 10.4 M HClO<sub>4</sub> weiter zu, während die Bande bei 338 nm an Intensität verliert.

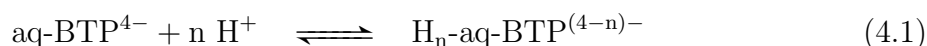
Aufgrund der spektroskopischen Daten kann davon ausgegangen werden, dass in dem untersuchten [HClO<sub>4</sub>]-Bereich mindestens drei protonierte aq-BTP-Spezies existieren.



**Abb. 4.1:** Links: UV/Vis-Spektren von aq-BTP in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration. Links: [HClO<sub>4</sub>] = 0.0 – 0.9 M, [aq-BTP]<sub>ini</sub> = 2.0 · 10<sup>-5</sup> M, rechts: [HClO<sub>4</sub>] = 1.0 – 10.44 M, [aq-BTP] = 2.0 · 10<sup>-5</sup> M.

Eine thermodynamische Charakterisierung anhand von pK<sub>s</sub>-Werten ist nur für die erste protonierte aq-BTP-Spezies ([HClO<sub>4</sub>] = 0.0 – 0.9 M) möglich, da im Falle der beiden anderen Ligandspezies sehr hohe Perchlorsäurekonzentrationen ([HClO<sub>4</sub>] » 1.0 M) notwendig sind, um signifikante Speziesanteile zu bilden. Bei diesen Säurekonzentrationen verliert die gebräuchliche pH-Skala ihre Gültigkeit<sup>[162]</sup>.

Die quantitative Analyse der spektroskopischen Daten erfolgt mittels Peakentfaltung, wofür die Absorptionsspektren der jeweiligen aq-BTP-Spezies benötigt werden. Im Falle der nicht-protonierten Form wurde dieses im neutralen pH-Bereich aufgenommen. Das UV/Vis-Spektrum der ersten protonierten Spezies wurde iterativ bestimmt, da diese Spezies bei keiner HClO<sub>4</sub>-Konzentration als alleinige Spezies vorlag. In Abbildung 4.2a sind die Absorptionsspektren des nicht-protonierten und protonierten aq-BTP-Liganden gezeigt. Die durch Peakentfaltung der UV/Vis-Spektren ermittelte Speziesverteilung ist in Abbildung 4.2b dargestellt. Aus den Speziesanteilen kann die Stabilitätskonstante *K* für das folgende allgemeine Protonierungsgleichgewicht berechnet werden.



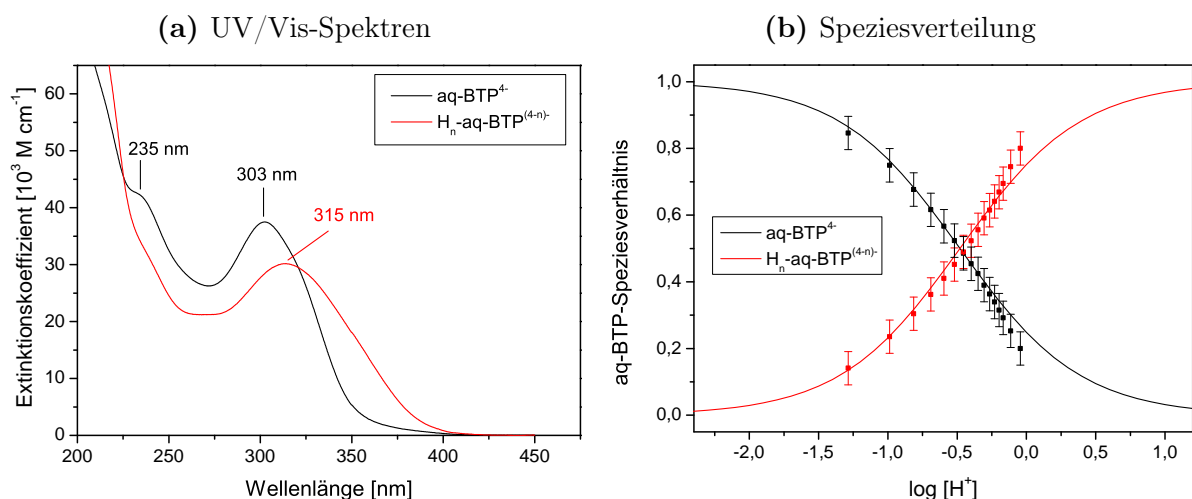
Die Stabilitätskonstante definiert sich nach Gleichung 4.2:

$$K = \frac{[\text{H}_n\text{-aq-BTP}^{(4-n)-}]}{[\text{aq-BTP}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^n} \quad (4.2)$$

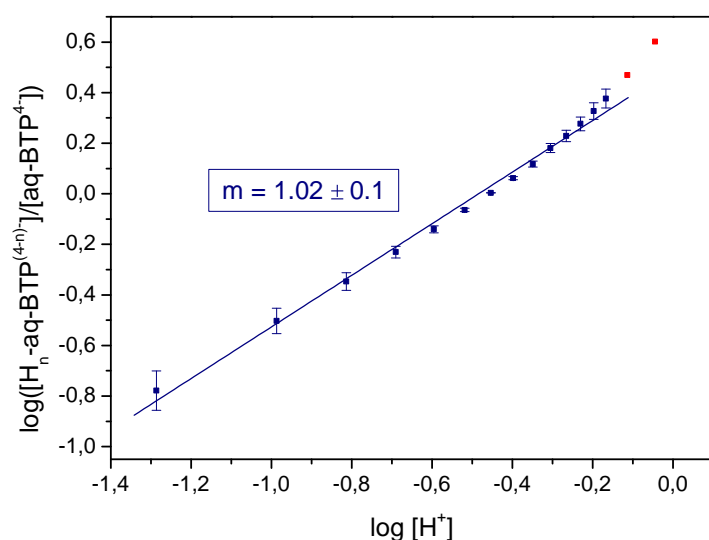
was nach mathematischem Umformen zu folgendem Ausdruck führt (Gl. 4.3):

$$\log \left( \frac{[\text{H}_n\text{-aq-BTP}^{(4-n)-}]}{[\text{aq-BTP}^{4-}]} \right) = n \log[\text{H}^+] + \log K \quad (4.3)$$

Gemäß Gleichung 4.3 besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses  $\left( \frac{[\text{H}_n\text{-aq-BTP}^{(4-n)-}]}{[\text{aq-BTP}^{4-}]} \right)$  und dem Logarithmus der



**Abb. 4.2:** Links: UV/Vis-Spektren des nicht-protonierten und protonierten aq-BTP-Liganden. Rechts: Speziesverteilung des nicht-protonierten und protonierten aq-BTP-Liganden als Funktion der Protonenkonzentration, Punkte: experimentelle Werte, Linien: berechnet mit  $\log K = 0.5$ .



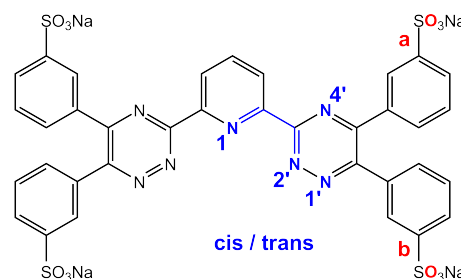
**Abb. 4.3:** Doppelt logarithmische Auftragung von  $[\text{H}_n\text{-aq-BTP}^{(4-n)-}]/[\text{aq-BTP}^{4-}]$  gegen die Protonenkonzentration,  $[\text{HClO}_4] = 0.0 - 0.9 \text{ M HClO}_4$ ,  $[\text{aq-BTP}]_{\text{ini}} = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

Protonenkonzentration mit der Steigung  $n$ . Die doppelt logarithmische Auftragung dieses Quotients gegen die  $\text{H}^+$ -Konzentration ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die lineare Anpassung der Werte liefert eine Regressionsgerade mit einer Steigung von  $1.02 \pm 0.1$ , was die Bildung einer mono-protonierten Form des aq-BTP-Liganden bestätigt. Die logarithmische Stabilitätskonstante dieser  $\text{H-aq-BTP}^{3-}$ -Spezies ergibt sich nach Gleichung 4.2 zu  $0.5 \pm 0.1$ . Im Vergleich dazu wurden leicht höhere Stabilitätskonstanten für die Bildung der einfach protonierten Form des strukturell verwandten 2,6-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridin (CyMe<sub>4</sub>-BTP) von  $0.9 \pm 0.07$  in  $\text{iPrOH:H}_2\text{O}$  (1:1) und  $1.3 \pm 0.12$  in  $\text{MeOH:H}_2\text{O}$  (1:1)

berichtet<sup>[160]</sup>. Der Unterschied von 0.4 bzw. 0.8 logarithmischen Einheiten kann auf die Solvatation des Protons in Abhängigkeit des Lösungsmittels zurückgeführt werden. Da Protonen in H<sub>2</sub>O deutlich besser solvatisiert werden als in wässrig-alkoholischen Lösungen, ist in H<sub>2</sub>O eine höhere H<sup>+</sup>-Konzentration im Vergleich zu MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1) bzw. iPrOH:H<sub>2</sub>O (1:1) für die Protonierung des aq-BTP Moleküls erforderlich.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, an welcher der sechs unterschiedlichen Positionen des aq-BTP-Liganden (siehe Abb. 4.4) die erste Protonierung erfolgt.

Dieser Fragestellung wurde durch quantenchemische Rechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie nachgegangen. Hierfür wurden Geometrieoptimierungen für alle sechs einfach protonierten aq-BTP-Moleküle durchgeführt und die Energie der entsprechenden Grundzustandsstrukturen bestimmt. Eine cis/trans-Isomerie in Bezug auf die Lage der 2'-N-Atome der Triazinringe gegenüber dem freien Elektronenpaar oder Proton am Pyridinstickstoffatom N(1) wurde ebenfalls berücksichtigt und die energetisch günstigste Konformation in die Diskussion einbezogen. In Tabelle 4.1 sind die berechneten Energien der unterschiedlich protonierten Strukturen zusammengestellt. Anhand der Werte ist zu



**Abb. 4.4:** Mögliche Protonierungsstellen des aq-BTP-Liganden für die Bildung der einfach protonierten Form.

**Tab. 4.1:** Mittels DFT berechnete Grundzustandsenergie der einfach protonierten Form des aq-BTP-Liganden in Abhängigkeit der Position des Protons.

| Position des Protons | $E_{tot}$ [a.u.] <sup>a</sup> | $\Delta E_{tot}$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup> |
|----------------------|-------------------------------|---|
| N (1)                | -4226.165627                  | 0   |
| N (2')               | -4226.160744                  | 12.8  |
| O (a)                | -4226.147286                  | 48.2  |
| O (b)                | -4226.146233                  | 50.9  |
| N (4')               | -4226.138703                  | 70.7  |
| N (1')               | -4226.129789                  | 94.1  |

<sup>a</sup> RI-DFT/BP86 + COSMO, Basissätze: TZVP für C, H, N, S; TZVPD für O.

erkennen, dass eine Protonierung des zentralen Pyridinstickstoffatoms zur energetisch niedrigsten aq-BTP-Struktur führt. Die Protonenaddition an eines der N(2')-Atome der Triazinringe ist dagegen um 12.8 kJ·mol<sup>-1</sup> weniger günstig. Damit sprechen diese Ergebnisse dafür, dass die erste Protonierung am N(1)-Stickstoff der zentralen Pyridineinheit des aq-BTP-Liganden erfolgt. DFT-Studien zu Protonierungsreaktionen des BTP-Grundgerüsts und des hemi-BTP-Liganden, in dem ein Triazinring durch ein Pyridin substituiert ist, liefern identische Resultate<sup>[23,163]</sup>.

# 5 Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O

Die Komplexierungsreaktionen von Cm(III) und Eu(III), welche als Stellvertreter für die dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden eingesetzt werden, wurde mit dem neu entwickelten aq-BTP-Liganden untersucht. Hierbei wurde die Komplexierung der f-Ionen mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie verfolgt. Aus den dabei gewonnenen spektroskopischen Daten wurden wichtige strukturelle Informationen und thermodynamische Daten für das Cm(III)- und Eu(III)-aq-BTP-System abgeleitet. Zunächst wurden die Komplexierungsreaktionen in wässriger Lösung bei pH 3.0 untersucht.

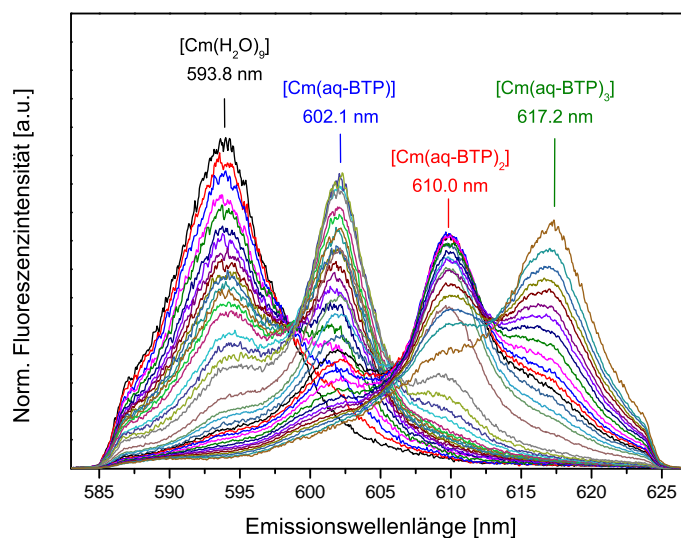
## 5.1 Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O

### 5.1.1 Emissionsspektren und Speziation

Die Cm(III)-Emissionsspektren in wässriger Lösung bei pH 3.0 sind in Abhängigkeit von der aq-BTP Konzentration in Abbildung 5.1 dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit sind alle Fluoreszenzspektren auf das gleiche Flächenintegral normiert. In Abwesenheit des aq-BTP-Liganden weist das Emissionsspektrum von Cm(III) eine breite Fluoreszenzbande bei 593.8 nm auf, welche dem  $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Aquoion zugeordnet werden kann<sup>[48,52]</sup>. Durch die sukzessive Erhöhung der aq-BTP-Konzentration im Verlauf der Titration treten schrittweise drei neue Fluoreszenzbanden mit Emissionsmaxima bei 602.1 nm, 610.0 nm und 617.2 nm auf.

Durch den Vergleich mit Literaturdaten zur Komplexierung von Cm(III) mit 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridin können diese Emissionsbanden Cm(III)-Komplexe mit einem (602.1 nm), zwei (610.0 nm) und drei (617.2 nm) aq-BTP-Liganden in der ersten Koordinationssphäre zugeordnet werden<sup>[65,67,70]</sup>. Die Verifizierung dieser Spezies anhand von Steigungsanalysen ist in Kapitel 5.1.3 und auf Basis von Fluoreszenzlebensdauern in Kapitel 5.1.4 beschrieben.

Die Emissionsbande der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})]$ -Spezies tritt ab einer Ligandenkonzentration von  $2.0 \cdot 10^{-7}$  M auf und erreicht ihre maximale Intensität bei  $6.0 \cdot 10^{-6}$  M aq-BTP. Gleichzeitig sinkt die Intensität der Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions. Bei Ligandenkonzentrationen von  $4.0 \cdot 10^{-6}$  M bzw.  $4.0 \cdot 10^{-5}$  M aq-BTP treten die Fluoreszenzbanden der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_2]$ - und  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe auf, während die Bande des 1:1-Komplexes an Intensität verliert. Ab  $[\text{aq-BTP}] = 3.0 \cdot 10^{-4}$  M dominiert



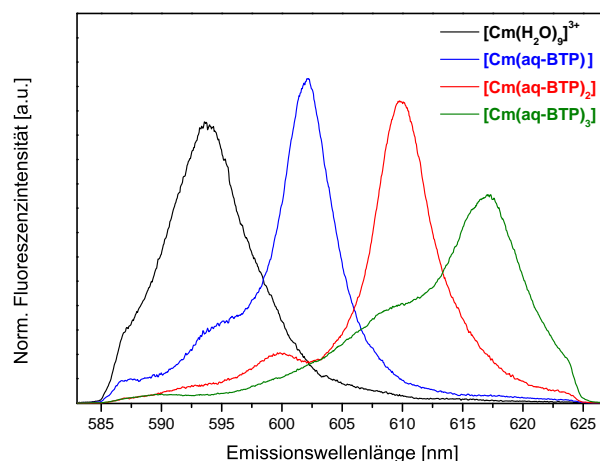
**Abb. 5.1:** Flächennormierte Emissionsspektren von Cm(III) mit steigender aq-BTP Konzentration in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0,  $[Cm(ClO_4)_3]_{ini} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[aq-BTP] = 0 - 9.93 \cdot 10^{-4}$  M.

die Bande der  $[Cm(aq-BTP)_3]$ -Komplexspezies das Cm(III)-Emissionsspektrum. Die bathochrome Verschiebung der  $[Cm(aq-BTP)_n]$ -Banden ( $n = 1 - 3$ ) im Vergleich zu der des Cm(III)-Aquoions steigt mit der Anzahl koordinierter aq-BTP-Liganden an. Im Falle des 1:3-Komplexes liegt eine Verschiebung von  $\Delta\lambda = 23.4$  nm vor. Dies lässt auf eine sehr große Ligandenfeldaufspaltung des angeregten  ${}^6D'_{7/2}$ -Zustands schließen, was ein charakteristisches Merkmal stark komplexierender Chelatliganden darstellt. Für Cm(III)-Komplexe mit vergleichbaren multidentaten N-Donorliganden wie *n*-Pr-BTP oder *t*-Bu-C2-BTBP wurden ähnlich große bathochrome Verschiebungen berichtet<sup>[65,67,70,164]</sup>.

Die quantitative Auswertung der Emissionsspektren der Titrationsserie erfolgte durch Peakentfaltung, wofür die Spektren der  $[Cm(aq-BTP)_n]$ -Komplexspezies mit  $n = 0 - 3$  erforderlich sind. Diese können im Falle des Cm(III)-Aquoions in Abwesenheit von aq-BTP bzw. für die  $[Cm(aq-BTP)_3]$ -Spezies bei hohem Ligandenüberschuss direkt bestimmt werden. Die Fluoreszenzspektren des  $[Cm(aq-BTP)]$ - und  $[Cm(aq-BTP)_2]$ -Komplexes, welche nur zusammen mit anderen Spezies auftreten, müssen iterativ aus den gemessenen Spektren ermittelt werden. In Abbildung 5.2 sind die Emissionsspektren der  $[Cm(aq-BTP)_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) dargestellt.

Im Gegensatz zu der Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions weisen die Spektren der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe unterschiedlich stark ausgeprägte heiße Banden auf der linken Flanke auf, welche durch Übergänge aus energetisch höher liegenden Ligandenfeldniveaus des ersten angeregten Zustands hervorgerufen werden. Für die 1:1-Spezies befindet sich eine solche bei ca. 595.0 nm, während sie im Falle der 1:2-Komplexspezies bei 600.0 nm lokalisiert ist. Für den  $[Cm(aq-BTP)_3]$ -Komplex tritt neben der stark ausgeprägten heißen Bande bei 610.0 nm, eine weitere wenig intensive bei ca. 590.0 nm auf. Die Halbwertsbreite (FWHM) der  $[Cm(H_2O)_9]^{3+}$ -Fluoreszenzbande beträgt 8.1 nm und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 7.7 nm<sup>[89]</sup>. Die Fluoreszenzbanden der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe sind dagegen

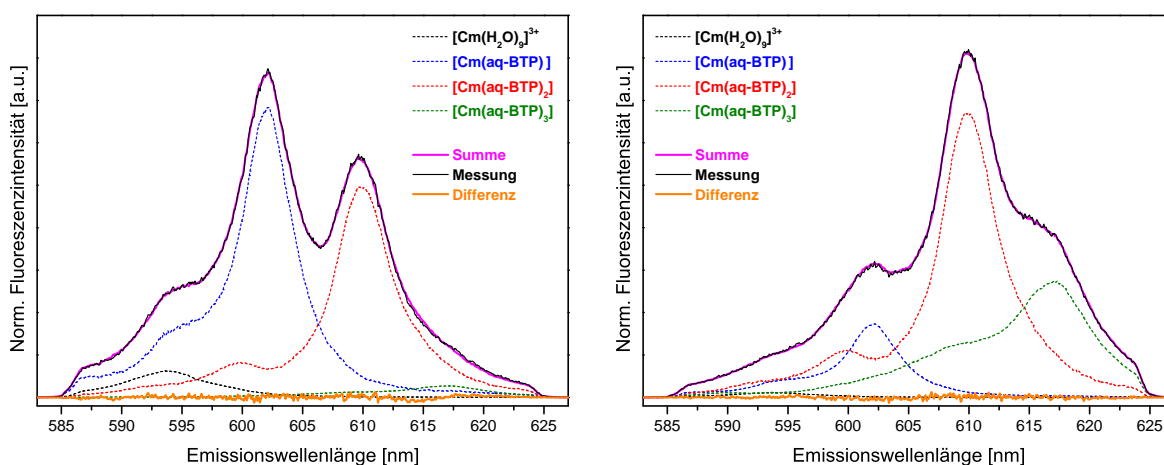




**Abb. 5.2:** Flächennormierte Emissionsspektren der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexspezies mit  $n = 0 - 3$  in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

deutlich schmaler, wobei die Halbwertsbreite mit steigender Anzahl koordinierter aq-BTP-Liganden zunimmt. Während für die  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})]$ -Spezies ein Wert von 5.2 nm bestimmt wurde, beträgt die FWHM der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_2]$ - und  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies 5.7 nm bzw. 7.0 nm.

Für die quantitative Analyse der Emissionsspektren mittels Peakentfaltung wurden die Spektren der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) in Abb. 5.2 verwendet. Zwei exemplarische Peakentfaltungen, die das Prinzip der Methode erläutern, sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Differenzspektren in Abbildung 5.3 zeigen ein wellenlängenunabhängiges Rauschen, was bedeutet, dass die gemessenen Emissionsspektren mit den Spektren der einzelnen Komponenten sehr gut beschrieben werden können und keine weiteren Spezies berücksichtigt werden müssen.



**Abb. 5.3:** Exemplarische Peakentfaltungen der Cm(III)-Emissionsspektren bei aq-BTP-Konzentrationen von  $2.4 \cdot 10^{-5}$  M (links) und  $1.1 \cdot 10^{-4}$  M (rechts) in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0.

### 5.1.2 Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzintensitätsfaktoren

Im Hinblick auf die quantitative Auswertung der spektroskopischen Daten und der Bestimmung von thermodynamischen Konstanten müssen die relativen Flächenanteile  $\chi_i$  der [Cm(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexspezies (n = 0 – 3) in die entsprechenden Spezieskonzentrationen umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgt unter Berücksichtigung der relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren  $f_i^{rel}$  (FI-Faktoren) nach Gleichung 5.1

$$[\text{Cm(III)-Spezies } i] = \frac{\chi_i}{f_i^{rel}} \cdot [\text{Cm(III)}]_{\text{tot}} \quad (5.1)$$

Die FI-Faktoren berechnen sich aus dem Quotienten der auf Cm(III)-Konzentration und Energie des Anregungslaserstrahls normierten Fluoreszenzintensität der komplexierten Cm(III)-Spezies i und der normierten Intensität einer Referenzspezies (siehe Gleichung 5.2).

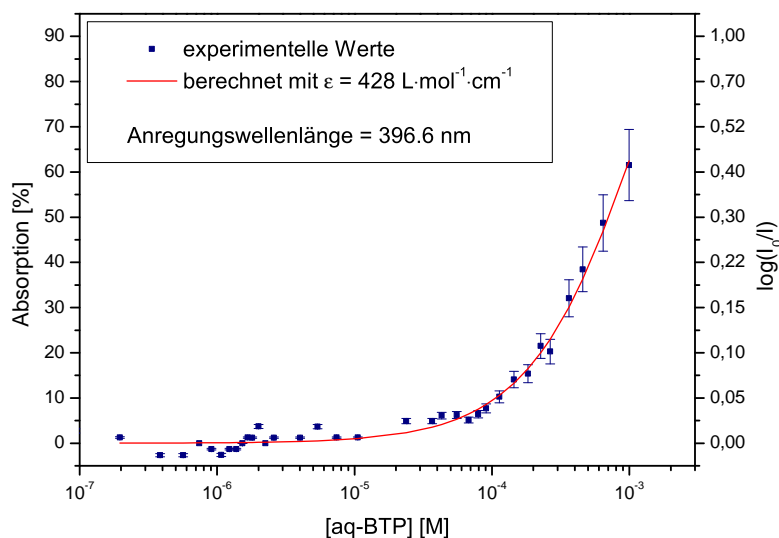
$$f_i^{rel} = \frac{I(\text{Cm(III)-Spezies } i)}{I(\text{Cm(III)-Referenzspezies})} \quad (5.2)$$

Als Referenzspezies dient in der Regel das solvatisierte f-Elemention in Abwesenheit des zu untersuchenden Liganden. In saurer wässriger Lösung wird die entsprechende Aquospezies verwendet, deren FI-Faktor  $f_{[M(H_2O)_9]^{3+}}^{rel}$  definitionsgemäß eins beträgt.

In Bezug auf die FI-Faktoren können verschiedene Fälle unterschieden werden. Im einfachsten Fall weisen alle Cm(III)-Komplexspezies einen FI-Faktor von eins auf und die Gesamtfluoreszenzintensität bleibt im Verlauf der Titration bzw. Komplexbildung konstant. Die Konzentrationen der gebildeten Komplexe können dann direkt aus den relativen Flächen und der eingesetzten Cm(III)-Gesamtkonzentration berechnet werden. Dies wird vorwiegend bei der Koordination von Cm(III) oder Eu(III) mit einfachen anorganischen Liganden, wie Nitrat<sup>[56]</sup> oder Fluorid<sup>[55]</sup> beobachtet.

Verändert sich dagegen die Gesamtintensität des Fluoreszenzsignals während der Titration, wobei sowohl eine Intensitätsabnahme ( $f_i^{rel} < 1$ ) als auch -zunahme ( $f_i^{rel} > 1$ ) auftreten kann, müssen die jeweiligen Anteile der Flächenintegrale unter Berücksichtigung der relativen FI-Faktoren, die für alle Spezies bestimmt werden müssen, in die entsprechenden Konzentrationen nach Gl. 5.1 umgerechnet werden.

Um die Fluoreszenzintensitäten der Emissionsspektren der Cm(III)-aq-BTP-Titration vergleichen zu können, ist es notwendig alle Emissionsspektren auf eine einheitliche Laserenergie zu normieren. Da die Energie des Anregungslaserstrahls bei höheren Ligandenkonzentrationen durch Absorptionsprozesse des aq-BTP-Liganden deutlich erniedrigt wird, wurde zunächst dessen Absorption mit steigender Ligandenkonzentration bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 396.6$  nm untersucht. In Abbildung 5.4 ist die Absorption bzw. der Logarithmus des Intensitätsquotienten aus einfallendem und transmittiertem Laserlicht gegen die aq-BTP-Konzentration aufgetragen. Bis zu einer Ligandenkonzentration von  $1.0 \cdot 10^{-4}$  M wird durch die aq-BTP Moleküle unter 10 % des Anregungslaserstrahls absorbiert. Bei höheren aq-BTP-Konzentrationen steigt die Absorption deutlich an, wobei in  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M Ligandlösung rund 60 % des Laserstrahls absorbiert werden. Der Verlauf von  $\log(I_0/I)$  als Funktion von [aq-BTP] kann hierbei nach der Lambert Beerschen Gleichung mit einem



**Abb. 5.4:** Logarithmus des Intensitätsquotienten aus einfallendem und transmittiertem Laserlicht bzw. Absorption bei  $\lambda = 396.6$  nm als Funktion der aq-BTP-Konzentration in H<sub>2</sub>O (pH 3.0), [aq-BTP] = 0.0 –  $9.93 \cdot 10^{-4}$  M. Punkte: experimentelle Werte, Linie berechnet mit  $\epsilon_{396.6 \text{ nm}} = 428 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_{396.6 \text{ nm}} = 428 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  beschrieben werden. Dieser ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem UV/VIS-spektroskopisch bestimmten Wert von  $\epsilon_{396.6 \text{ nm}} = 420 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Die Entwicklung der relativen Fluoreszenzintensität im Verlauf der Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Hierfür wurden alle Emissionsspektren konzentrations- und energienormiert. Als Intensitätsreferenz wird die Cm(III)-Aquospezies verwendet, deren relative Intensität zu Beginn der Titration in Abwesenheit des Liganden 1.0 beträgt ( $f_{[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}}^{\text{rel}} = 1.0$ ). Wie aus Abb. 5.5 ersichtlich, führt die Bildung der Cm(III)-aq-BTP-Komplexspezies zu einem starken Anstieg der Fluoreszenzintensität. Beträgt diese bei einer aq-BTP-Konzentration von  $1.0 \cdot 10^{-4}$  M bereits das rund 50-fache der Ausgangsintensität des Cm(III)-Aquoions, steigt die relative Fluoreszenzintensität auf 420 in  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M aq-BTP-Lösung.

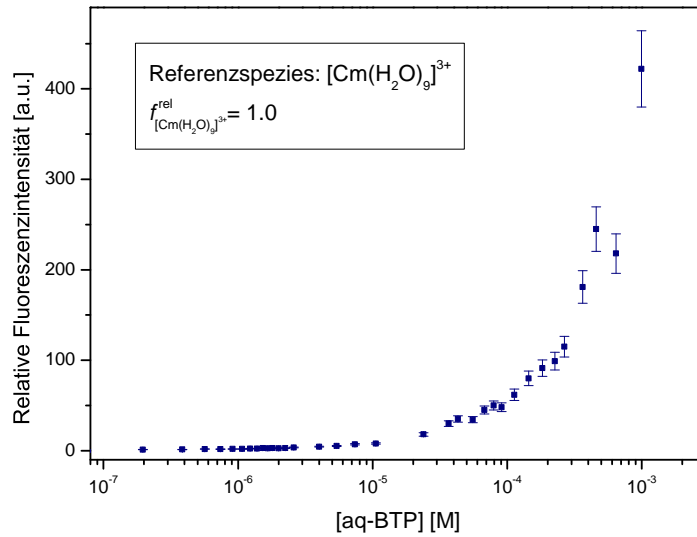
Der allgemeine Zusammenhang zwischen der relativen Fluoreszenzintensität  $I^{\text{rel}}$ , den Flächenanteilen  $\chi_i$  und den relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren  $f_i^{\text{rel}}$  der n Spezies i wird in Gleichung 5.3 hergestellt:

$$I^{\text{rel}} = \sum_{i=0-n} f_i^{\text{rel}} \cdot \chi_i \quad (5.3)$$

Bezogen auf das vorliegende System mit vier Komponenten ergibt sich daraus der folgende Ausdruck.:

$$I_{\text{Cm(III)}}^{\text{rel}} = f_{[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}}^{\text{rel}} \cdot \chi_{[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}} + f_{[\text{Cm}(\text{aq-BTP})]}^{\text{rel}} \cdot \chi_{[\text{Cm}(\text{aq-BTP})]} + f_{[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_2]}^{\text{rel}} \cdot \chi_{[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_2]} + f_{[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]}^{\text{rel}} \cdot \chi_{[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]} \quad (5.4)$$

Basierend auf dem Zusammenhang in Gleichung 5.4 wurde die relative Fluoreszenzintensität mittels linearer Regressionsanalyse angepasst. Hierfür wurden



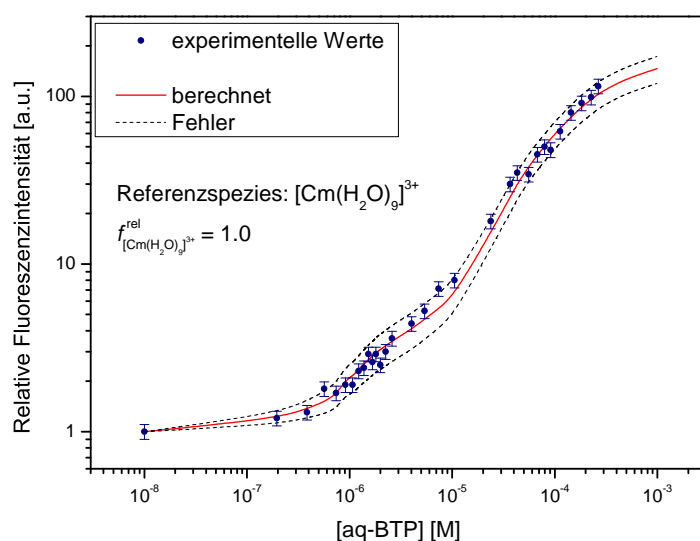
**Abb. 5.5:** Entwicklung der relativen Fluoreszenzintensität im Verlauf der Cm(III)-Komplexierung mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O (pH 3.0),  $[\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 0 - 9.93 \cdot 10^{-4}$  M.

die Flächenanteile der Cm(III)-Komplexspezies und ein FI-Faktor von 1.0 für das Cm(III)-Aquoion berücksichtigt. Die zu bestimmenden Fluoreszenzintensitätsfaktoren der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 1 - 3$ ) wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert, um den Verlauf von  $I_{\text{Cm(III)}}^{\text{rel}}$  bestmöglich wieder zu geben. Die hierbei ermittelten Werte für  $f_i^{\text{rel}}$  sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Der

**Tab. 5.1:** Relative Fluoreszenzintensitätsfaktoren  $f_i^{\text{rel}}$  der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexspezies ( $n = 0 - 3$ ) in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

| Komplexspezies i                                    | $f_i^{\text{rel}}$ |
|---|--------------------|
| $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (Referenz) | 1.0                |
| $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})]$                        | $3.3 \pm 1.0$      |
| $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_2]$                      | $21.0 \pm 4.0$     |
| $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$                      | $165.0 \pm 30.0$   |

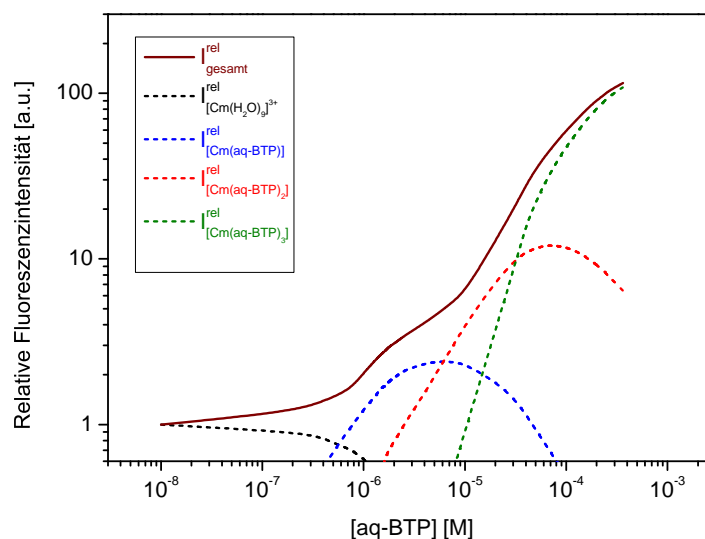
nach Gleichung 5.4 mit den FI-Faktoren aus Tab. 5.1 und den Flächenanteilen der entsprechenden  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) berechnete Verlauf der Fluoreszenzintensität ist der experimentell bestimmten Entwicklung von  $I_{\text{Cm(III)}}^{\text{rel}}$  in Abbildung 5.6 gegenübergestellt. Hierbei zeigt sich, dass der Verlauf der Fluoreszenzintensität bis zu einer aq-BTP-Konzentration von  $2.65 \cdot 10^{-4}$  M mit den oben bestimmten Parametern sehr gut beschrieben werden kann. Bei höheren aq-BTP-Konzentrationen wird der Fehler in den experimentell bestimmte Fluoreszenzintensität aufgrund der starken Absorption durch den aq-BTP-Liganden



**Abb. 5.6:** Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten Entwicklung der Fluoreszenzintensität der Cm(III)-Komplexierung mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O (pH 3.0),  $[Cm(ClO_4)_3]_{ini} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[aq-BTP] = 0 - 9.93 \cdot 10^{-4}$  M.

sehr groß, weshalb eine Anpassung von  $I_{Cm(III)}^{rel}$  bei  $[aq-BTP] > 2.65 \cdot 10^{-4}$  M nicht möglich ist. Da der Anteil des  $[Cm(aq-BTP)_3]$ -Komplexes bei einer Ligandenkonzentration von  $2.65 \cdot 10^{-4}$  M bereits 60 % beträgt, konnte der FI-Faktor dieser Spezies jedoch mit ausreichender Sicherheit bestimmt werden.

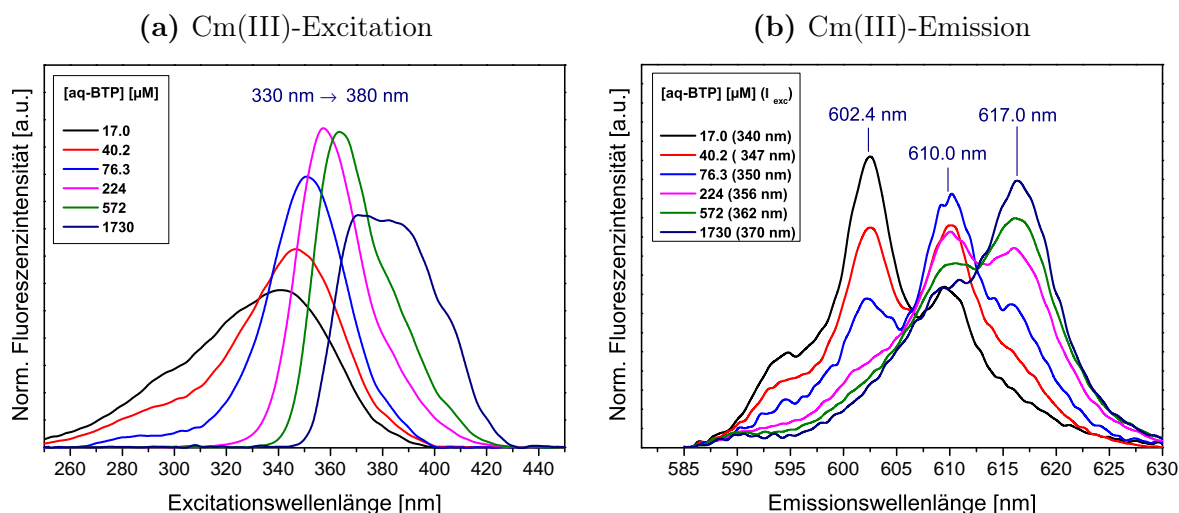
In Abbildung 5.7 sind die Beiträge der relativen Intensitäten der  $[Cm(aq-BTP)_n]$ -Komplexspezies ( $n = 0 - 3$ ) zur relativen Gesamtfluoreszenzintensität gezeigt, welche mit den FI-Faktoren aus Tabelle 5.1 und den Flächenanteilen der entsprechenden Cm(III)-aq-BTP-Komplexe berechnet wurden.



**Abb. 5.7:** Beiträge der relativen Intensitäten der  $[Cm(aq-BTP)_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) zur relativen Gesamtfluoreszenzintensität  $I_{Cm(III)}^{rel}$  in H<sub>2</sub>O (pH 3.0)

Die [Cm(aq-BTP)]- und [Cm(aq-BTP)<sub>2</sub>]-Komplexe weisen ihre höchste Fluoreszenzintensität von  $I^{\text{rel}} = 2.4$  bzw. 31.8 bei aq-BTP-Konzentrationen von  $6.0 \cdot 10^{-6}$  M bzw.  $6.8 \cdot 10^{-5}$  M auf. Ab [aq-BTP] =  $5.5 \cdot 10^{-5}$  M dominiert die stark lumineszierende 1:3-Cm(III)-aq-BTP-Komplexspezies den Verlauf von  $I_{\text{Cm(III)}}^{\text{rel}}$ .

Zur Untersuchung der Ursache des starken Anstiegs der Cm(III)-Fluoreszenzintensität mit fortschreitender Komplexierung mit aq-BTP wurden mittels eines Spektralfluorimeters Excitationsspektren im Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm bei steigender aq-BTP-Konzentration aufgenommen (siehe Abbildung 5.8a).



**Abb. 5.8:** Excitationsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts) von Cm(III) mit steigender aq-BTP-Konzentration in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).  $[\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 1.7 \cdot 10^{-5} - 1.7 \cdot 10^{-3}$  M.

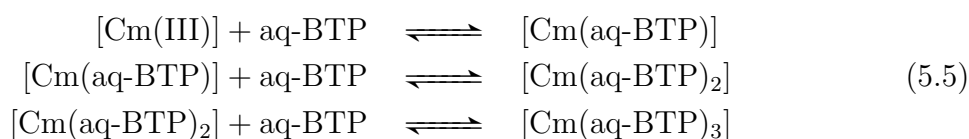
Wie in Abb. 5.8a zu erkennen verschieben sich die Cm(III)-Anregungsbanden mit steigender aq-BTP-Konzentration bathochrom. Die charakteristischen 5f-5f-Anregungsbanden des unkomplexierten Cm(III)-Aquoions können bei der eingesetzten Metallionkonzentration von  $1.2 \cdot 10^{-7}$  M mit dem Spektralfluorimeter nicht detektiert werden. Bei den Anregungsbanden der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe handelt es sich nicht um f-f-Übergänge, sondern um Ligand→Metallion-Charge-Transfer-Übergänge (LMCT). Für diesen Befund sprechen die um Größenordnungen höheren Intensitäten und großen Halbwertsbreiten. Die Excitation der Cm(III)-Lösungen bei den jeweiligen Wellenlängenmaxima der CT-Banden führt in allen Fällen zu den typischen Cm(III)-aq-BTP-Emissionsbanden, welche auch durch direkte Anregung in die F-Zustand bei  $\lambda_{\text{exc}} = 396.6$  nm des komplexierten Cm(III) erhalten werden (Abb. 5.8b).

Die Existenz dieser intensiven Anregungsbanden sowie ihre bathochrome Verschiebung mit zunehmender Komplexierung korreliert mit dem starken Anstieg der Fluoreszenzintensität von Cm(III) mit fortschreitender Komplexierung in der TRLFS. Dabei verschiebt sich die Anregungsbande zunehmend in Richtung der Anregungswellenlänge des Lasers, was in einer zunehmenden Energieübertragung vom

Liganden auf das Metallion und dadurch bedingt in einem starken Intensitätsanstieg resultiert. Dieses Phänomen wird auch als Antenneneffekt bezeichnet [79,96,126].

### 5.1.3 Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe in H<sub>2</sub>O

Basierend auf den spektroskopischen Daten wird ein schrittweises Komplexierungsmodell aufgestellt, das die Cm(III)-Koordination mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 durch drei aufeinander folgende Gleichgewichtsreaktionen beschreibt. Wasserliganden wurden hierbei aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diese Gleichgewichte liefert den allgemeinen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante  $K_n$  (Gleichung 5.6).

$$K_n = \frac{[\text{Cm(aq-BTP)}_n]}{[\text{Cm(aq-BTP)}_{n-1}] \cdot [\text{aq-BTP}]} \quad (5.6)$$

Anschließendes Logarithmieren und mathematisches Umformen führt zu folgendem Zusammenhang:

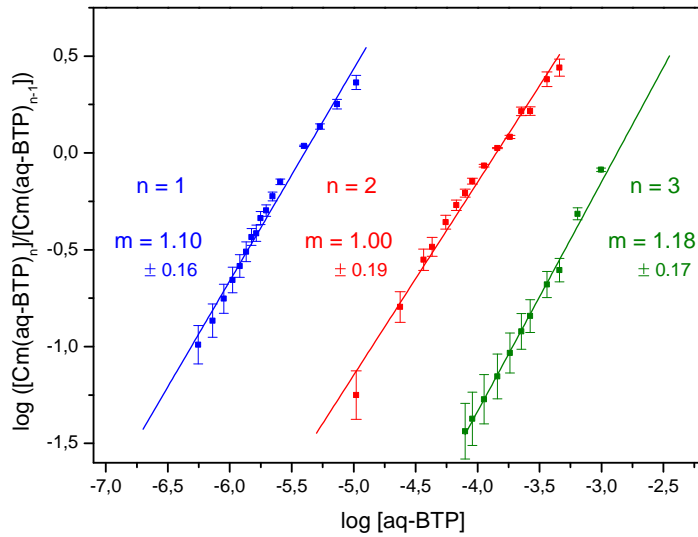
$$\log \left( \frac{[\text{Cm(aq-BTP)}_n]}{[\text{Cm(aq-BTP)}_{n-1}]} \right) = \log[\text{aq-BTP}] + \log K_n \quad (5.7)$$

wobei die freie Ligandenkonzentration nach Gleichung 5.8 berechnet wird:

$$[\text{aq-BTP}] = [\text{aq-BTP}]_{\text{tot}} - \sum_{n=1}^3 [\text{M(aq-BTP)}_n] \cdot n \quad (5.8)$$

Gemäß Gleichung 5.7 besteht eine lineare Korrelation zwischen dem Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses  $\frac{[\text{Cm(aq-BTP)}_n]}{[\text{Cm(aq-BTP)}_{n-1}]}$  und dem Logarithmus der freien aq-BTP-Konzentration. Eine entsprechende graphische Auftragung und lineare Regression der Werte sollte somit eine Gerade liefern, deren Steigung der Anzahl der koordinierten aq-BTP-Liganden entspricht. Durch so genannte Steigungsanalysen lassen sich die stöchiometrische Zusammensetzung von Komplexen sowie das zugrunde gelegte Komplexierungsmodell bestätigen.

In Abbildung 5.9 ist das Konzentrationsverhältnis  $[\text{Cm(aq-BTP)}_n]/[\text{Cm(aq-BTP)}_{n-1}]$  ( $n = 1 - 3$ ) gegen die freie aq-BTP-Konzentration doppeltlogarithmisch aufgetragen. Die lineare Anpassung der Werte liefert Regressionsgeraden mit Steigungen von  $1.10 \pm 0.16$ ,  $1.00 \pm 0.19$  und  $1.18 \pm 0.17$ . Diese stehen in guter Übereinstimmung mit den zu erwartenden Steigungen von 1,0, was die schrittweise Bildung der  $[\text{Cm(aq-BTP)}_n]$ -Spezies ( $n = 1 - 3$ ) nach dem in Gleichung 5.5 vorgeschlagenen



**Abb. 5.9:** Doppeltlogarithmische Auftragung des Konzentrationsverhältnisses  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]/[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_{n-1}]$  ( $n = 1 - 3$ ) gegen die freie aq-BTP-Konzentration in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0.

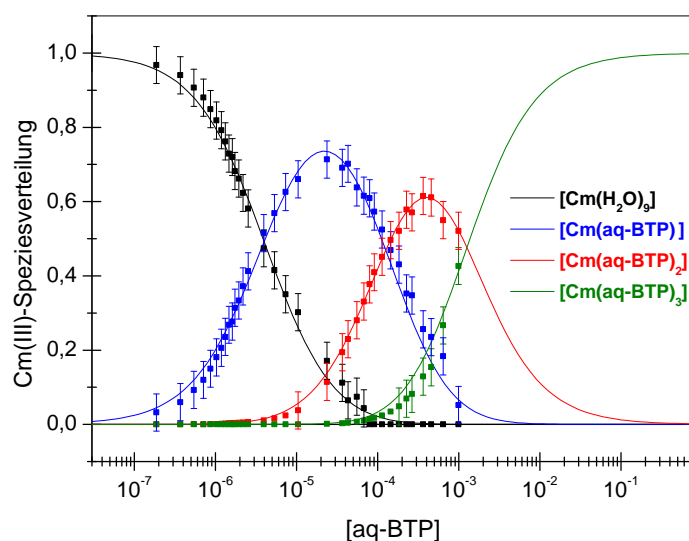
**Tab. 5.2:** Konditionelle  $\log K_n$  und  $\log \beta_n$ -Werte der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe mit  $n = 1 - 3$  in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

| Cm(III)-aq-BTP |               |                |
|----------------|---------------|----------------|
| n              | $\log K_n$    | $\log \beta_n$ |
| 1              | $5.4 \pm 0.1$ | $5.4 \pm 0.1$  |
| 2              | $3.9 \pm 0.1$ | $9.3 \pm 0.2$  |
| 3              | $2.9 \pm 0.1$ | $12.2 \pm 0.3$ |

Komplexierungsmodell bestätigt. Die nach Gleichung 5.6 berechneten konditionellen schrittweisen Komplexstabilitätskonstanten  $\log K_n$  und Bruttostabilitätskonstanten  $\log \beta_n$  der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Eine mit den Bruttostabilitätskonstanten in Tab. 5.2 berechnete Cm(III)-Speziesverteilung ist in Abbildung 5.10 zusammen mit den experimentell ermittelten Anteilen der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten Cm(III)-Speziesanteilen (Punkte) und den berechneten Anteilen (Linien) vorliegt.

Die Komplexbildung von Cm(III) mit aq-BTP beginnt bei einer Ligandenkonzentration von  $1.0 \cdot 10^{-7}$  M mit der Bildung der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})]$ -Spezies. Bei  $[\text{aq-BTP}] = 2.3 \cdot 10^{-5}$  M weist dieser Komplex seinen maximalen Anteil von 74 % auf. Im aq-BTP-Konzentrationsbereich von  $1.0 \cdot 10^{-5}$  M bis  $5.0 \cdot 10^{-2}$  M liegt die  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_2]$ -Spezies mit einem maximalen Anteil von 60 % bei  $4.0 \cdot 10^{-4}$  M Ligand vor. Ab einer aq-BTP-Konzentration von  $3.0 \cdot 10^{-3}$  M dominiert der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex das System.



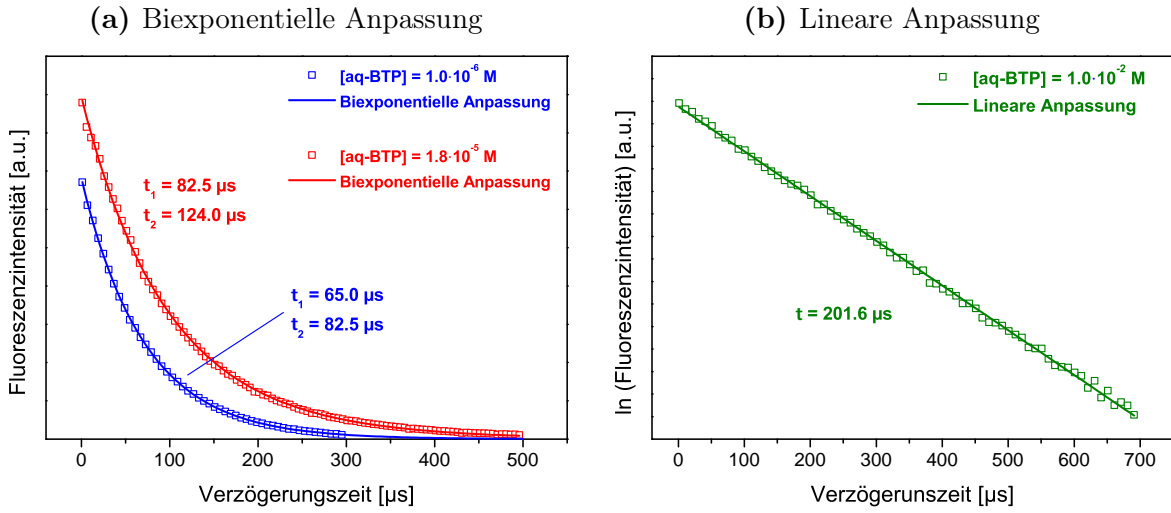


**Abb. 5.10:** Speziesverteilung  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe mit  $n = 0 - 3$  als Funktion von  $[\text{aq-BTP}]$  in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0. Punkte: experimentelle Werte, Linien: berechnet mit  $\log\beta_1 = 5.4$ ,  $\log\beta_2 = 9.3$  und  $\log\beta_3 = 12.2$ .

#### 5.1.4 Fluoreszenzlebensdauern der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe

Neben den Emissionsspektren der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexspezies ( $n = 0 - 3$ ) liefert die Lebensdauer  $\tau$  des angeregten  ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustands weitere Informationen über den Komplexierungszustand von Cm(III). Da die intermediären 1:1- und 1:2-Cm(III)-Komplexe mit aq-BTP nie als einzelne Komponenten vorliegen, wurde  $\tau$  aus Speziesmischungen durch biexponentielle Anpassung ermittelt. Hierfür wurden zunächst Probelösungen mit Mischungen der  $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Spezies, deren Lebensdauer literaturbekannt ist und des  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})]$ -Komplexes hergestellt. Die zeitliche Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenzintensität bei einer aq-BTP-Konzentration von  $1.0 \cdot 10^{-6}$  M ist in Abbildung 5.11a (blaue Kurve) exemplarisch gezeigt.

Aus dem Abklingprofil der Cm(III)-Fluoreszenz wurde eine Lebensdauer  $82.5 \pm 8.0 \mu\text{s}$  für die 1:1-Spezies mittels biexponentieller Anpassung bei Fixierung des Wertes für das Cm(III)-Aquoion ( $\tau = 65.0 \mu\text{s}$ ) erhalten. Durch analoges Vorgehen wurde die Lebensdauer der 1:2-Spezies in einer  $1.8 \cdot 10^{-5}$  M aq-BTP-Lösung zu  $\tau = 124 \pm 25.0 \mu\text{s}$  ermittelt (siehe Abb. 5.11a, rote Kurve). Bei sehr hohen Ligandenkonzentrationen dominiert der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex das Emissionsspektrum, weshalb die zeitliche Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenz bei  $[\text{aq-BTP}] = 1.0 \cdot 10^{-2}$  M einem monoexponentiellen Zeitgesetz folgt. Der in diesem Fall durch lineare Regression der logarithmischen Intensität ermittelte Wert der 1:3-Spezies beträgt  $\tau = 201.6 \pm 20.0 \mu\text{s}$ . Entsprechend des linearen Zusammenhangs zwischen der Fluoreszenzzerfallskonstante  $k_{\text{obs}}$  und der Anzahl an innersphärisch-kooordinierten H<sub>2</sub>O-Liganden in Gleichung 2.20 wurden alle Cm(III)-aq-BTP-Spezies hinsichtlich der Zusammensetzung der Koordinationssphäre analysiert. Die hieraus resultierenden strukturellen Informationen



**Abb. 5.11:** Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission von Cm(III) in H<sub>2</sub>O (pH 3.0), [Cm(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] = 1.2·10<sup>-7</sup> M. Links: [aq-BTP] = 1.0·10<sup>-6</sup> und 1.8·10<sup>-5</sup> M; rechts: [aq-BTP] = 1.0·10<sup>-2</sup> M.

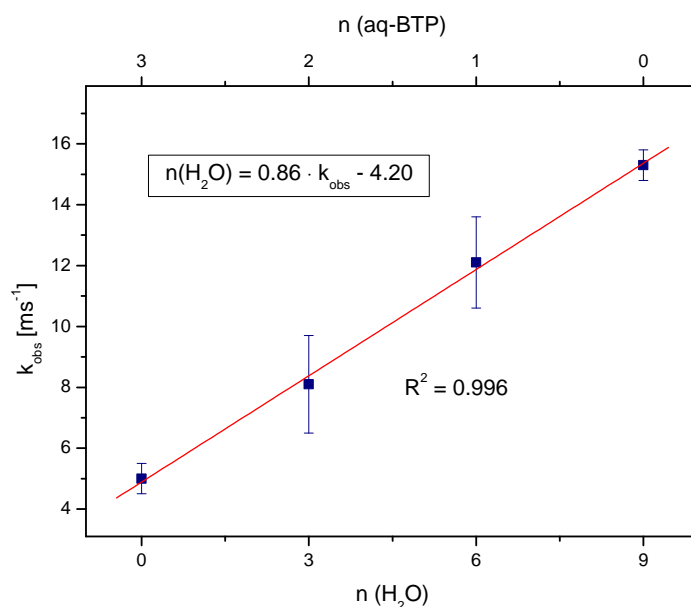
der [Cm(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe (n = 0 – 3) sind zusammen mit den entsprechenden Lebensdauern und Zerfallskonstanten in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

**Tab. 5.3:** Spektroskopische Daten des angeregten <sup>6</sup>D<sub>7/2</sub>'-Zustands und nach Gl. 2.20 berechnete Stöchiometrien der [Cm(H<sub>2</sub>O)<sub>9-3n</sub>(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe (n = 0 – 3) in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

| Komplexspezies                                     | τ [μs]       | k <sub>obs</sub> [ms <sup>-1</sup> ] | n (H <sub>2</sub> O)       |             |     |
|--|--------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------|-----|
|  |              |                                      | berechnet <sup>[124]</sup> | tatsächlich | Δ   |
| [Cm(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup> | 65.5 ± 2.0   | 15.3 ± 0.5                           | 9.0 ± 0.5                  | 9.0         | 0   |
| [Cm(aq-BTP)]                                       | 82.5 ± 10.0  | 12.1 ± 1.5                           | 7.0 ± 1.6                  | 6.0         | 1.0 |
| [Cm(aq-BTP) <sub>2</sub> ]                         | 124.0 ± 25.0 | 8.1 ± 1.6                            | 4.4 ± 1.7                  | 3.0         | 1.3 |
| [Cm(aq-BTP) <sub>3</sub> ]                         | 201.6 ± 20.0 | 5.0 ± 0.5                            | 2.4 ± 0.5                  | 0           | 2.4 |

Bei der Koordination eines tridentaten aq-BTP-Liganden werden drei H<sub>2</sub>O-Liganden substituiert. Somit sollten sich bei einer Cm(III)-Koordinationszahl von neun (9 – 3n) Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre der jeweiligen [Cm(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexspezies (n = 1 – 3) befinden. Die nach Gl. 2.20 berechnete Anzahl der am Cm(III) verbliebenen, quencheden Wassermoleküle ist dagegen bei allen Cm(III)-aq-BTP-Komplexen deutlich höher, wobei die Differenz mit zunehmender Anzahl an koordinierten aq-BTP-Liganden ansteigt. Im Falle eines vollständig dehydratisierten Cm(III)-Ions wird eine Fluoreszenzlebensdauer von τ = 1250 ± 80 μs<sup>[165]</sup> erwartet. Im Vergleich dazu ist der experimentell ermittelte Wert des neunfach koordinierten [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes mit τ = 201.6 ± 20.0 μs wesentlich kürzer. Diese Diskrepanz kann auf Energietransferprozesse zwischen dem angeregten Cm(III)

und dem aromatischen aq-BTP-Molekül zurückgeführt werden, welche von der in Kapitel 2.3.5 erläuterten Korrelation nicht berücksichtigt werden<sup>[124,125]</sup>. Dennoch existiert eine lineare Korrelation zwischen  $k_{\text{obs}}$  und der Anzahl an koordinierten Wasserliganden, was anhand von Abbildung 5.12 ersichtlich wird.



**Abb. 5.12:** Korrelation der Fluoreszenzzerfallskonstanten  $k_{\text{obs}}$  mit der Anzahl an H<sub>2</sub>O-Liganden in der ersten Koordinationssphäre der  $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_{9-3n}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

Durch die durch lineare Regression der  $k_{\text{obs}}$ -Werte erhaltene Gleichung 5.9:

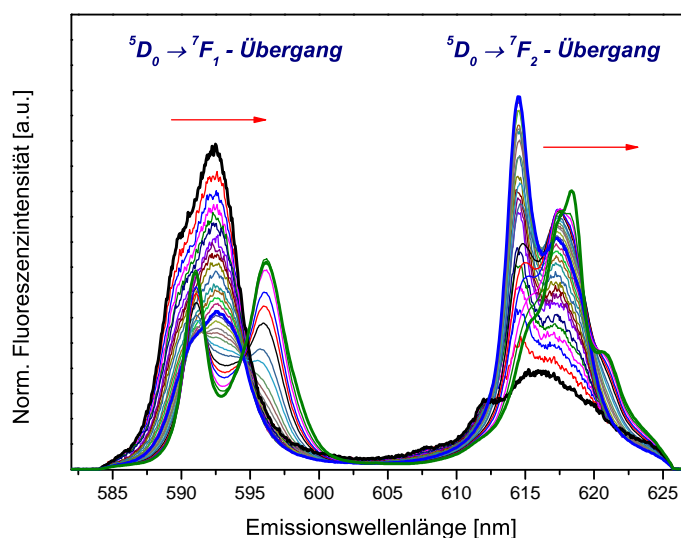
$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.86 \cdot k_{\text{obs}} - 4.2 \quad (5.9)$$

kann der Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzzerfallskonstanten und der Anzahl an H<sub>2</sub>O-Liganden in der ersten Koordinationssphäre der  $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_{9-3n}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) sehr gut beschrieben werden. Dies unterstützt die postulierten Cm(III)-Komplexstöchiometrien mit einem, zwei und drei koordinierten aq-BTP-Liganden. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde auch in der Literatur am System Eu(III)-*n*-Pr-BTP in 1-Octanol<sup>[67]</sup> und Eu(III)-Et-BTP in Methanol<sup>[72]</sup> erfolgreich zur Strukturaufklärung angewandt. Der Vergleich mit der Literatur zeigt darüber hinaus, dass im Falle des  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes ebenfalls deutlich kürzere Lebensdauern ( $345 \mu\text{s}$  in MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1)<sup>[70]</sup> bzw.  $313 \pm 8 \mu\text{s}$  in 1-Octanol<sup>[67]</sup>) beobachtet wurden, was in guter Übereinstimmung mit den hier ermittelten Daten ist.

## 5.2 Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O

### 5.2.1 Emissionsspektren und Speziation

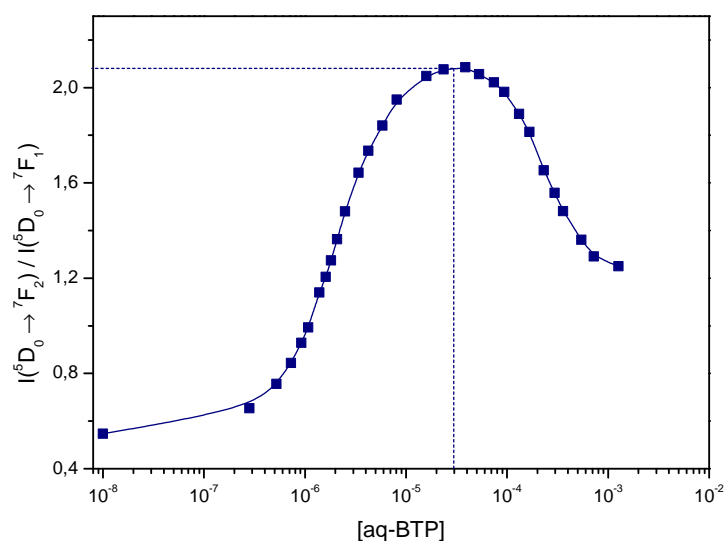
Der Verlauf der Komplexierung von Eu(III) durch aq-BTP in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 wurde anhand der Fluoreszenzbanden des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs verfolgt. Die flächennormierten Eu(III)-Emissionsspektren bei sukzessiv steigender Menge an aq-BTP sind in Abbildung 5.13 zu sehen. In wässriger Lösung bei pH 3.0



**Abb. 5.13:** Normierte Emissionsspektren von Eu(III) mit steigender aq-BTP Konzentration in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 im Wellenlängenbereich von 575 bis 635 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -/ $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang),  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.4 \cdot 10^{-5}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 0 - 1.27 \cdot 10^{-3}$  M.

zeigt das Emissionsspektrum von Eu(III) zwei breite Banden mit Maxima bei 592.3 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) und 615.0 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), deren Feinstruktur nicht aufgelöst ist. Das Intensitätsverhältnis  $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  dieser Fluoreszenzbanden beträgt 0.55. Sowohl Peaklage als auch Peakform und Intensitätsverhältnis stimmen mit den Literaturdaten des Eu(III)-Aquoions überein, das in wässriger Lösung durch neun H<sub>2</sub>O-Liganden koordiniert ist<sup>[53]</sup>.

Bei der Komplexierung mit aq-BTP weisen die Fluoreszenzbanden von Eu(III) im Gegensatz zu Cm(III) nur sehr geringe Verschiebungen auf. Allerdings treten charakteristische Aufspaltungsmuster und Intensitätsänderungen der Banden auf. So spaltet die  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Emissionsbande mit steigender aq-BTP-Konzentration zweifach auf mit Intensitätsmaxima bei 591.0 nm und 596.2 nm, während sich die Fluoreszenzbande des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs unter zunehmender Aufspaltung um 3.4 nm bathochrom verschiebt. Das Intensitätsverhältnis  $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  steigt bis zu einer Ligandenkonzentration von  $3.0 \cdot 10^{-5}$  M auf einen Maximalwert von 2.08 an (siehe Abbildung 5.14). Die weitere Zugabe von aq-BTP führt zu einer Abnahme auf einen Wert von  $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1) = 1.25$  in  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M aq-BTP-Lösung (siehe Abb. 5.14). Aufgrund der spektralen Veränderungen der Eu(III)- $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -

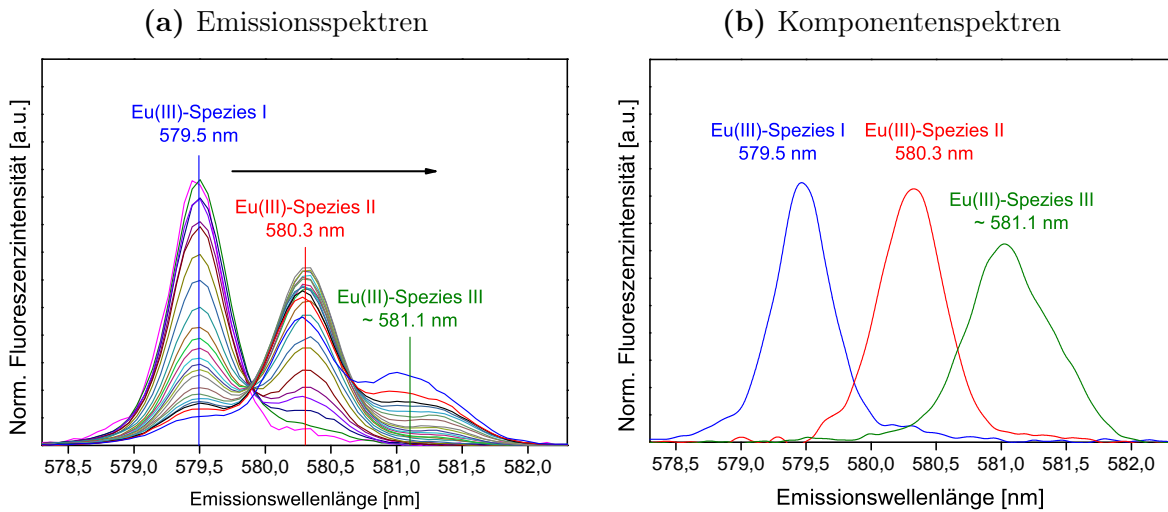


**Abb. 5.14:** Intensitätsverhältnis  $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  von Eu(III) mit steigender aq-BTP-Konzentration in H<sub>2</sub>O (pH 3.0),  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.4 \cdot 10^{-5}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 0 - 1.27 \cdot 10^{-3}$  M.

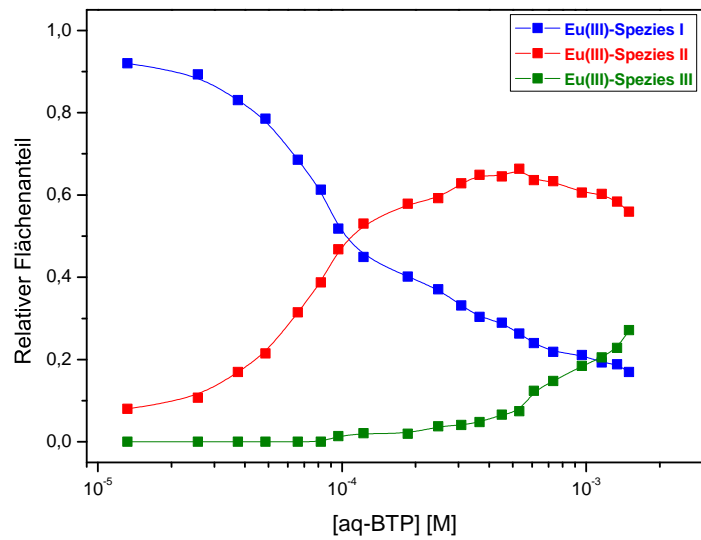
und  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Fluoreszenzbanden mit steigender aq-BTP-Konzentration alleine ist jedoch keine eindeutige Bestimmung der Zahl der vorliegenden Eu(III)-Spezies möglich. Diese kann anhand des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs ermittelt werden, welcher keine weitere Aufspaltung zeigt ( $J=0 \rightarrow J=0$ ) und für jede Spezies in einer einzelnen Fluoreszenzbande resultiert. Aus der Anzahl dieser Emissionsbanden, die für unterschiedliche Eu(III)-Spezies unterschiedliche Verschiebungen aufweisen, lässt sich die Zahl der im System vorliegenden Spezies bestimmen.

In Abbildung 5.15 sind die flächennormierten Eu(III)- $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Emissionsspektren im Wellenlängenbereich von 578.0 bis 582.0 nm bei steigender aq-BTP-Konzentration gezeigt. Im Konzentrationsbereich von 0 bis  $1.5 \cdot 10^{-3}$  M aq-BTP treten drei voneinander gut separierte Emissionsbanden auf, aus welchen die Spektren der Reinkomponenten iterativ entfaltet wurden (Abb. 5.15b). Der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang der  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Spezies bei 578.8 nm<sup>[102]</sup> weist aufgrund der hohen Komplexsymmetrie eine sehr niedrige Fluoreszenzintensität auf und ist deshalb bei der vorliegenden Eu(III)-Konzentration nicht detektierbar. Daher werden die drei Fluoreszenzbanden bei 579.5 nm, 580.3 nm und 581.1 nm den Eu(III)-aq-BTP-Spezies zugeordnet. Die Emissionsbanden zeigen hierbei eine mit steigender aq-BTP-Konzentration zunehmend bathochrome Verschiebung, was auf eine schrittweise Komplexierung schließen lässt. Die mittels Peakentfaltung ermittelten relativen Flächenanteile der verschiedenen Eu(III)-aq-BTP-Spezies als Funktion der Ligandenkonzentration sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Verläufe der Flächenanteile sprechen dafür, dass es sich dabei um die zu Cm(III) analogen Eu(III)-Komplexe mit einem, zwei und drei aq-BTP-Liganden handelt. Damit liegen im Eu(III)-aq-BTP-System ebenfalls vier Spezies inklusive des Eu(III)-Aquoions vor.

Da die  $^7F_0$ -Bande der  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Spezies, welche als Referenz für die Bestimmung von relativen FI-Faktoren verwendet wird, eine sehr niedrige Fluoreszenzintensität



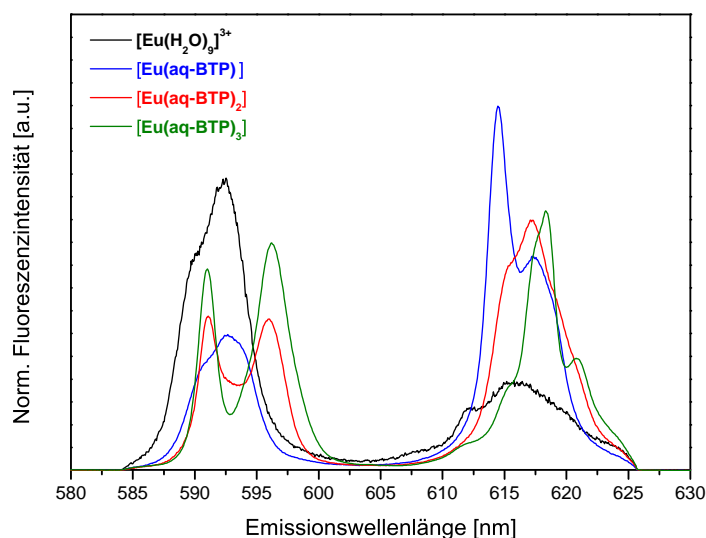
**Abb. 5.15:** Links: Normierte Emissionsspektren von Eu(III) mit steigender aq-BTP Konzentration in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 im Wellenlängenbereich von 578 bis 582 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergang), [Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>ini</sub> = 1.4·10<sup>-5</sup> M, [aq-BTP] = 0 – 1.5·10<sup>-3</sup> M. Rechts: Normierte Emissionsspektren der Eu(III)-Spezies I, II und III.



**Abb. 5.16:** Mittels Peakentfaltung bestimmte relative Flächenanteile der <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Banden der Eu(III)-Spezies I, II und III als Funktion der aq-BTP Konzentration in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

aufweist, können keine FI-Faktoren für die [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe (n = 1 – 3) ermittelt werden. Dadurch können keine Eu(III)-Spezieskonzentrationen aus den <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Emissionsbanden bestimmt werden die für die Ermittlung von thermodynamischen Daten erforderlich sind. Daher wurden die Eu(III)-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>/<sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Banden in Abb. 5.13 mittels der modular aufgebauten Applikation „Iterative Factor Analysis“ (ITFA)<sup>[166]</sup> ausgewertet. Im Rahmen der darin implementierten „Komponentenanalyse“ werden vier unterschiedliche Eu(III)-Spezies postuliert, was mit der experimentell ermittelten Komponentenanzahl aus der Analyse der Eu(III)-<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Banden übereinstimmt.

Mit Hilfe der ITFA-Module „*Varimax-Rotation*“ und „*Iterative Target Testing*“ wurden unter Annahme eines Vier-Komponentensystems die Emissionsspektren der [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe (n = 0 – 3) entwickelt. In Abbildung 5.17 sind diese dargestellt. Eine Verifizierung dieser Komplexspezies durch Steigungsanalysen und Fluoreszenzlebensdauern wird in den Kapiteln 5.2.3 und 5.2.4 beschrieben.



**Abb. 5.17:** Normierte Emissionsspektren der [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexspezies mit n = 0 – 3 in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

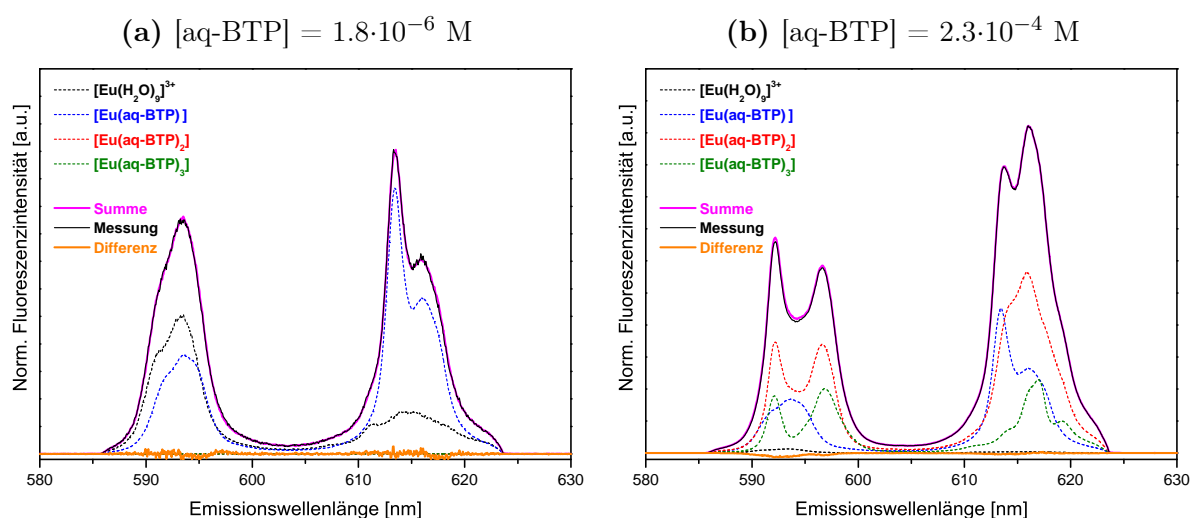
Der [Eu(aq-BTP)]-Komplex weist eine breite <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Bande bei 592.6 nm und eine <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Bande mit einem scharfen Maximum bei 614.5 nm auf. Im Falle der höher komplexierten [Eu(aq-BTP)<sub>2</sub>]-Spezies ist die <sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Emissionsbande zweifach mit Maxima bei 591.0 nm und 596.2 nm aufgespalten während das Maximum der <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Bande bei 617.3 nm lokalisiert ist. Das Emissionsspektrum des [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes ist durch eine deutlich aufgespaltene <sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Bande (591.0 nm bzw. 596.2 nm) und eine <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Bande mit einem Maximum bei 618.4 nm charakterisiert. Der in der Literatur beschriebene [Eu(*n*-Pr-BTP)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-Komplex weist eine vergleichbare bathochrome Verschiebung der <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Bande mit einem Maximum bei 617.4 nm in MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1)<sup>[70]</sup> und bei ca. 617.5 nm in 1-Octanol<sup>[67]</sup> auf.

Das Intensitätsverhältnis I(<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>)/I(<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>) des [Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexes beträgt 0.55 (Literaturwert: 0.5)<sup>[53]</sup> und spiegelt die hohe lokale Symmetrie der Aquospezies wieder. Durch die Koordination mit einem aq-BTP-Molekül wird die Symmetrie aufgehoben, was sich in einem starken Anstieg des Intensitätsverhältnisses auf 2.31 bemerkbar macht. Die darauf folgenden schrittweisen Komplexierungsreaktionen führen dagegen wieder zu einer Abnahme des Intensitätsverhältnisses, was bedeutet, dass die Bildung der [Eu(aq-BTP)<sub>2</sub>]-Spezies (I<sub>7F<sub>2</sub>/7F<sub>1</sub></sub> = 1.7) und insbesondere der [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies (I<sub>7F<sub>2</sub>/7F<sub>1</sub></sub> = 1.03) mit einer Symmetrierhöhung einhergeht. Für den 1:3-Komplex von Eu(III) mit 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridin in Octan-1-ol wurde ein nahezu identischer Wert von 1.06<sup>[65]</sup> berichtet, was zeigt, dass in beiden Fällen vergleichbare lokale Eu(III)-Symmetrien vorliegen. Anhand



von quantenchemischen Berechnungen wurde darüber hinaus gezeigt, dass der  $[\text{Eu}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$ -Komplex mit einer D<sub>3</sub>-Symmetrie beschrieben werden kann<sup>[65]</sup>. Analoge Strukturoptimierungen der 1:3-Eu(III)-aq-BTP-Spezies, welche in Kapitel 10 detailliert erläutert werden, liefern vergleichbare Resultate.

Mit den Spektren der einzelnen Komponenten (Abbildung 5.17) wurden die gemessenen Emissionsspektren mittels Peakentfaltung quantitativ ausgewertet. Zwei Beispiele für eine Peakentfaltung der Emissionsspektren mit den anteiligen Komponenten und dem Differenzspektrum sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Differenz aus der Summe der Einzelkomponenten und dem gemessenen Emissionsspektrum weist keine zusätzliche Bande auf. Dies bestätigt, dass keine weitere Eu(III)-Spezies im System vorliegt.



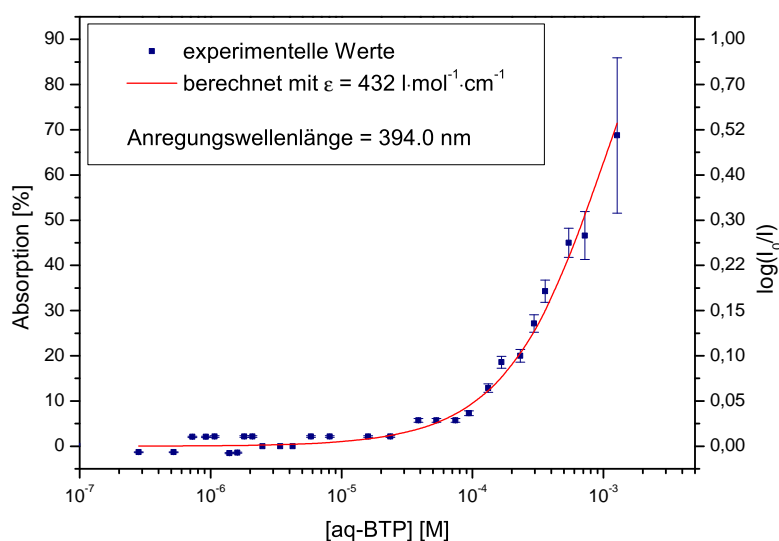
**Abb. 5.18:** Exemplarische Peakentfaltungen der Eu(III)-Emissionsspektren bei aq-BTP-Konzentrationen von  $1.8 \cdot 10^{-6}$  M (links) und  $2.3 \cdot 10^{-4}$  M (rechts) in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0.

### 5.2.2 Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzintensitätsfaktoren

Für eine quantitative Auswertung der spektroskopischen Daten und die Bestimmung von thermodynamischen Konstanten müssen die relativen Flächenanteile der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexspezies ( $n = 0 - 3$ ) in die entsprechenden Spezieskonzentrationen umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgt wie bereits in Kapitel 5.1.2 für das Cm(III) beschrieben unter Berücksichtigung der relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren  $f_i^{\text{rel}}$  für die verschiedenen Eu(III)-aq-BTP-Komplexe.

Um die Intensitäten der gemessenen Emissionsspektren der Eu(III)-Komplexierung mit aq-BTP auf eine einheitliche Anregungsenergie der Laserstrahlung normieren zu können, wurde die Absorption des aq-BTP mit steigender Ligandenkonzentration bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 394.0$  nm untersucht. In Abbildung 5.4 ist die Absorption bzw. der Logarithmus des Intensitätsquotienten aus einfallendem und transmittiertem Laserlicht als Funktion der aq-BTP-Konzentration gezeigt.





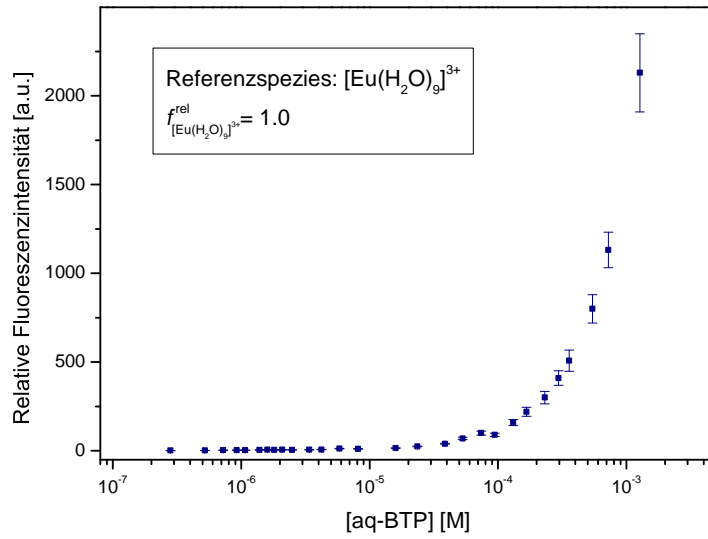
**Abb. 5.19:** Logarithmus des Intensitätsquotienten aus einfallendem und transmittiertem Laserlicht bzw. Absorption bei  $\lambda = 394.0$  nm als Funktion der aq-BTP-Konzentration in H<sub>2</sub>O (pH 3.0), [aq-BTP] = 0.0 –  $1.27 \cdot 10^{-3}$  M. Punkte : experimentelle Werte, Linie berechnet mit  $\epsilon_{394.0 \text{ nm}} = 432 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Ab einer Ligandenkonzentration von  $1.0 \cdot 10^{-4}$  M absorbiert das aq-BTP mehr als 10 % des Anregungslaserstrahls, während in  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M Ligandlösung rund 63 % des Laserstrahls absorbiert werden. Der Verlauf von  $\log(I_0/I)$  als Funktion von [aq-BTP] kann nach der Lambert Beerschen Gleichung mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_{394.0 \text{ nm}} = 432 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  beschrieben werden.

In Abbildung 5.20 ist die Entwicklung der relativen Eu(III)-Fluoreszenzintensität  $I_{\text{Eu(III)}}^{\text{rel}}$  mit fortschreitender Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP dargestellt. Hierfür wurden die Emissionsspektren konzentrations- und energienormiert. Als Intensitätsreferenz wurde der  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Komplex verwendet, dessen relative Intensität zu Beginn der Titration in Abwesenheit des Liganden 1.0 beträgt ( $f_{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}}^{\text{rel}} = 1.0$ ).

Wie bereits bei der Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP beschrieben, führt die Bildung der Eu(III)-aq-BTP-Komplexspezies zu einem starken Anstieg der Eu(III)-Fluoreszenzintensität. So steigt diese bei einer Ligandkonzentration von  $1.0 \cdot 10^{-4}$  M auf das rund 90-fache der Ausgangsintensität von Eu(III) und auf das 2100-fache in  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M aq-BTP-Lösung. Damit ist der Intensitätsanstieg im Vergleich zu Cm(III) deutlich höher, bei welchem in  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M Ligandlösung eine relative Zunahme auf  $I_{\text{Cm(III)}}^{\text{rel}} = 420$  gemessen wurde (siehe auch Abb. 5.5).

Für die Bestimmung der relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Spezies ( $n = 1 - 3$ ) wurde die Entwicklung der relativen Eu(III)-Fluoreszenzintensität nach dem mathematischen Zusammenhang in Gleichung 5.4 mittels linearer Regressionsanalyse angepasst. Hierfür wurden die Flächenanteile der Eu(III)-Komplexspezies und ein FI-Faktor von 1.0 für das Eu(III)-Aquoion berücksichtigt. Die hierbei ermittelten Werte für  $f_i^{\text{rel}}$  sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Der mit den FI-Faktoren aus Tab. 5.4 und den Flächenanteilen der



**Abb. 5.20:** Entwicklung der relativen Fluoreszenzintensität im Verlauf der Eu(III)-Komplexierung mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O (pH 3.0),  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.4 \cdot 10^{-6}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 0 - 1.27 \cdot 10^{-3}$  M.

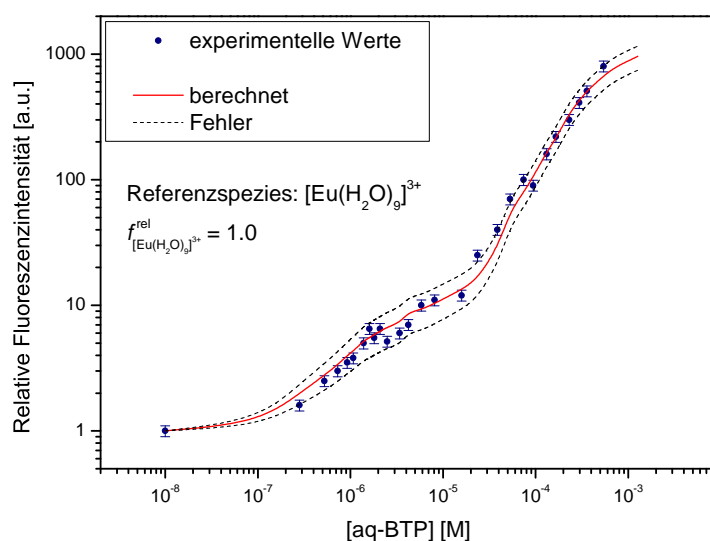
**Tab. 5.4:** Relative Fluoreszenzintensitätsfaktoren  $f_i^{\text{rel}}$  der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexspezies ( $n = 0 - 3$ ) in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

| Komplexspezies i                                    | $f_i^{\text{rel}}$ |
|---|--------------------|
| $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (Referenz) | 1.0                |
| $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})]$                        | 9.0 ± 2.0          |
| $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_2]$                      | 96.5 ± 25.0        |
| $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$                      | 1410.0 ± 300.0     |

entsprechenden  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexen ( $n = 0 - 3$ ) berechnete Verlauf der relativen Eu(III)-Fluoreszenzintensität  $I_{\text{Eu(III)}}^{\text{rel}}$  wird in Abbildung 5.21 mit den experimentell bestimmten Intensitätsdaten verglichen.

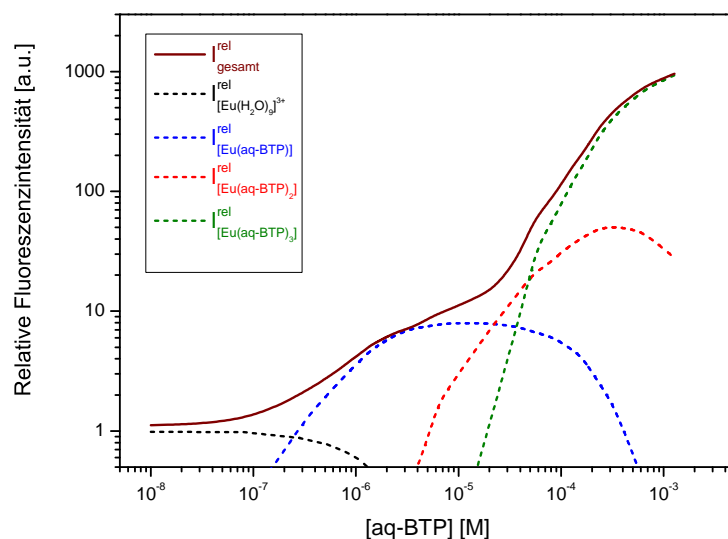
Bis zu einer aq-BTP-Konzentration von  $5.4 \cdot 10^{-4}$  M kann die Entwicklung von  $I_{\text{Eu(III)}}^{\text{rel}}$  mit den oben bestimmten Parametern sehr gut beschrieben werden. Aufgrund der starken Absorption durch das aq-BTP wird der Fehler in der experimentell bestimmten Fluoreszenzintensität bei höheren Ligandkonzentrationen sehr groß, weshalb eine Anpassung von  $I_{\text{Eu(III)}}^{\text{rel}}$  bei  $[\text{aq-BTP}] > 5.4 \cdot 10^{-4}$  M nicht möglich ist. Da der Anteil des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes bei einer Ligandenkonzentration von  $5.4 \cdot 10^{-4}$  M bereits 45 % beträgt, konnte der FI-Faktor dieser Spezies jedoch mit ausreichender Sicherheit bestimmt werden.

Die Beiträge der relativen Intensitäten der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexspezies ( $n = 0 - 3$ ) zur Gesamtfluoreszenzintensität, welche mit den relativen FI-Faktoren aus Tabelle 5.4 und den Flächenanteilen der entsprechenden Eu(III)-aq-BTP-Komplexe berechnet



**Abb. 5.21:** Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten Entwicklung der Fluoreszenzintensität der Eu(III)-Komplexierung mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O (pH 3.0),  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.4 \cdot 10^{-6}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 0 - 1.27 \cdot 10^{-3}$  M.

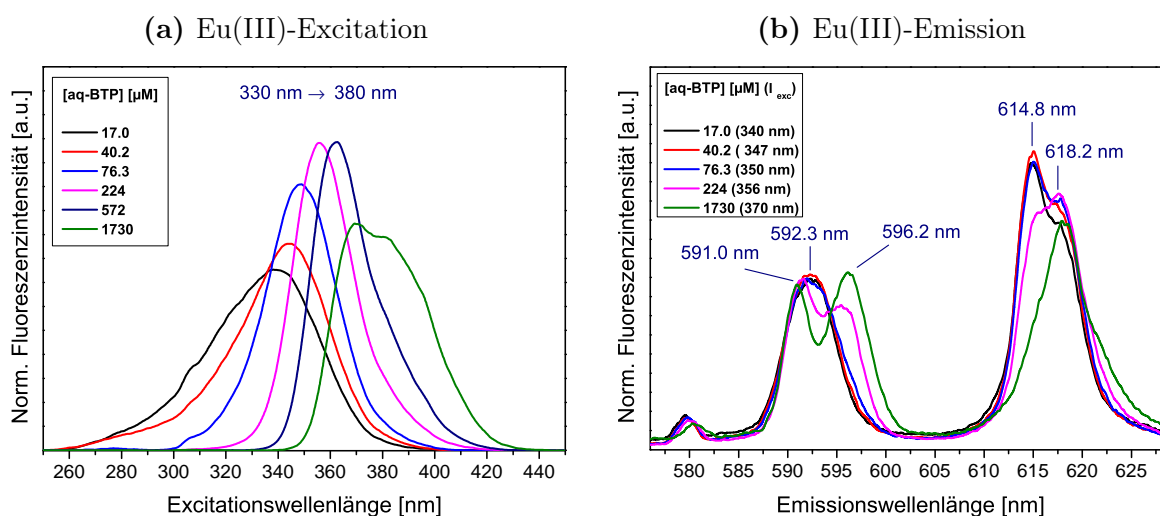
wurden, sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Bei aq-BTP-Konzentrationen von  $8.0 \cdot 10^{-6}$  M bzw.  $6.8 \cdot 10^{-5}$  M weisen der 1:1- bzw. 1:2-Eu(III)-aq-BTP-Komplex die höchste Fluoreszenzintensität von  $I^{\text{rel}} = 7.8$  bzw. 50.2 auf. Ab  $[\text{aq-BTP}] = 9.0 \cdot 10^{-5}$  M dominiert der stark lumineszierende  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex den Verlauf von  $I^{\text{rel}}_{\text{Eu(III)}}$ . Die Ursache des starken Anstiegs der Eu(III)-Fluoreszenzintensität



**Abb. 5.22:** Beiträge der relativen Intensitäten der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) zur relativen Gesamtfluoreszenzintensität  $I^{\text{rel}}_{\text{Eu(III)}}$  in H<sub>2</sub>O (pH 3.0)

mit fortschreitender Komplexierung mit aq-BTP wurde in Analogie zu dem Cm(III)-aq-BTP-System mittels Spektralfluorimetrie untersucht. Hierfür wurden Excitationsspektren von Eu(III) im Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm bei

steigender aq-BTP-Konzentration aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.8a gezeigt. Die Eu(III)-Anregungsbanden verschieben sich mit steigender Ligandkonzentration



**Abb. 5.23:** Excitationsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts) von Eu(III) mit steigender aq-BTP-Konzentration in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.4 \cdot 10^{-5}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 1.7 \cdot 10^{-5} - 1.7 \cdot 10^{-3}$  M.

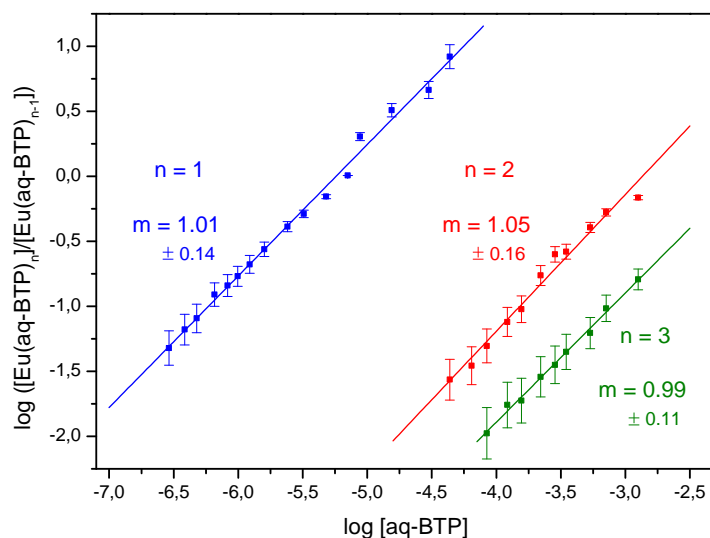
zu höheren Wellenlängen. Wie im Falle von Cm(III) können die charakteristischen 4f-4f-Anregungsbanden des unkomplexierten Eu(III)-Aquoions bei der verwendeten Metallionkonzentration von  $1.4 \cdot 10^{-5}$  M mit dem Spektralfluorimeter nicht detektiert werden. Daher werden die Excitationsbanden in Abb. 5.23a aufgrund der um Größenordnungen höheren Intensitäten und großen Halbwertsbreiten Ligand→Metallion-Charge-Transfer-Übergängen (LMCT) zugeordnet, welche insbesondere beim Eu(III) und Yb(III), da sie niedrigsten CT-Energien ( $\lambda \approx 300$  nm) der dreiwertigen Lanthanidionen aufweisen, häufig beobachtet werden<sup>[79,94]</sup>.

Die Excitation der Eu(III)-Lösungen bei den jeweiligen Wellenlängenmaxima der CT-Banden führt bei allen aq-BTP-Konzentrationen zu den typischen Eu(III)-aq-BTP-Emissionsbanden, welche auch durch direkte Anregung in die 4f-Niveaus bei  $\lambda_{\text{exc}} = 394.0$  nm des komplexierten 4f-Elements erhalten werden (Abb. 5.23b).

Die Existenz dieser intensiven Anregungsbanden sowie ihre bathochrome Verschiebung mit zunehmender Komplexierung korreliert mit dem starken Anstieg der Fluoreszenzintensität von Eu(III) mit fortschreitender Komplexierung in der TRLFS. Dabei verschiebt sich die Anregungsbande zunehmend in Richtung der Anregungswellenlänge des Lasers, was in einer zunehmenden Energieübertragung vom Liganden auf das Metallion und dadurch bedingt in einem starken Intensitätsanstieg resultiert (Antenneneffekt<sup>[79,96,126]</sup>).

### 5.2.3 Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der Eu(III)-aq-BTP-Komplexe in H<sub>2</sub>O

Die Stöchiometrie der spektroskopisch identifizierten Eu(III)-aq-BTP-Komplexspezies wird anhand von Steigungsanalysen bestimmt. Hierfür wird, basierend auf dem schrittweisen Komplexierungsmodell in Gl. 5.5, der Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses  $\frac{[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]}{[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_{n-1}]}$  gegen den Logarithmus der freien aq-BTP-Konzentration aufgetragen (Abbildung 5.24). Die Eu(III)-Spezieskonzentrationen werden aus den mittels Peakentfaltung bestimmten relativen Flächenanteilen der verschiedenen Eu(III)-aq-BTP-Komplexe unter Berücksichtigung der relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren in Tab. 5.4 nach Gl. 5.1 berechnet. Aufgrund des großen FI-Faktors des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes von  $f_{\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3}^{\text{rel}} = 1410$  weist diese Spezies selbst bei sehr hohen aq-BTP-Konzentrationen von größer  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M nur geringe Konzentrationen bzw. Anteile von unter 10 % auf. Da die Spezieskonzentrationen linear mit den Flächenanteilen gemäß Gl. 5.1 verknüpft sind, bleibt die Präzision der spektroskopisch bestimmten Daten jedoch erhalten. Daher ist auch in diesem Fall eine Steigungsanalyse zur Bestimmung der Komplexstöchiometrie zulässig. Die lineare Anpassung der Daten liefert Regressionsgeraden mit Steigungen



**Abb. 5.24:** Doppeltlogarithmische Auftragung des Konzentrationsverhältnisses  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]/[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_{n-1}]$  ( $n = 1 - 3$ ) gegen die freie aq-BTP-Konzentration in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0.

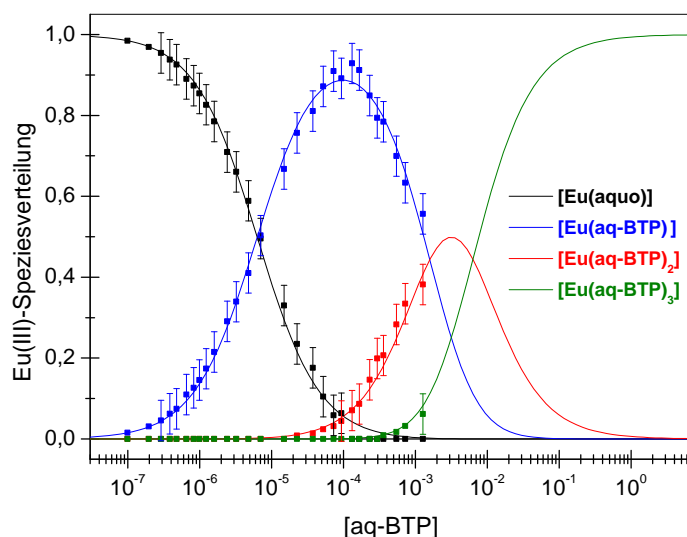
von  $1.01 \pm 0.14$ ,  $1.05 \pm 0.16$  und  $0.99 \pm 0.11$ , was die schrittweise Bildung der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Spezies ( $n = 1 - 3$ ) nach dem in Gleichung 5.5 vorgeschlagenen Komplexierungsmodell bestätigt. Die nach Gleichung 5.6 berechneten konditionellen schrittweisen Komplexstabilitätskonstanten  $\log K_n$  und Bruttostabilitätskonstanten  $\log \beta_n$  der Eu(III)-aq-BTP-Komplexe in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

**Tab. 5.5:** Konditionelle  $\log K_n$  und  $\log \beta_n$ -Werte der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe mit  $n = 1 - 3$  in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

| n | Eu(III)-aq-BTP |                |
|---|----------------|----------------|
|   | $\log K_n$     | $\log \beta_n$ |
| 1 | $5.2 \pm 0.1$  | $5.2 \pm 0.1$  |
| 2 | $2.8 \pm 0.1$  | $8.0 \pm 0.2$  |
| 3 | $2.2 \pm 0.1$  | $10.2 \pm 0.3$ |

Eine Eu(III)-Speziesverteilung, welche mit den Bruttostabilitätskonstanten in Tab. 5.5 berechnet wurde, ist in Abbildung 5.25 den experimentell ermittelten Anteilen der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) gegenübergestellt. Hierbei stimmen die experimentell bestimmten Eu(III)-Speziesanteile (Punkte) mit den berechneten Anteilen (Linien) sehr gut überein.

Ab einer Ligandenkonzentration von  $1.0 \cdot 10^{-7}$  M beginnt die Eu(III)-Komplexierung mit aq-BTP mit der Bildung der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})]$ -Spezies. Dieser Komplex weist seinen maximalen Anteil von 88 % bei  $[\text{aq-BTP}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$  M auf. Die  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_2]$ -Spezies liegt im aq-BTP-Konzentrationsbereich von  $1.0 \cdot 10^{-4}$  M bis  $1.0 \cdot 10^{-1}$  M mit einem maximalen Anteil von 50 % bei  $3.0 \cdot 10^{-4}$  M Ligand vor. Der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex bildet sich ab einer aq-BTP-Konzentration von  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M und dominiert die Eu(III)-Speziesverteilung bei  $[\text{aq-BTP}] > 7.0 \cdot 10^{-3}$  M.

**Abb. 5.25:** Speziesverteilung der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe mit  $n = 0 - 3$  als Funktion von  $[\text{aq-BTP}]$  in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0. Punkte: experimentelle Werte, Linien: berechnet mit  $\log \beta_1 = 5.2$ ,  $\log \beta_2 = 8.0$  und  $\log \beta_3 = 10.2$ .

### 5.2.4 Fluoreszenzlebensdauern der Eu(III)-aq-BTP-Komplexe

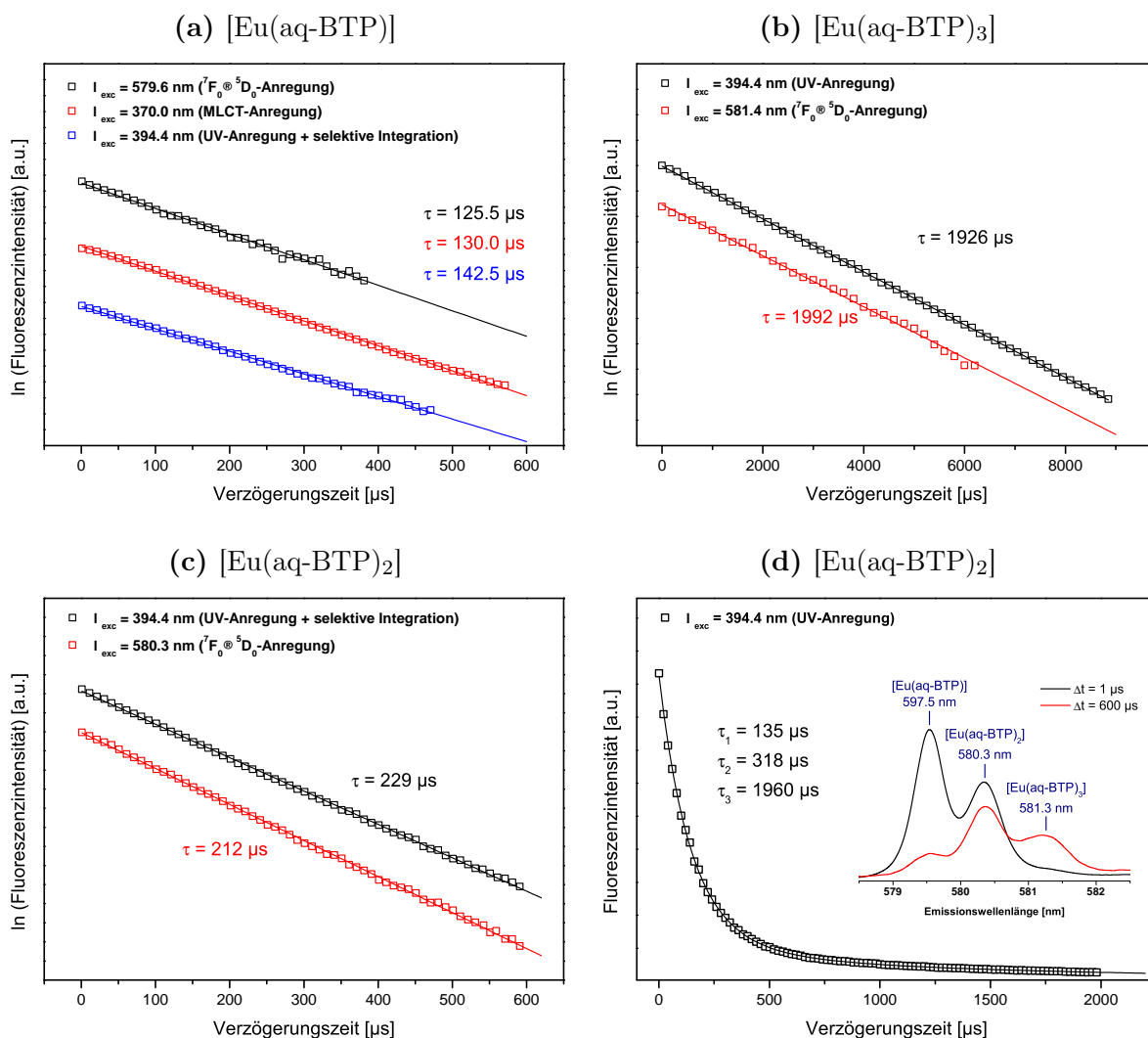
Für die spektroskopisch identifizierten [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexspezies (n = 1 – 3) wurden im Folgenden Fluoreszenzlebensdauern bestimmt. Hierbei liegen die Eu(III)-Komplexe mit einem und zwei aq-BTP-Liganden zu keinem Zeitpunkt als alleinige Spezies vor, was bereits im Falle von Cm(III) diskutiert wurde. Daher wurden neben multi-exponentiellen Regressionsanalysen drei weitere Strategien eingesetzt, um die Lebensdauern der 1:1- und 1:2-Eu(III)aq-BTP-Komplexe selektiv in den untersuchten Speziesmischungen auf Basis von monoexponentiellen Zeitgesetzen zu bestimmen. Folgende Verfahren wurden angewandt:

- Direkte Anregung des emittierenden Niveaus der einzelnen [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Spezies (n = 1 – 3) bei der spezifischen <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-Anregungswellenlänge  
 → Ausblenden aller anderen anwesenden Eu(III)-Spezies
- Semidirekte Anregung der [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe mit n = 1 – 3 über den Charge-Transfer-Übergang (MLCT)  
 → Ausblenden der Eu(III)-Aquospezies, die keine MLCT-Bande aufweist
- UV-Anregung aller Eu(III)-Spezies bei 394.0 nm und selektive Integration der <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Emissionsbande der jeweiligen Eu(III)-Spezies

In Abbildung 5.26a sind drei Fluoreszenzabklingprofile des [Eu(aq-BTP)]-Komplexes exemplarisch für die drei Verfahren dargestellt. Insgesamt wurden Lebensdauern im Bereich von  $\tau = 125.5 - 146.5 \mu\text{s}$  ermittelt. Auf analoge Weise wurde die Lebensdauer der 1:2-Spezies von Eu(III) mittels Direktanregung (Abb. 5.26c,  $\tau = 212.0 \mu\text{s}$ ) bzw. selektiver Integration (Abb. 5.26c,  $\tau = 228 \mu\text{s}$ ) bestimmt.

Im Falle der UV-Anregung muss bei Auswertung aller <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Banden durch multi-exponentielle Anpassung die stark lumineszierende und langlebige [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies, welche mit steigender Delayzeit im Emissionsspektrum eine zunehmende Rolle spielt (siehe Abb. 5.26d), berücksichtigt werden. Eine Anpassung unter Annahme eines triexponentiellen Zeitgesetzes bei Fixierung der Lebensdauern der 1:1- und 1:3-Eu(III)-aq-BTP-Spezies in Abbildung 5.26d liefert einen Wert für  $\tau$  von  $316.0 \mu\text{s}$ , welcher mit den selektiv bestimmten Lebensdauern bei Berücksichtigung des Fehlers der triexponentiellen Regression durchaus vergleichbar ist.

Die zeitliche Abnahme der Fluoreszenzemission des bei hohen Ligandenkonzentrationen dominierenden [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes in Abbildung 5.26b folgt einem monoexponentiellen Zeitgesetz mit  $\tau = 1926.0 \mu\text{s}$ , was durch die mittels Direktanregung bestimmte Lebensdauer von  $1992.0 \mu\text{s}$  bestätigt wird. Eine Zusammenfassung der Fluoreszenzlebensdauern und  $k_{\text{obs}}$ -Werte der [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe (n = 1 – 3) sowie die nach Gleichung 2.19 berechnete Anzahl an H<sub>2</sub>O-Liganden in der ersten Koordinationssphäre findet sich in Tabelle 5.6. Die Lebensdauern der [Eu(aq-BTP)]- und [Eu(aq-BTP)<sub>2</sub>]-Spezies, welche nie als alleinige Spezies vorliegen, weisen aufgrund der größeren Unsicherheit bei der Bestimmung von  $\tau$  einen verhältnismäßig größeren Fehler auf. Die berechneten Zahlen an Wasserliganden in der ersten Koordinationssphäre der



**Abb. 5.26:** Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission der Eu(III)-aq-BTP-Komplexe in H<sub>2</sub>O (pH 3.0), [Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] = 1.8 · 10<sup>-5</sup> M. Oben links: [aq-BTP] = 4.5 · 10<sup>-6</sup> – 1.5 · 10<sup>-4</sup> M; oben rechts: [aq-BTP] = 1.5 · 10<sup>-4</sup> – 1.0 · 10<sup>-2</sup> M; unten links: [aq-BTP] = 1.5 · 10<sup>-4</sup> M; unten rechts: [aq-BTP] = 1.5 · 10<sup>-4</sup>.

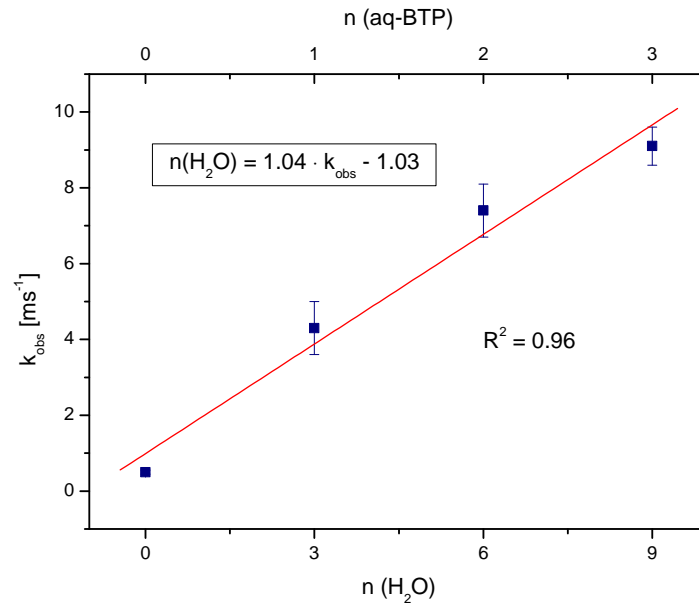
Eu(III)-aq-BTP-Komplexe stimmen unter Berücksichtigung des Fehlers der empirischen Horrocks-Formel (Gl. 2.19) und der experimentellen Unsicherheit bei der Bestimmung von  $\tau$  überein, wobei die größte Abweichung beim 1:1- und 1:2-Komplex auftritt. Im Gegensatz zu Cm(III) erfolgt kein oder nur vernachlässigbar geringes Quenchen durch das aq-BTP-Molekül, weshalb die Zunahme der Lebensdauer von der [Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup>- hin zur [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies in erster Linie auf die abnehmenden Zahl an quencheden H<sub>2</sub>O-Liganden beruht. Dies bestätigt die postulierte Komplexstöchiometrie der [Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>9-3n</sub>(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Spezies (n = 0 – 3).

In Abbildung 5.27 sind die experimentell ermittelten Fluoreszenzzerfallskonstanten  $k_{\text{obs}}$  gegen die Anzahl an inner-sphärisch gebundenen Wasserliganden aufgetragen, wobei sich ein linearer Zusammenhang ergibt.



**Tab. 5.6:** Spektroskopische Daten des angeregten Eu(III)-<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-Zustands und nach Gl. 2.19 berechnete Anzahl an H<sub>2</sub>O-Liganden in der ersten Koordinationssphäre der [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe (n = 0 – 3) in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

| Komplexspezies                                     | $\tau$ [ $\mu$ s]                | $k_{obs}$ [ $ms^{-1}$ ] | n (H <sub>2</sub> O) |             |          |
|--|----------------------------------|-------------------------|----------------------|-------------|----------|
|  |                                  |                         | berechnet            | tatsächlich | $\Delta$ |
| [Eu(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup> | 110.0 ± 5.0 <sup>[167,168]</sup> | 9.1 ± 0.4               | 9.1 ± 0.4            | 9.0         | 0.1      |
| [Eu(aq-BTP)]                                       | 135.2 ± 12.7                     | 7.4 ± 0.7               | 7.3 ± 0.6            | 6.0         | 1.3      |
| [Eu(aq-BTP) <sub>2</sub> ]                         | 256.3 ± 46.5                     | 3.9 ± 0.7               | 3.6 ± 0.7            | 3.0         | 0.6      |
| [Eu(aq-BTP) <sub>3</sub> ]                         | 1960.0 ± 115.0                   | 0.5 ± 0.03              | 0 ± 0.03             | 0           | 0        |



**Abb. 5.27:** Korrelation der Fluoreszenzzerfallskonstanten  $k_{obs}$  mit der Anzahl an H<sub>2</sub>O-Liganden in der ersten Koordinationssphäre der [Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>9-3n</sub>(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

Lineare Regression der  $k_{obs}$ -Werte ergibt folgende Korrelation:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1.04 \cdot k_{obs} - 1.03 \quad (5.10)$$

Der Vergleich dieser mit der von Horrocks et al. bestimmten Korrelation in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O (Gl. 2.19<sup>[123]</sup>) zeigt, dass beide Funktionen annähernd gleiche Steigungen von 1.04 und 1.07 aufweisen, während die Differenz der Ordinatenabschnitte (1.03 und 0.62) im Rahmen des Fehlers liegt. Dieser Befund verdeutlicht, dass im Falle von Eu(III) kein zusätzliches Quenchen über den organischen aq-BTP-Liganden erfolgt.

### 5.2.5 Strukturelle Korrelation auf Basis der ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Übergänge und nephelauxetische Parameter

Im Falle von Eu(III) existiert neben der Korrelation der  $k_{\text{obs}}$ -Werte mit der Zahl an H<sub>2</sub>O-Liganden in der inneren Koordinationssphäre ein alternativer Weg um Komplexstöchiometrien zu bestimmen. Dieser beruht auf der Verschiebung des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs zu niedrigeren Energien aufgrund der Komplexierung mit Liganden<sup>[97,169,170]</sup>. In Arbeiten von Choppin et al. wurden 40 organische Eu(III)-Komplexe hinsichtlich ihrer Verschiebung untersucht und die folgende empirische Gleichung abgeleitet<sup>[102]</sup>:

$$\text{CN}_L = 0.237 \cdot \Delta\tilde{\nu} + 0.268, \quad \Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}([\text{Eu}(\text{solv.})]) - \tilde{\nu}([\text{Eu}(\text{kompl.})]) \quad (5.11)$$

( $\text{CN}_L$  = Anzahl an O-Donoratomen koordinierter Liganden,  $\tilde{\nu}$  = Wellenzahl)

Die Zahl der koordinierten Donoratome der Liganden ( $\text{CN}_L$ ) wird aus der Differenz der Wellenzahlen des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs der solvatisierten und komplexierten Eu(III)-Spezies berechnet, wobei bei bekannter Zähigkeit der Liganden deren Anzahl ermittelt werden kann. Während diese Korrelation gute Werte für mono- und multidentate O-Donorliganden liefert<sup>[102]</sup>, lässt sich diese nicht auf die in dieser Arbeit untersuchten N-Donor-Liganden anwenden, da die Koordinationszahlen dieser Gleichung bei N-heteroaromatischen Donorliganden stark überschätzt werden. So berechnet sich für die neunfach koordinierte  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies ein Wert für  $\text{CN}_L$  von 17.3. Daher wurde eine neue Korrelation für heteroaromatischen N-Donoren auf Basis der spektroskopischen Daten des Eu(III)-aq-BTP-Systems entwickelt.

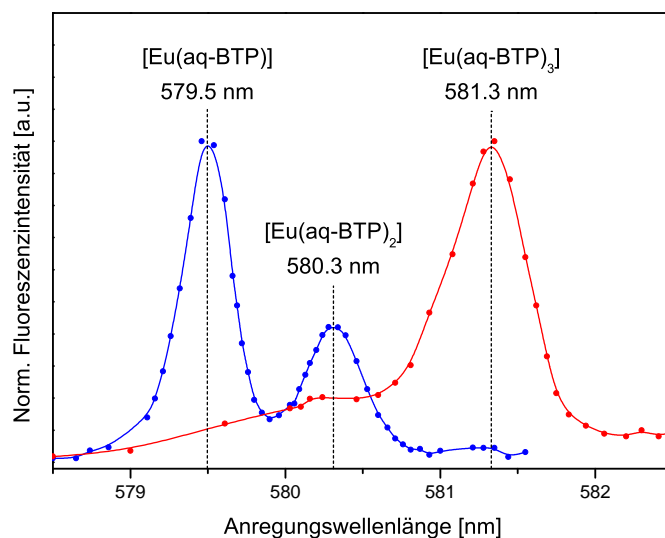
Hierfür wurde die Lage der Banden des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs in Wellenzahlen der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Spezies aus den Excitationsspektren bei unterschiedlichen aq-BTP-Konzentrationen bestimmt. In Abbildung 5.28 sind die Eu(III)-Anregungsspektren im Wellenlängenbereich von 578.5 – 582.5 nm bei aq-BTP-Konzentrationen von  $1.5 \cdot 10^{-4}$  M und  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M dargestellt.

In den Excitationsspektren sind drei scharfe Anregungsbanden bei 579.5, 580.3 und 581.3 nm zu erkennen, welche den bereits identifizierten  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexspezies mit  $n = 1 - 3$  zugeordnet werden. Im Vergleich zu der Eu(III)-Aquospezies, deren  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang bei  $\tilde{\nu} = 17.276 \text{ cm}^{-1}$  (578.8 nm<sup>[102]</sup>) liegt, weisen alle Eu(III)-aq-BTP-Spezies eine mit steigender Ligandenanzahl zunehmende Rotverschiebung auf, welche durch den nephelauxetischen Effekt verursacht wird<sup>[95,98,102,171]</sup>. Die Differenz  $\Delta\tilde{\nu}$  in Wellenzahlen der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergänge dieser Komplexe ist in Abbildung 5.29 gegen die Anzahl an N-Donoratomen der koordinierten aq-BTP-Liganden aufgetragen.

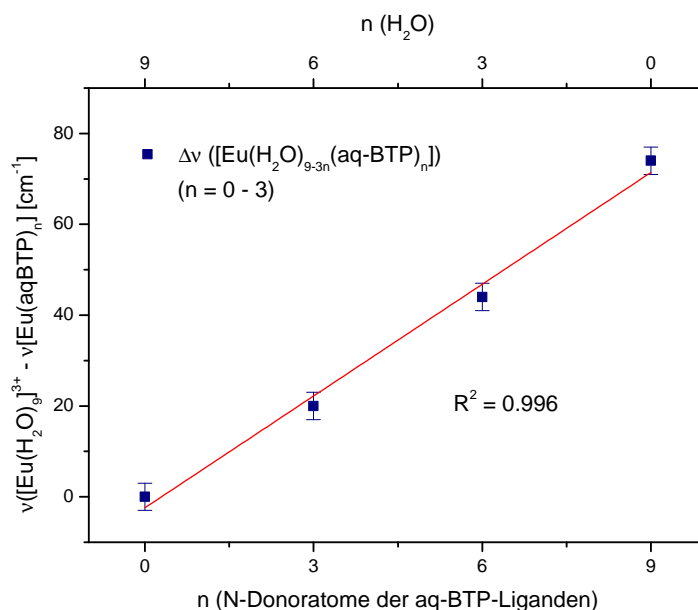
Lineare Regression und mathematisches Umformen führt zu der empirischen Korrelation in Gleichung 5.12.

$$\text{CN}_L = 0.122 \cdot \Delta\nu + 0.293 \quad (5.12)$$

Die nach dieser Gleichung berechnete Anzahl an koordinierten Stickstoffatomen verschiedener N-heteroaromatischer-Eu(III)-Komplexen sind in Tabelle 5.7 den tatsächlichen Werten gegenübergestellt.



**Abb. 5.28:**  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Excitationsspektren der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 1 - 3$ ) in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3] = 1.8 \cdot 10^{-5}$  M. Blau:  $[\text{aq-BTP}] = 1.5 \cdot 10^{-4}$  M, pH 3.0; rot:  $[\text{aq-BTP}] = 2.5 \cdot 10^{-3}$  M, pH 1.0.



**Abb. 5.29:** Korrelation der Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}$  in Wellenzahlen der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergänge der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) mit der Anzahl an N-Donoratomen der koordinierten aq-BTP-Liganden.

Neben den zur Kalibration eingesetzten  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Spezies ( $n = 0 - 3$ ) wurden fünf weitere Eu(III)-Komplexe mit  $n$ -Pr-BTP, CyMe<sub>4</sub>-BTBP, C5-BTBP und *t*-Bu-C2-BTBP verwendet<sup>[172]</sup>. Hierbei zeigt sich, dass die Anzahl an koordinierten Stickstoffatomen nach Gl. 5.12 mit einem Fehler von  $\Delta\text{CN}_L = 0.3$  bestimmt werden kann.

Für N-heterocyclische Liganden wie das BTP oder BTBP wurde überprüft, ob ein Unterschied in den nephelauxetischen Parametern der Stickstoffdonoratome der Pyridin-

**Tab. 5.7:** Lage der <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Banden, deren Verschiebung Δ $\tilde{\nu}$  und experimentelle bzw. berechnete Zahl an N-Donoratomen verschiedener N-heteroaromatischer Eu(III)-Komplexe.

| Eu(III)-Spezies  | $\tilde{\nu}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0)$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\Delta\tilde{\nu}$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | CN <sub>L</sub> |       | $\Delta$ | Ref.  |
|--|---|--|-----------------|-------|----------|-------|
|  |   |  | ber.            | tats. |          |       |
| [Eu(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup>         | 17276.0   | 0  | 0.3             | 0     | 0.3      | d.A.  |
| [Eu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (aq-BTP)]               | 17256.3   | 19.7                                       | 2.7             | 3.0   | 0.3      | d.A.  |
| [Eu(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (aq-BTP) <sub>2</sub> ] | 17231.9   | 44.1                                       | 5.7             | 6.0   | 0.3      | d.A.  |
| [Eu(aq-BTP) <sub>3</sub> ]                                 | 17202.2   | 73.8                                       | 9.3             | 9.0   | 0.3      | d.A.  |
| [Eu( <i>n</i> -Pr-BTP) <sub>2</sub> ] <sup>a</sup>         | 17226.6   | 49.4                                       | 6.3             | 6.0   | 0.3      | d.A.  |
| [Eu( <i>n</i> -Pr-BTP) <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>         | 17205.8   | 70.2                                       | 8.9             | 9.0   | 0.1      | d.A.  |
| [Eu(CyMe <sub>4</sub> -BTBP) <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>   | 17205.8   | 65.2                                       | 8.2             | 8.0   | 0.2      | [172] |
| [Eu(C5-BTBP) <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>                   | 17205.8   | 65.2                                       | 8.2             | 8.0   | 0.2      | [172] |
| [Eu( <i>t</i> -Bu-C2-BTBP) <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>     | 17205.8   | 65.2                                       | 8.2             | 8.0   | 0.2      | [172] |

<sup>a</sup> in H<sub>2</sub>O:i-PrOH (1:1); <sup>b</sup> in 1-Octanol;  $\tilde{\nu}([\text{Eu}(\text{solv.})]) = 17271.2 \text{ cm}^{-1}$

bzw. Triazineinheit existiert. Ein solcher könnte Rückschlüsse auf einen unterschiedlichen kovalenten Anteil in der jeweiligen Eu(III)-N-Bindung liefern. In Tabelle 5.8 ist die chemische Zusammensetzung der ersten Eu(III)-Koordinationsphäre sowie die Lage der <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Bande in Wellenzahlen verschiedener Eu(III)-Komplexe mit heterocyclischen N-Donorliganden zusammengefasst.

Die nephelauxetischen Parameter der Pyridin- und Triazin-N-Donoratome sowie der Sauerstoff des H<sub>2</sub>O bzw. Octanols (OctOH) wurden durch lineare Regression entsprechend des mathematischen Zusammenhangs in Gleichung 2.16 unter Berücksichtigung der strukturellen und spektroskopischen Daten in Tab. 5.8 iterativ ermittelt. In Tabelle 5.9 sind die hieraus resultierten nephelauxetischen Parameter zusammengestellt.

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die  $\delta_i$ -Parameter des Sauerstoffdonoratoms des Wassers und des Pyridinstickstoffatoms mit den Literaturwerten im Rahmen des Fehlerbereichs übereinstimmen. Gegenüber dem Wert von  $-15.90 \pm 0.80 \text{ cm}^{-1}$  für den Pyridinstickstoff ist der Wert von  $-20.60 \pm 0.65 \text{ cm}^{-1}$  für das Stickstoffdonoratom des Triazinrestes signifikant negativer, was auf einen größeren nephelauxetischen Effekt durch die N<sub>Tz</sub>- im Vergleich zu den N<sub>Pyr</sub>-Atomen schließen lässt. Dieser Sachverhalt deutet auf einen größeren kovalenten Anteil in der Eu(III)-N-Triazin-Bindung gegenüber der Eu(III)-N-Pyridin-Bindung hin.

Die Gegenüberstellung der spektroskopisch ermittelten Lage der <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Banden der verschiedenen Eu(III)-Komplexe und der nach Gl. 2.16 mit den Parametern in Tab. 5.9 berechneten Lage zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Tab. 5.8).

**Tab. 5.8:** Chemische Zusammensetzung der ersten Koordinationssphäre verschiedener Eu(III)-Solvensspezies und N-heterocyclischer Eu(III)-Komplexe sowie experimentell ermittelte und nach Gl. 2.16 und den nephelauxetischen Parameter aus Tab. 5.9 berechnete Lage der entsprechenden  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Banden in Wellenzahlen

| Spezies  | n(Donoratome)    |       |                  |                 | $\tilde{\nu}(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] |         |          |
|--|------------------|-------|------------------|-----------------|---|---------|----------|
|  | H <sub>2</sub> O | OctOH | N <sub>Pyr</sub> | N <sub>Tz</sub> | exp.  | ber.    | $\Delta$ |
| freies Eu(III) <sup>a</sup> (Gasphase)                   | 0                | 0     | 0                | 0               | -   | 17374.0 | -        |
| [Eu(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup>       | 9                | 0     | 0                | 0               | 17276.0   | 17278.7 | 2.7      |
| [Eu(solv.)] <sup>b</sup>                                 | 0                | 9     | 0                | 0               | 17271.2   | 17274.3 | 3.1      |
| [Eu(terpy) <sub>3</sub> ] <sup>c</sup>                   | 0                | 0     | 9                | 0               | 17232.5   | 17230.3 | -2.2     |
| [Eu(aq-BTP)]   | 6                | 0     | 1                | 2               | 17256.3   | 17253.3 | -3.0     |
| [Eu(aq-BTP) <sub>2</sub> ]                               | 3                | 0     | 2                | 4               | 17231.9   | 17228.0 | -3.9     |
| [Eu(aq-BTP) <sub>3</sub> ]                               | 0                | 0     | 3                | 6               | 17202.2   | 17202.6 | 0.4      |
| [Eu(CyMe <sub>4</sub> -BTBP)] <sup>b</sup>               | 0                | 5     | 2                | 2               | 17253.3   | 17245.5 | -7.8     |
| [Eu(CyMe <sub>4</sub> -BTBP) <sub>2</sub> ] <sup>b</sup> | 0                | 1     | 4                | 4               | 17205.8   | 17216.7 | 10.9     |
| [Eu( <i>n</i> -Pr-BTP) <sub>2</sub> ] <sup>d</sup>       | 3                | 0     | 2                | 4               | 17226.6   | 17227.9 | 1.3      |
| [Eu( <i>n</i> -Pr-BTP) <sub>3</sub> ] <sup>d</sup>       | 0                | 0     | 3                | 6               | 17205.8   | 17202.6 | -3.3     |

<sup>a</sup>Daten aus Ref. [103] ; <sup>b</sup>in 1-Octanol, Daten aus Ref. [172] ; <sup>c</sup> in *i*-PrOH; <sup>d</sup>in H<sub>2</sub>O:*i*-PrOH (1:1)

**Tab. 5.9:** Nephelauxetische Parameter der Donorsauerstoffatome des H<sub>2</sub>O bzw. 1-Octanols (OctOH) sowie der Pyridin- und Triazin-N-Donoratome

| Donoratom        | Nephelauxetischer Parameter       | Literaturwert                      | Referenz |
|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------|
| H <sub>2</sub> O | $-10.59 \pm 0.59 \text{ cm}^{-1}$ | $-(10.34 - 10.40) \text{ cm}^{-1}$ | [97,98]  |
| OctOH            | $-11.08 \pm 0.56 \text{ cm}^{-1}$ | -                                  | -        |
| N (Pyridin)      | $-15.90 \pm 0.80 \text{ cm}^{-1}$ | $-16.67 \text{ cm}^{-1}$           | [97]     |
| N (Triazin)      | $-20.60 \pm 0.65 \text{ cm}^{-1}$ | -                                  | -        |

### 5.3 Diskussion der Stabilitätskonstanten der M(III)-aq-BTP-Komplexe in H<sub>2</sub>O

Die Bruttostabilitätskonstanten  $\log\beta_n$  der [M(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe von Cm(III) und Eu(III) ( $n = 0 - 3$ ) in H<sub>2</sub>O (pH 3.0) sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst. Hierbei sind die  $\log\beta_3$ -Werte der 1:3-M(III)-aq-BTP-Spezies von besonderem Interesse, da sie die für den Extraktionsprozess relevanten Spezies darstellen<sup>[22]</sup>.

Die Stabilitätskonstante des [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes ( $\log\beta_3 = 12.2$ ) weist einen um zwei Größenordnungen höheren Wert als der entsprechende [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplex ( $\log\beta_3 = 10.2$ ) auf. Dies verdeutlicht die bevorzugt Koordination von trivalenten

Actiniden gegenüber Lanthaniden, welche bereits für hydrophobe BTP-Liganden nachgewiesen wurde<sup>[70]</sup>.

**Tab. 5.10:** Zusammenfassung der Bruttostabilitätskonstanten  $\log\beta_n$  sowie der aus  $\Delta\log\beta_n$  berechneten Trennfaktoren der  $[M(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) ( $n = 0 - 3$ ) in H<sub>2</sub>O (pH 3.0) und Vergleich mit dem mittels Extraktion bestimmten Trennfaktor  $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}}^{[7]}$

| n | $\log\beta_n$ |         |          | $SF$  |                    |
|---|---------------|---------|----------|-------|--------------------|
|   | Cm(III)       | Eu(III) | $\Delta$ | theo. | exp.               |
| 1 | 5.4           | 5.2     | 0.2      | 1.6   | -                  |
| 2 | 9.3           | 8.0     | 1.3      | 20    | -                  |
| 3 | 12.2          | 10.2    | 2.0      | 100   | 150 <sup>[7]</sup> |

Aus der Differenz der  $\log\beta_n$ -Werte bzw. dem Quotienten der Gleichgewichtskonstanten  $K_n$  kann nach Gleichung 5.13 ein theoretischer Trennfaktor  $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}^{\text{theo}}$  abgeleitet werden.

$$SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}^{\text{theo}} = \frac{K_n(\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n)}{K_n(\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n)} = 10^{\log\beta_n(\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n) - \log\beta_n(\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n)} \quad (5.13)$$

Die hiernach berechneten Trennfaktoren für die verschiedenen M(III)-aq-BTP-Komplexe sind in Tabelle 5.10 dem mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmten Trennfaktor für Am(III)/Eu(III)<sup>[7]</sup> gegenübergestellt. Der Vergleich der Daten zeigt, dass der berechnete Trennfaktoren für Cm(III) und Eu(III) ( $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}} = 100$ ) in Übereinstimmung mit dem mittels Extraktion bestimmten Trennfaktor  $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} = 150$  steht. Dies belegt, dass die Selektivität des aq-BTP-Moleküls gegenüber den trivalenten Actiniden auf die unterschiedliche thermodynamische Stabilität der entsprechenden 1:3-An(III)/Ln(III)-Komplexe zurückgeführt werden kann.

Die Differenz zwischen den entsprechenden 1:1- und 1:2-Spezies ist mit  $\Delta\log\beta_n$  von 0.2 ( $n = 1$ ) und 1.3 ( $n = 2$ ) hingegen deutlich niedriger und korreliert mit der Anzahl gebundener aq-BTP-Liganden. So steigt  $\Delta\log\beta_n$  und somit der errechnete Trennfaktor von der  $[M(\text{aq-BTP})]$ - über die  $[M(\text{aq-BTP})_2]$ - hin zur  $[M(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexspezies sukzessiv an. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde auch für die strukturell verwandten N-heterocyclischen Liganden 6-(5,6-Dipentyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (hemi-BTP) und 2,6-bis-(5-(2,2-Dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (C5-BPP) beobachtet<sup>[173,174]</sup>.

C5-BPP bildet 1:3-Komplexe mit Cm(III) und Eu(III) und weist eine hohe Selektivität mit einem Trennfaktor von  $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} \approx 100$  auf<sup>[175]</sup>. Im Vergleich dazu ist hemi-BTP weitaus weniger selektiv ( $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} \approx 30$ ), wobei die extrahierten Metallionspezies nur durch zwei hemi-BTP-Moleküle koordiniert sind<sup>[174]</sup>. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine ausreichend hohe Selektivität nur dann erzielt wird, wenn eine vollständige Koordination der f-Elementionen durch N-Donor-Liganden erfolgt.

Der Vergleich der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) durch aq-BTP in H<sub>2</sub>O

(pH 3.0) mit der des lipophilen *n*-Pr-BTP in MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1) liefert weitere wichtige Informationen. Hierbei liegen die mittels TRLFS bestimmten  $\log\beta_3$ -Werte der 1:3-Komplexe mit *n*-Pr-BTP ( $\log\beta_3 = 14.4$  für Cm(III) und  $\log\beta_3 = 11.9$  für Eu(III))<sup>[70]</sup> ca. zwei Größenordnungen über denen der analogen 1:3-Cm(III)-/Eu(III)-Komplexe mit aq-BTP<sup>[176]</sup>. Dieser Befund kann anhand der Solvatation der f-Elementionen in den verschiedenen Lösungsmitteln erläutert werden. Im Vergleich zu Methanol koordinieren Wasserliganden wesentlich stärker an die harten 4f- und 5f-Elementionen<sup>[78]</sup>. Damit stellt H<sub>2</sub>O gegenüber MeOH den stärkeren Konkurrenzliganden zum aq-BTP-Molekül dar, was zu niedrigeren Stabilitätskonstanten im wässrigen Medium führt. Der Unterschied zwischen den  $\log\beta_3$ -Werten der 1:3-Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe mit aq-BTP bzw. *n*-Pr-BTP bleibt dennoch erhalten. Dies bedeutet, dass die Selektivität des BTP durch die Hydrophilisierung in Form der Phenylsulfonierung nicht beeinflusst wird, was eine wichtige Information im Hinblick auf einen möglichen Einsatz als selektives Extraktionsmittel im i-SANEX-Prozess darstellt.

## 5.4 Bestimmung der thermodynamischen Daten der Komplexierungsreaktionen

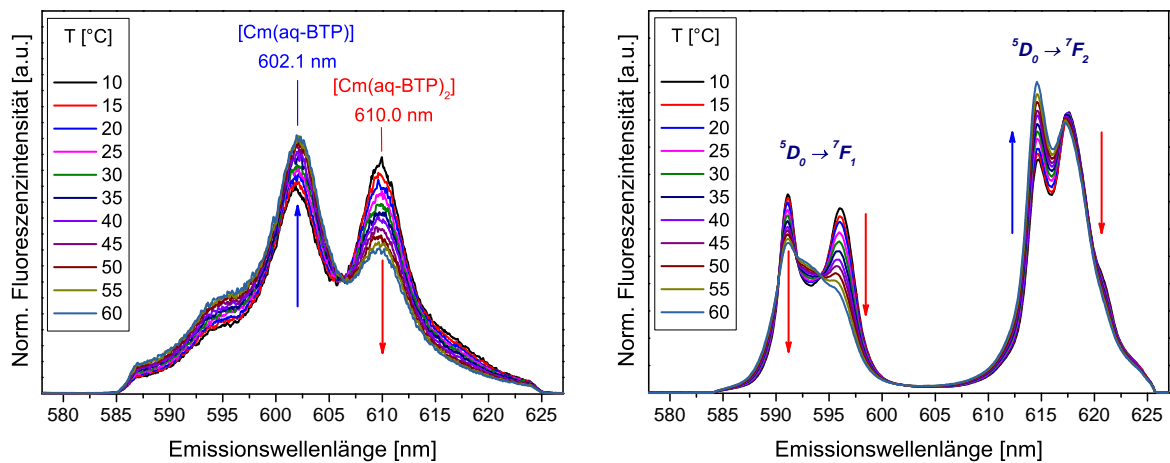
Für die Bestimmung der Enthalpie- und Entropieänderung  $\Delta_r H$  und  $\Delta_r S$  der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP wurden die konditionellen Stabilitätskonstanten  $\log K_n$  ( $n = 1 - 3$ ) im Temperaturbereich von  $T = 10$  °C bis  $60$  °C ermittelt. Da drei verschiedene M(III)-aq-BTP-Spezies in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration gebildet werden, wurden die Werte für  $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$  und  $\Delta_r G$  für jeden Komplexierungsschritt bestimmt. Die aq-BTP-Konzentration wurde hierfür so eingestellt, dass möglichst hohe Anteile der beiden Spezies des jeweiligen Komplexierungsgleichgewichts  $[M(\text{aq-BTP})_n]/[M(\text{aq-BTP})_{n-1}]$  ( $n = 1 - 3$ ) vorlagen.

In Abbildung 5.30 sind die flächennormierten Emissionsspektren von Cm(III) und Eu(III) im Temperaturbereich von  $T = 10 - 60$  °C bei aq-BTP-Konzentrationen von  $1.8 \cdot 10^{-5}$  M (Cm(III)) und  $2.7 \cdot 10^{-4}$  M (Eu(III)) in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 dargestellt. Für die Peakentfaltung wurden die Spektren der einzelnen Komponenten bei  $T = 25$  °C (siehe Abb. 5.2 und 5.17) verwendet. Dieser Ansatz ist legitim, da erst bei deutlich höheren Temperaturen von  $T \geq 90$  °C eine asymmetrische Verbreiterung der Emissionsbanden einsetzt<sup>[177]</sup>. Der Temperatureinfluss auf die Höhe der heißen Banden ist vernachlässigbar.

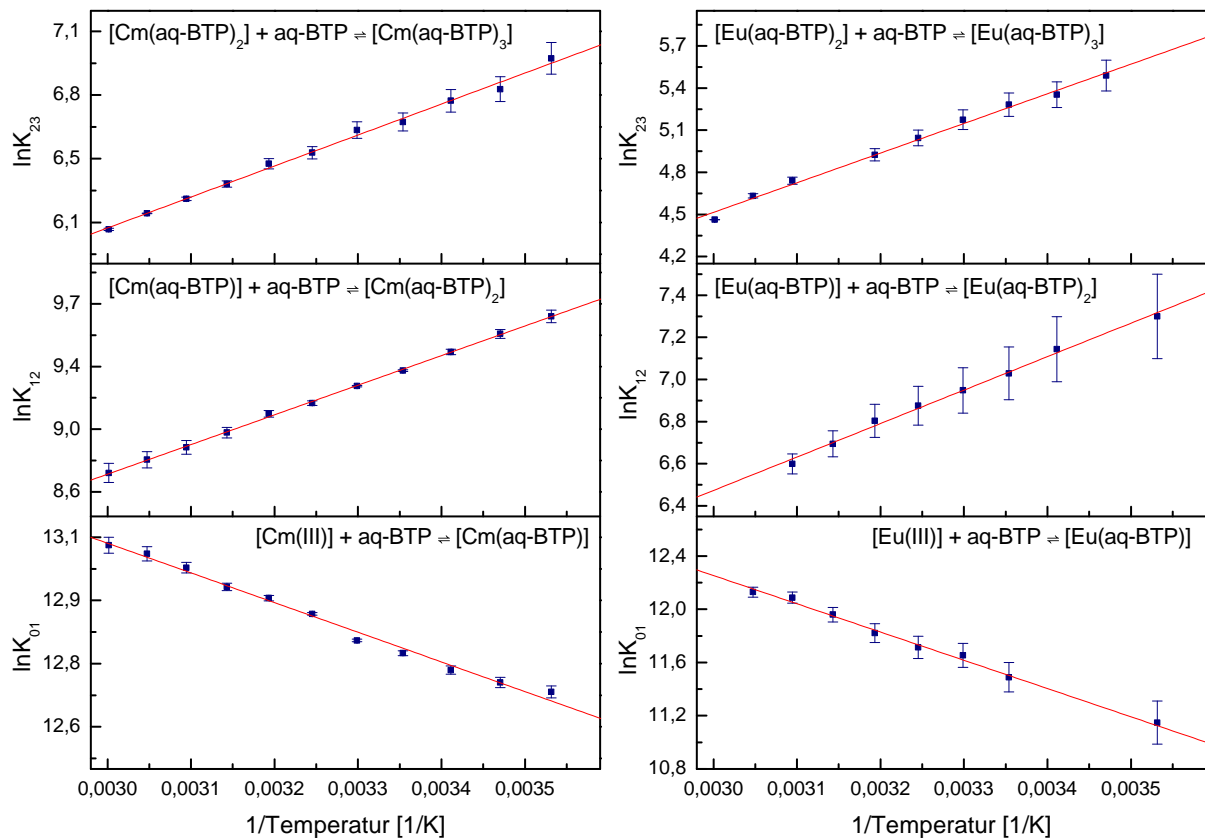
In Abbildung 5.31 sind die logarithmischen Stabilitätskonstanten  $\ln K_n$  gegen das Inverse der Temperatur auf der Kelvin-Skala in einem so genannten van't-Hoff-Diagramm aufgetragen. Die schrittweisen Enthalpie- und Entropieänderungen wurden durch lineare Regression der  $\ln K_n$ -Werte entsprechend der Van't-Hoff-Gleichung (Gl. 5.14) ermittelt. Die Änderungen der Gibbs-Energie  $\Delta_r G$  wurden auf Basis der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 5.15) für  $T = 25$  °C bestimmt.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5.14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.15)$$



**Abb. 5.30:** Normierte Emissionsspektren von Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts) im Temperaturbereich von  $T = 10 - 60$  °C bei aq-BTP-Konzentrationen von  $1.8 \cdot 10^{-5}$  M (Cm(III)) und  $2.7 \cdot 10^{-4}$  M (Eu(III)) in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0.



**Abb. 5.31:** Temperaturabhängige Stabilitätskonstanten der schrittweisen Komplexierung von M(III) durch aq-BTP bei  $T = 10 - 60$  °C in H<sub>2</sub>O (pH 3.0). Links:  $[Cm(III)] = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[aq-BTP] = 1.0 \cdot 10^{-6} - 2.7 \cdot 10^{-4}$  M; rechts:  $[Eu(III)] = 1.8 \cdot 10^{-5}$  M,  $[aq-BTP] = 2.0 \cdot 10^{-6} - 9.0 \cdot 10^{-4}$  M.



In Tabelle 5.11 sind die Werte für  $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$  und  $\Delta_r G$  der schrittweisen Komplexierungsreaktionen zusammen mit den additiven Werten für die Bildung der 1:1-, 1:2- und 1:3-Spezies gegeben. Im Falle der Bildung der [M(aq-BTP)]-Spezies wurden

**Tab. 5.11:** Thermodynamische Daten ( $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$  und  $\Delta_r G$ ) der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

| Metallion  | n | $\Delta_r H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ] | $\Delta_r S$ [J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ] | $\Delta_r G(25\text{ °C})$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ] |
|--|---|--------------------------------------|--|--|
| $[M(\text{aq-BTP})_{n-1}] + \text{aq-BTP} \rightleftharpoons [M(\text{aq-BTP})_n]$ |   |                                      |  |  |
| Cm(III)  | 1 | 5.9 ± 0.7                            | 125.9 ± 2.4  | -31.7 ± 1.7  |
|  | 2 | -14.1 ± 1.4                          | 30.3 ± 4.7   | -23.3 ± 2.9  |
|  | 3 | -13.8 ± 1.4                          | 9.4 ± 4.1  | -16.6 ± 2.6  |
| Eu(III)  | 1 | 17.7 ± 1.3                           | 154.8 ± 3.7  | -28.5 ± 2.7  |
|  | 2 | -13.2 ± 1.5                          | 14.2 ± 4.0   | -17.4 ± 2.7  |
|  | 3 | -16.8 ± 1.2                          | -12.5 ± 3.4  | -13.0 ± 2.2  |
| $[M(\text{III})] + n \text{ aq-BTP} \rightleftharpoons [M(\text{aq-BTP})_n]$       |   |                                      |  |  |
| Cm(III)  | 1 | 5.9 ± 0.7                            | 125.9 ± 2.4  | -31.7 ± 1.7  |
|  | 2 | -8.2 ± 2.1                           | 156.2 ± 7.1  | -55.0 ± 4.6  |
|  | 3 | -22.0 ± 3.5                          | 165.6 ± 11.8   | -71.6 ± 7.5  |
| Eu(III)  | 1 | 17.7 ± 1.3                           | 154.8 ± 3.7  | -28.5 ± 2.7  |
|  | 2 | 4.5 ± 2.8                            | 169.0 ± 7.7  | -45.9 ± 5.4  |
|  | 3 | -12.3 ± 4.0                          | 156.5 ± 10.4   | -58.9 ± 7.6  |

positive Enthalpieänderungen von (5.9 ± 0.7) kJ·mol<sup>-1</sup> und (17.7 ± 1.3) kJ·mol<sup>-1</sup> für Cm(III) bzw. Eu(III) beobachtet. Aufgrund der stark positiven Werte für  $\Delta_r S_{01}$  mit (125.9 ± 2.4) J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> für Cm(III) und (154.8 ± 3.7) J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> für Eu(III) ist dieser endotherme Komplexierungsschritt durch einen hohen Gewinn an Entropie getrieben und somit insgesamt exergonisch.

Die darauf folgenden Koordinationsgleichgewichte gehen mit einer negativen Enthalpieänderung für beide Metallionen einher. Für die schrittweise Bildung der [M(aq-BTP)<sub>2</sub>]-, und [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies beträgt  $\Delta_r H$  (-14.1 ± 1.4) und (-13.8 ± 1.4) kJ·mol<sup>-1</sup>, während Werte von (-13.2 ± 1.5) und (-16.8 ± 1.2) kJ·mol<sup>-1</sup> für die analogen Eu(III)-aq-BTP-Spezies ermittelt wurden. Der Entropiegewinn nimmt bei der Bildung der 1:2- und 1:3-M(III)-aq-BTP-Spezies deutlich ab, wobei Werte für  $\Delta_r S$  von (30.3 ± 4.7) und (9.4 ± 4.1) J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> im Falle von Cm(III) bzw. (14.2 ± 4.0) und (-12.5 ± 3.4) J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> für Eu(III) gefunden wurden.

Die Änderung der Gibbs-Energie für die schrittweise Bildung der Cm(III)-aq-BTP-Spezies ergibt sich nach Gleichung 5.15 bei T = 25 °C zu

$\Delta_r G_{01} = (-31.7 \pm 1.7)$ ,  $\Delta_r G_{12} = (-23.3 \pm 2.9)$  und  $\Delta_r G_{23} = (-16.6 \pm 0.6)$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Für die Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP wurden die folgenden Werte berechnet:  $\Delta_r G_{01} = (-28.5 \pm 2.7)$ ,  $\Delta_r G_{12} = (-17.4 \pm 2.7)$  und  $\Delta_r G_{23} = (-13.0 \pm 2.2)$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Die nach Gleichung 5.16 auf Basis der Titrationsdaten bei T = 25 °C berechneten Werte mit  $\Delta_r G_{01} = (-30.8 \pm 0.6)$ ,  $\Delta_r G_{12} = (-22.3 \pm 0.6)$  und  $\Delta_r G_{23} = (-16.6 \pm 0.6)$  kJ·mol<sup>-1</sup> für Cm(III) und  $\Delta_r G_{01} = (-29.8 \pm 0.6)$ ,  $\Delta_r G_{12} = (-16.0 \pm 0.6)$  und  $\Delta_r G_{23} = (-12.6 \pm 0.6)$  kJ·mol<sup>-1</sup> für Eu(III) stimmen mit den im Temperaturbereich von 10 °C bis 60 °C ermittelten Werten (Tab. 5.11) sehr gut überein.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad (5.16)$$

Im Hinblick auf die Extraktion mit aq-BTP sind die thermodynamischen Daten  $\Delta_r H_{03}$ ,  $\Delta_r S_{03}$ ,  $\Delta_r G_{03}$  der Gesamtreaktion zur Bildung der [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies von Cm(III) und Eu(III) von besonderer Bedeutung. So handelt es sich bei beiden Reaktionen um exotherme Vorgänge, wobei die Cm(III)-Komplexierung mit  $\Delta_r H_{03} = -22.0$  kJ·mol<sup>-1</sup> um 9.7 kJ·mol<sup>-1</sup> exothermer als die Komplexierung von Eu(III) ( $\Delta_r H_{03} = -12.3$  kJ·mol<sup>-1</sup>) abläuft. Der Unterschied in der Entropieänderung mit  $\Delta_r S_{03} = (165.6 \pm 11.8)$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> für Cm(III) und  $(156.5 \pm 10.4)$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> für Eu(III) ist hingegen gering und liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Die Gibbs-Energien betragen  $(-71.6 \pm 7.5)$  kJ·mol<sup>-1</sup> für die Cm(III)-Komplexierung und  $(-58.9 \pm 7.6)$  kJ·mol<sup>-1</sup> im Falle des Eu(III)-Komplexes. Hierbei resultiert die Differenz in  $\Delta_r G_{03}$  von  $-12.7$  kJ·mol<sup>-1</sup> hauptsächlich aus der Differenz der Reaktionsenthalpien, was in guter Übereinstimmung mit den Komplexierungseigenschaften des *n*-Pr-BTP<sup>[70]</sup> und *t*-Bu-C2-BTBP<sup>[164]</sup> ist.

Unter Anwendung von Gleichung 5.17 wurden aus der Differenz der  $\Delta_r G$ -Werte der [M(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe die theoretischen Trennfaktoren  $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}^{\text{theo}}$  für das aq-BTP bei T = 25 °C abgeleitet und in Tabelle 5.12 zusammengestellt.

$$SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}} = e^{-\frac{\Delta\Delta G}{RT}} \quad (5.17)$$

mit  $\Delta\Delta G = \Delta_r G(\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n) - \Delta_r G(\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n)$

Der hiernach berechnete Trennfaktor von 168 für die Bildung der 1:3-Komplexe (Tabelle 5.12) steht in sehr gutem Einklang mit dem in Extraktionsexperimenten bestimmten Wert von 150 für Am(III) und Eu(III)<sup>[7]</sup>. Die Ergebnisse in Tabelle 5.12 zeigen zudem, dass der Betrag von  $\Delta\Delta G$  und damit auch  $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}^{\text{theo}}$  mit zunehmender Anzahl an koordinierten aq-BTP-Molekülen ansteigt, was den in Kapitel 5.3 gefundenen Zusammenhang zwischen den  $\Delta \log \beta_n$ -Werten und den koordinierten aq-BTP-Liganden bestätigt.

Ein Vergleich der thermodynamischen Daten ( $\Delta_r H_{03}$ ,  $\Delta_r S_{03}$ ,  $\Delta_r G_{03}(25 \text{ °C})$ ,  $\log \beta_3$ ) der extraktionsrelevanten [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in H<sub>2</sub>O (pH 3.0), der [M(*n*-Pr-BTP)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexe in H<sub>2</sub>O:MeOH (1:1) und des [Eu(Et-BTP)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> in MeOH ist in Tabelle 5.13 gegeben. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Komplexstabilitätskonstanten, welcher in Kapitel 5.3 diskutiert wurde, findet sich auch bei den entsprechenden Gibbs-Energien wieder, welche mit abnehmendem

**Tab. 5.12:** Freie Gibbs-Energien der  $[M(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe mit  $M = \text{Cm(III)}$  und  $\text{Eu(III)}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (pH 3.0) sowie deren Differenz und daraus berechnete Trennfaktoren  $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}$ .

| n | $\Delta_r G(25\text{ °C})$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ] |             | $\Delta\Delta G$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ] | $SF$ (25 °C) |       |
|---|--|-------------|--|--------------|-------|
|   | Cm(III)  | Eu(III)     |  | theo.        | exp.  |
| 1 | -31.7 ± 1.7  | -28.5 ± 2.7 | -3.2                                     | 3.6          | -     |
| 2 | -55.0 ± 4.6  | -45.9 ± 5.4 | -9.1                                     | 39.3         | -     |
| 3 | -71.6 ± 7.5  | -58.9 ± 7.6 | -12.7                                    | 168.0        | 150.0 |

**Tab. 5.13:** Vergleich der thermodynamischen Daten der Komplexbildung der 1:3-M(III)-Komplexe mit aq-BTP in  $\text{H}_2\text{O}$  (pH 3.0), *n*-Pr-BTP in  $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$  (1:1) und Et-BTP in MeOH.<sup>[64,70,72]</sup>

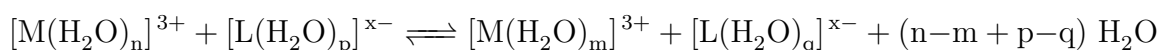
| Ligand   | Metallion | $\Delta_r H_{03}$       | $\Delta_r S_{03}$                       | $\Delta_r G_{03}(25\text{ °C})$ | $\log K_{03}$ |
|--|-----------|-------------------------|---|---------------------------------|---------------|
|  |           | [kJ·mol <sup>-1</sup> ] | [J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ] | [kJ·mol <sup>-1</sup> ]         |               |
| aq-BTP<br>( $\text{H}_2\text{O}$ , pH 3.0)                               | Cm(III)   | -22.0 ± 3.5             | 165.6 ± 11.8                            | -71.6 ± 7.5                     | 12.2          |
|  | Eu(III)   | -12.3 ± 4.0             | 156.5 ± 10.4                            | -58.9 ± 7.6                     | 10.2          |
|  | $\Delta$  | -9.7                    | 9.1                                     | -12.7                           | 2.0           |
| <i>n</i> -Pr-BTP <sup>a</sup><br>( $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ 1:1) | Cm(III)   | -36.5 ± 4.7             | 148 ± 17                                | -81.3 ± 2.8                     | 14.4          |
|  | Eu(III)   | -26.4 ± 1.8             | 138 ± 7                                 | -67.9 ± 2.8                     | 11.9          |
|  | $\Delta$  | -10.1                   | 10                                      | -13.4                           | 2.5           |
| Et-BTP <sup>b</sup> (MeOH)   | Eu(III)   | -73 ± 2                 | 17 ± 6                                  | -77.7                           | 13.6          |

<sup>a</sup> Daten aus Ref.<sup>[70]</sup> ; <sup>b</sup> Daten aus Ref.<sup>[72]</sup>

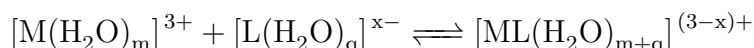
Wasseranteil stärker negativ werden. Der gleiche Trend liegt auch im Falle der Reaktionsenthalpien  $\Delta_r H_{03}$  vor, welche ebenfalls mit abnehmendem Wasseranteil einen negativeren Wert annehmen. Die Entropieänderungen der Komplexbildungsreaktionen weisen hingegen eine entgegengesetzte Entwicklung auf, was bedeutet, dass  $\Delta_r S_{03}$  mit steigendem Wasseranteil zunimmt.

Im Folgenden werden diese Zusammenhänge anhand eines zweistufigen Komplexbildungsmodells im Detail erläutert. Hierfür wird die Komplexbildungsreaktion in die Desolvatation des Metallions/Ligandens und die anschließende Koordination des Metallions durch den Liganden unterteilt<sup>[64]</sup>:

Desolvatationsschritt



Komplexierungsschritt



Weiterhin werden für die Desolvatation (d) und Koordination (c) schrittweise thermodynamischen Daten  $\Delta H$  und  $\Delta S$  nach Gleichung 5.18 definiert:

$$\Delta_r H = \Delta_d H + \Delta_c H, \quad \Delta_r S = \Delta_d S + \Delta_c S \quad (5.18)$$

Das Entfernen von Lösungsmittelmolekülen aus der Metallion- und Ligand-Solvathülle ist in beiden Fällen ein endothermer Prozess ( $\Delta_d H > 0$ ), der durch einen Gewinn an Entropie getrieben wird ( $\Delta_d S > 0$ ) und stark vom eingesetzten Lösungsmittel abhängt. Die Enthalpie- und Entropieänderung des Komplexierungsschritts  $\Delta_c H$  und  $\Delta_c S$  sind hingegen beide negativ und die Reaktion somit enthalpiegetrieben. Im Falle von multidentaten N-Donorliganden ist der Beitrag von  $\Delta_c H$  größer als der von  $\Delta_d H$ , weshalb die Komplexierungsreaktion insgesamt exotherm verläuft. Der Beitrag der Entropieänderung im zweiten Schritt  $\Delta_c S$  ist im Vergleich zu der Entropieänderung der Desolvatation  $\Delta_d S$  dagegen vernachlässigbar.

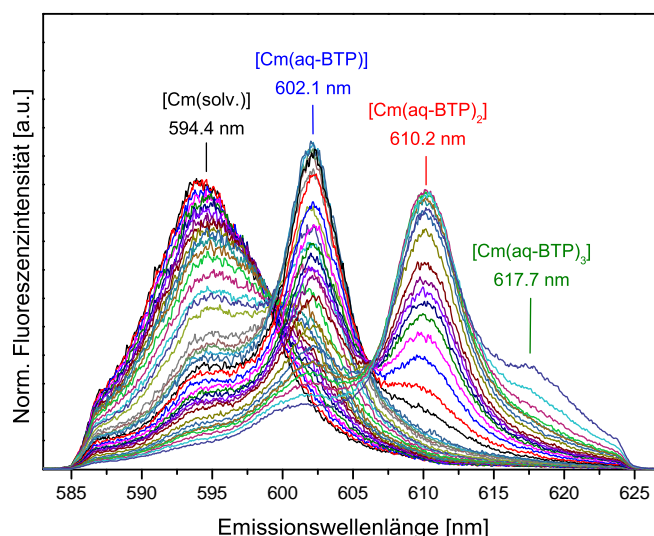
Während der Komplexierungsschritt in erster Linie von der Natur und Ladung des Metallions und des Ligandes bestimmt wird, hängt deren Desolvatation vor allem von dem verwendeten Lösungsmittel ab. In saurer wässriger Lösung sind die trivalenten Lanthanid- und Actinidionen von einem hochsymmetrischen Ligandenfeld aus neun H<sub>2</sub>O-Molekülen umgeben ( $D_{3h}$  bei  $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ )<sup>[52]</sup>, weshalb  $\Delta_d H$  und  $\Delta_d S$  in wässriger Lösung deutlich positiver als in alkoholischer Lösung ist. Dieser Sachverhalt führt zu einer weniger negativen Enthalpieänderung  $\Delta_r H$  und einem höheren Entropiegewinn  $\Delta_r S$  in der gesamten Komplexierungsreaktion. Methanolliganden koordinieren im Vergleich zu H<sub>2</sub>O-Liganden dagegen weniger stark an die f-Elementionen, weshalb die zur Desolvatation von MeOH notwendige Energie im ersten Schritt geringer ist. Gleichzeitig nimmt jedoch der Entropiegewinn  $\Delta_d S$  der Desolvatation ab.

# 6 Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1)

Um den Einfluss von organischen Lösungsmitteln auf die Bildung der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe zu untersuchen, wurde eine Cm(III)-Titrationsserie mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1) durchgeführt.

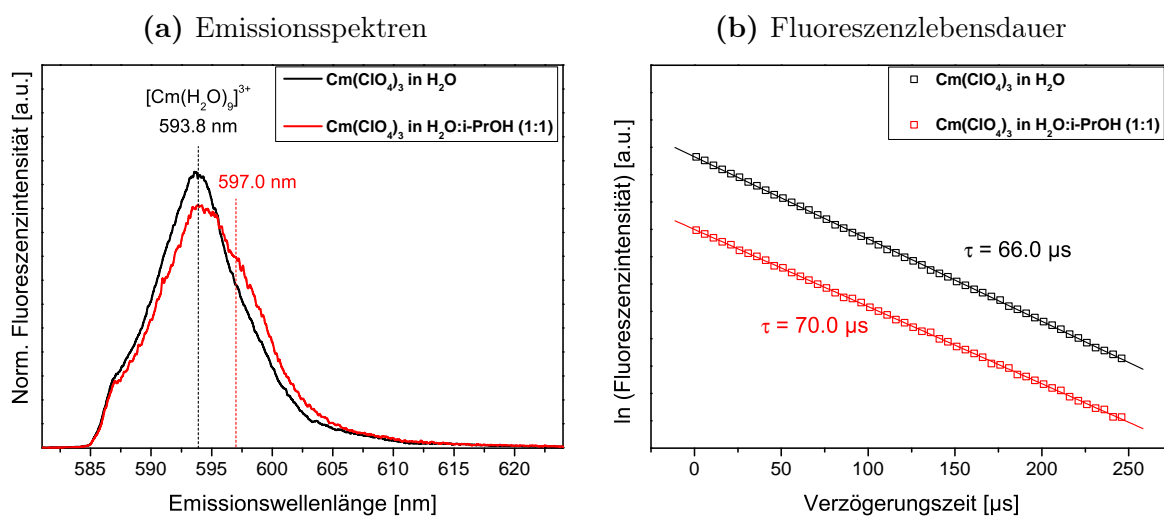
## 6.1 Cm(III)-Emissionsspektren und Speziation

Die Emissionsspektren von Cm(III) im aq-BTP-Konzentrationsbereich von 0.0 bis 1.5 mM sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Die solvatisierte Cm(III)-Spezies weist



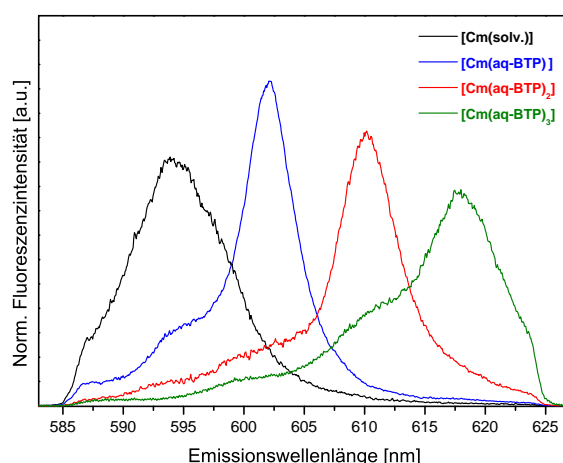
**Abb. 6.1:** Normierte Emissionsspektren von Cm(III) mit steigender aq-BTP Konzentration in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1),  $[Cm(ClO_4)_3]_{ini} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[aq-BTP] = 0 - 1.5 \cdot 10^{-3}$  M.

eine breite Fluoreszenzbande bei 594.4 nm auf. Im Vergleich zur Emissionsbande der  $[Cm(H_2O)_9]^{3+}$ -Spezies ist sie um 0.8 nm bathochrom verschoben, was durch die Komplexierung von 2-Propanol-Molekülen hervorgerufen wird (Abb. 6.2a). Die zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität der Cm(III)-Solvensspezies in H<sub>2</sub>O:i-PrOH (1:1) folgt einem monoexponentiellen Zeitgesetz mit einer Fluoreszenzlebensdauer von  $70 \pm 5$   $\mu$ s (Abb. 6.2b), was in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von  $\tau = 68 - 69$   $\mu$ s ist<sup>[164,175]</sup>.



**Abb. 6.2:** Links: Normierte Emissionsspektren von Cm(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1). Rechts: Zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität der verschiedenen Cm(III)-Solvensspezies.

Die schrittweise Erhöhung der aq-BTP-Konzentration führt zum sukzessiven Auftreten von drei Emissionsbanden bei 602.1, 610.2 und 617.7 nm. Wie später anhand von Steigungsanalysen (siehe Kap. 6.3) gezeigt wird, können diese den im H<sub>2</sub>O-System analogen Cm(III)-Komplexspezies mit einem, zwei und drei aq-BTP-Liganden zugeordnet werden. Die Bande des [Cm(aq-BTP)]-Komplexes tritt ab einer aq-BTP-Konzentration von  $1.0 \cdot 10^{-7}$  M auf und erreicht ihre maximale Intensität bei [aq-BTP] =  $1.0 \cdot 10^{-5}$  M. Bei weiterer Zugabe von aq-BTP bis ca.  $2.0 \cdot 10^{-5}$  M geht diese Spezies in den 1:2-Komplex ( $\lambda = 610.2$  nm) über, welcher seine maximale Fluoreszenzintensität bei  $5.0 \cdot 10^{-4}$  M aq-BTP besitzt. Die Emissionsbande der [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies tritt ab Ligandenkonzentrationen von  $7.0 \cdot 10^{-4}$  M aq-BTP auf. In Abbildung 6.3 sind die iterativ erhaltenen Emissionsspektren der [Cm(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Spezies (n = 1 – 3) gezeigt.

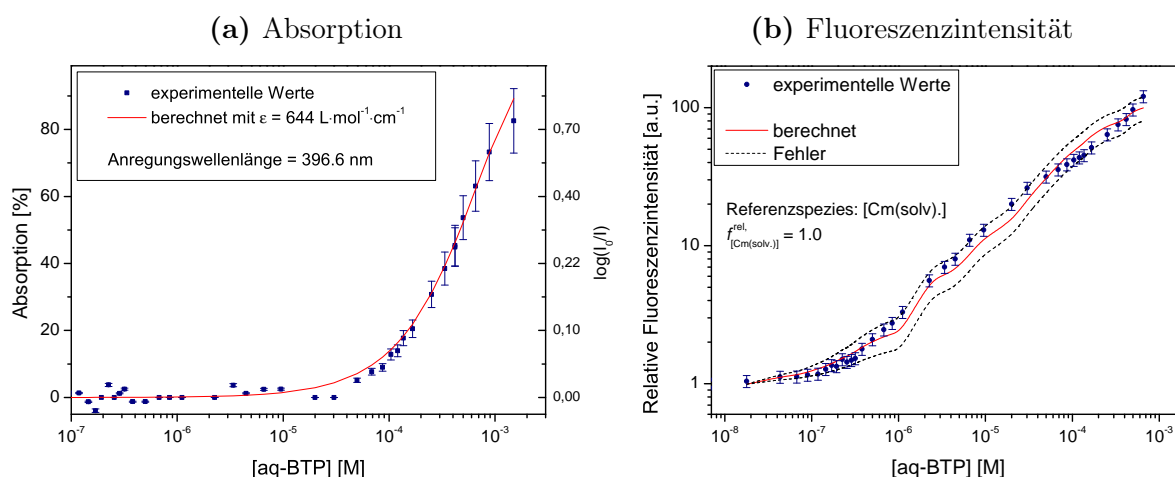


**Abb. 6.3:** Normierte Emissionsspektren der [Cm(solv.)]- und [Cm(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Spezies (n = 1 – 3) in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1).

Das Spektrum des  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes wurde bei hohem aq-BTP-Überschuss und einer Delayzeit von 3.0 ms aufgenommen, bei der die kurzlebigen Emissionen der anderen anwesenden Cm(III)-Spezies nicht mehr detektiert werden können. Während die Positionen und spektralen Formen der Fluoreszenzbanden der 1:1- und 1:2-Komplexe in  $\text{H}_2\text{O} : \text{i-PrOH} (1:1)$  sehr gut mit denen in  $\text{H}_2\text{O}$  übereinstimmen, ist die Emissionsbande der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies ( $\lambda = 617.7 \text{ nm}$ ) geringfügig (um 0.5 nm) zu höheren Wellenlängen verschoben. Da in beiden Fällen eine identische Zusammensetzung der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre vorliegt, wird dies auf den Einfluss des Lösungsmittels ( $\text{H}_2\text{O} : \text{i-PrOH} (1:1)$ ) zurückgeführt. Mit den Spektren der  $[\text{Cm}(\text{solv.})]$ - und der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Spezies ( $n = 1 - 3$ ) in Abb. 6.3 wurden alle gemessenen Emissionsspektren mittels Peakentfaltung quantitativ analysiert.

## 6.2 Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzintensitätsfaktoren

Hinsichtlich der Bestimmung der Konzentrationen der verschiedenen Cm(III)-aq-BTP-Komplexe in  $\text{H}_2\text{O}:\text{i-PrOH} (1:1)$  wurden die relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren der entsprechenden Komplexspezies bestimmt. Hierfür wurde zunächst die Absorption von aq-BTP in  $\text{H}_2\text{O} : \text{i-PrOH} (1:1)$  bei steigender Ligandkonzentration ermittelt. In Abbildung 6.4a ist der Logarithmus des Intensitätsquotienten aus einfallendem und transmittiertem Laserlicht bzw. die Absorption bei  $\lambda = 396.6 \text{ nm}$  als Funktion der aq-BTP-Konzentration in  $\text{H}_2\text{O} : \text{i-PrOH} (1:1)$  dargestellt.



**Abb. 6.4:** Links: Logarithmus des Intensitätsquotienten aus einfallendem und transmittiertem Laserlicht bzw. Absorption bei  $\lambda = 396.6 \text{ nm}$  als Funktion der aq-BTP-Konzentration in  $\text{H}_2\text{O} : \text{i-PrOH} (1:1)$ ,  $[\text{aq-BTP}] = 0.0 - 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Punkte: experimentelle Werte, Linie: berechnet mit  $\epsilon_{396.6 \text{ nm}} = 644 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Rechts: Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten Entwicklung der Fluoreszenzintensität der Cm(III)-Komplexierung mit aq-BTP in  $\text{H}_2\text{O} : \text{i-PrOH} (1:1)$ ,  $[\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[\text{aq-BTP}] = 0 - 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Die Ligandabsorption weist bei einer aq-BTP-Konzentration von  $7.0 \cdot 10^{-5}$  M einen Wert von 10 % auf. Dieser steigt bei weiterer Ligandzugabe exponentiell an, wobei die Zunahme der Absorption mit  $\epsilon_{396.6 \text{ nm}} = 644 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  sehr gut beschrieben werden kann. Die Entwicklung der relativen Cm(III)-Fluoreszenzintensität  $I_{\text{Cm(III)}}^{\text{rel}}$  mit fortschreitender Komplexierung mit aq-BTP ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Wie bereits im H<sub>2</sub>O-System beobachtet, nimmt  $I_{\text{Cm(III)}}^{\text{rel}}$  im Verlauf der Titration mit aq-BTP zu. Dieser Anstieg wird durch die Bildung der im Vergleich zur Cm(III)-Solvensspezies stärker lumineszierenden Cm(III)-aq-BTP-Komplexe verursacht. Die Entwicklung von  $I_{\text{Cm(III)}}^{\text{rel}}$  kann dabei mit den relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren für die [Cm(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexspezies (n = 0 – 3) in Tabelle 6.1 sehr gut beschrieben werden. Im Vergleich zum wässrigen System bei pH 3.0 sind die  $f_i^{\text{rel}}$  des [Cm(aq-BTP)]- und [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes nahezu identisch, während der FI-Faktor der 1:2-Spezies deutlich größer ist.

**Tab. 6.1:** Relative Fluoreszenzintensitätsfaktoren  $f_i^{\text{rel}}$  der [Cm(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexspezies (n = 0 – 3) in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1).

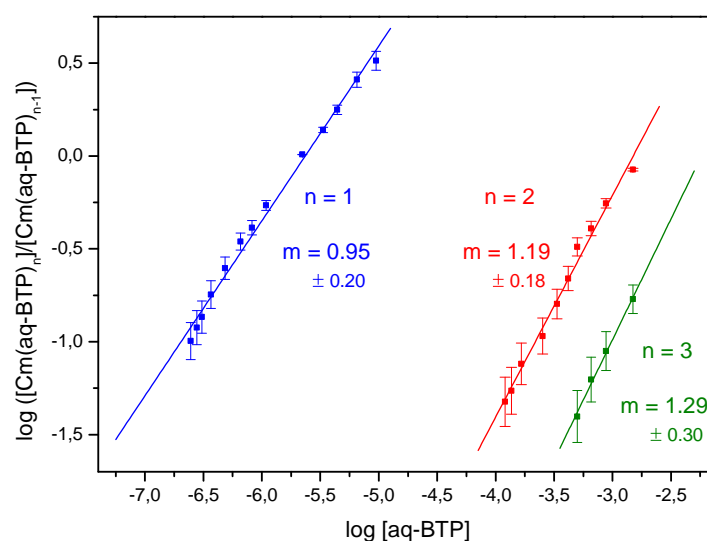
| Komplexspezies i           | $f_i^{\text{rel}}$ |
|----------------------------|--------------------|
| [Cm(solv.)] (Referenz)     | 1.0                |
| [Cm(aq-BTP)]               | 3.5 ± 1.0          |
| [Cm(aq-BTP) <sub>2</sub> ] | 95.0 ± 20.0        |
| [Cm(aq-BTP) <sub>3</sub> ] | 200.0 ± 30.0       |

### 6.3 Bestimmung der Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten der Cm(III)-aq-BTP-Spezies in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1)

Die chemische Zusammensetzung der ersten Koordinationssphäre der Cm(III)-Komplexe mit aq-BTP in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1) wurde, wie bereits in Kapitel 5.1.3 erläutert, anhand von Steigungsanalysen bestätigt. Hierfür wurde gemäß dem Reaktionsmodell in Gl. 5.5 das Konzentrationsverhältnis  $[\text{Cm(aq-BTP)}_n]/[\text{Cm(aq-BTP)}_{n-1}]$  (n = 1 – 3) gegen die freie aq-BTP-Konzentration doppeltlogarithmisch aufgetragen (Abb. 6.5). Aufgrund des hohen FI-Faktors des [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes ( $f_{\text{Cm(aq-BTP)}_3}^{\text{rel}} = 200$ ) und der Tatsache, dass die Emissionsbande dieser Spezies selbst bei hohen Ligandenkonzentrationen nur geringe Flächenanteile (z.B. 26 % bei  $1.5 \cdot 10^{-3}$  M aq-BTP) aufweist, liegen am Ende der Titration nur geringe Konzentrationen dieser Spezies vor.

Die lineare Anpassung der Daten ergibt drei Regressionsgeraden mit Steigungen von  $0.95 \pm 0.20$  (n = 1),  $1.19 \pm 0.18$  (n = 2) und  $1.29 \pm 0.30$  (n = 3), welche die sukzessive Bildung der [Cm(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexspezies (n = 1 – 3) verifizieren. Als mögliche Ursachen für die etwas zu hohe Geradensteigung des finalen Komplexierungsschritts





**Abb. 6.5:** Doppellogarithmische Auftragung des Speziesverhältnisses  $[Cm(aq-BTP)_n]/[Cm(aq-BTP)_{n-1}]$  ( $n = 1 - 3$ ) gegen die freie aq-BTP-Konzentration in  $H_2O : i-PrOH$  (1:1).

können zwei Gesichtspunkte aufgeführt werden. Zum einen liegen selbst bei sehr hohen aq-BTP-Konzentrationen nur geringe Anteile der  $[Cm(aq-BTP)_3]$ -Spezies vor, was den Fehler der Steigungsanalyse signifikant erhöht.

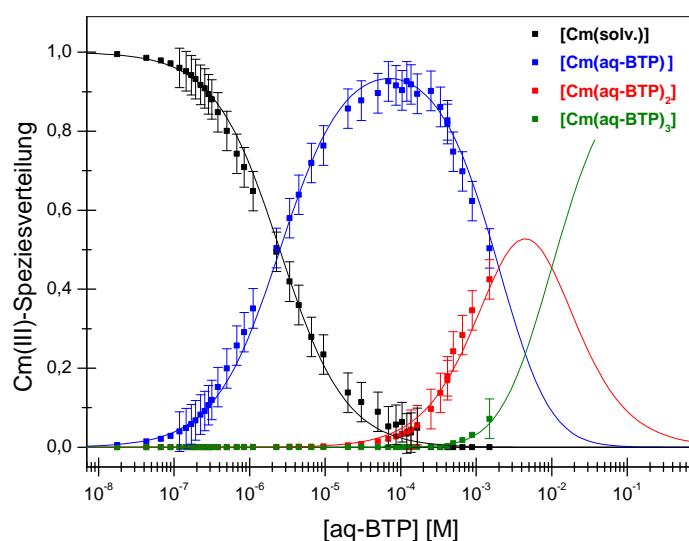
Die nach Gleichung 5.6 unter Berücksichtigung der Fluoreszenzintensitätsfaktoren in Tab. 6.1 berechneten konditionellen schrittweisen Komplexstabilitätskonstanten und additiven Stabilitätskonstanten der 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

**Tab. 6.2:** Konditionelle  $\log K_n$  und  $\log \beta_n$ -Werte der  $[Cm(aq-BTP)_n]$ -Komplexe mit  $n = 0 - 3$  in  $H_2O : iPrOH$  (1:1).

| n | Cm(III)-aq-BTP |                |
|---|----------------|----------------|
|   | $\log K_n$     | $\log \beta_n$ |
| 1 | $5.6 \pm 0.1$  | $5.6 \pm 0.1$  |
| 2 | $2.7 \pm 0.1$  | $8.3 \pm 0.2$  |
| 3 | $2.0 \pm 0.3$  | $10.3 \pm 0.5$ |

Die auf diesen Werten basierende Cm(III)-Speziesverteilung ist in Abbildung 6.6 zusammen mit den experimentell ermittelten Speziesanteilen dargestellt.

Die Cm(III)-Komplexierung mit aq-BTP in  $H_2O : i-PrOH$  (1:1) setzt bei einer Ligandenkonzentration von  $1.0 \cdot 10^{-7}$  M mit der Bildung der  $[Cm(aq-BTP)]$ -Spezies ein. Bei  $[aq-BTP] = 7.0 \cdot 10^{-5}$  M weist dieser Komplex seinen maximalen Anteil von 93 % auf.



**Abb. 6.6:** Speziesverteilung von Cm(III) als Funktion von [aq-BTP] in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1). Punkte: experimentelle Werte, Linien: berechnet mit  $\log\beta_1 = 5.6$ ,  $\log\beta_2 = 8.3$  und  $\log\beta_3 = 10.3$ .

Der 1:2-Cm(III)-aq-BTP-Komplex bildet sich bei  $[\text{aq-BTP}] = 1.0 \cdot 10^{-4}$  M und erreicht seinen maximalen Anteil von 53 % bei einer Ligandenkonzentration von  $4.0 \cdot 10^{-3}$  M. Ab  $[\text{aq-BTP}] = 1.1 \cdot 10^{-2}$  M dominiert die  $[\text{Cm(aq-BTP)}_3]$ -Komplexspezies das System.

## 6.4 Diskussion der Stabilitätskonstanten

In Tabelle 6.3 werden die konditionellen schrittweisen Komplexstabilitätskonstanten  $\log K_n$  und additiven Stabilitätskonstanten  $\log\beta_n$  der  $[\text{M(aq-BTP)}_n]$ -Komplexspezies in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1) mit den entsprechenden Daten in H<sub>2</sub>O verglichen.

**Tab. 6.3:** Vergleich der konditionellen  $\log K_n$  und  $\log\beta_n$ -Werte der  $[\text{Cm(aq-BTP)}_n]$ -Komplexspezies in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1) bzw. in H<sub>2</sub>O (pH 3.0).

| n | H <sub>2</sub> O : i-PrOH 1:1 |                | H <sub>2</sub> O |                | $\Delta\log\beta_n$ |
|---|-------------------------------|----------------|------------------|----------------|---------------------|
|   | $\log K_n$                    | $\log\beta_n$  | $\log K_n$       | $\log\beta_n$  |                     |
| 1 | $5.6 \pm 0.1$                 | $5.6 \pm 0.1$  | $5.4 \pm 0.1$    | $5.4 \pm 0.1$  | <b>+0.2</b>         |
| 2 | $2.7 \pm 0.1$                 | $8.3 \pm 0.2$  | $3.9 \pm 0.1$    | $9.3 \pm 0.2$  | <b>-1.0</b>         |
| 3 | $2.0 \pm 0.3$                 | $10.3 \pm 0.5$ | $2.9 \pm 0.1$    | $12.2 \pm 0.3$ | <b>-1.9</b>         |

Die Stabilitätskonstante des  $[\text{Cm(aq-BTP)}]$ -Komplexes weist in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1) einen leicht höheren Wert als in Wasser auf, was auf die unterschiedliche Solvation des Cm(III)-Ions zurückgeführt werden kann. In H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1) sind ein bis zwei

der neun innersphärischen  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden durch Isopropanol-Liganden substituiert<sup>[78]</sup>. Da  $\text{i-PrOH}$  im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{O}$  schwächer koordiniert, können diese durch den  $\text{aq-BTP}$ -Liganden leichter ausgetauscht werden, was sich in einem Anstieg der Stabilitätskonstante äußert. Da die Emissionsbanden der 1:1-Komplexspezies in beiden Lösungsmitteln bezüglich ihrer Position und Form nahezu identisch sind, werden bereits im ersten Komplexierungsschritt alle  $\text{i-PrOH}$ -Moleküle durch den Liganden ersetzt. Die  $\log\beta_n$ -Werte der 1:2- und 1:3- $\text{Cm(III)-aq-BTP}$ -Spezies sind dagegen niedriger als in Wasser. Eine Erklärung hierfür stellt möglicherweise die mangelnde Stabilisierung dieser hoch geladenen  $\text{Cm(III)}$ -Komplexe in dem im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{O}$  weniger polaren wässrig-organischen Lösungsmedium dar. So weisen die  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_2]$ - und  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies eine maximal mögliche Gesamtladung von  $z = -5$  und  $z = -9$  auf, während der 1:1-Komplex mit  $z = -1$  nur schwach geladen ist. Der Unterschied zwischen den  $\log\beta_n$ -Werten in  $\text{H}_2\text{O} : \text{i-PrOH}$  (1:1) und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta\log\beta_n$ ) korreliert mit der Ladung der Komplexe, wobei der Betrag von  $\Delta\log\beta_n$  mit zunehmender Komplexladung ansteigt.



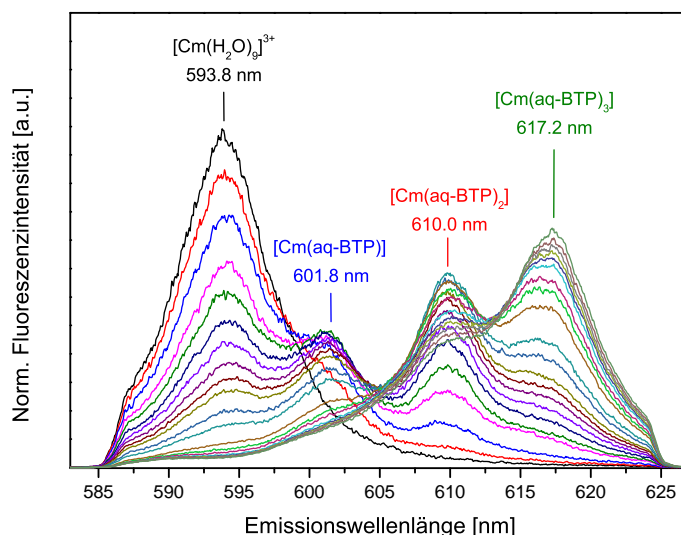
# 7 Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung

Der Einfluss der Ionenstärke auf die Koordinationschemie von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP wurde anhand von Komplexierungsstudien in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung bei pH 3.0 untersucht.

## 7.1 Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>

### 7.1.1 Emissionsspektren und Speziation

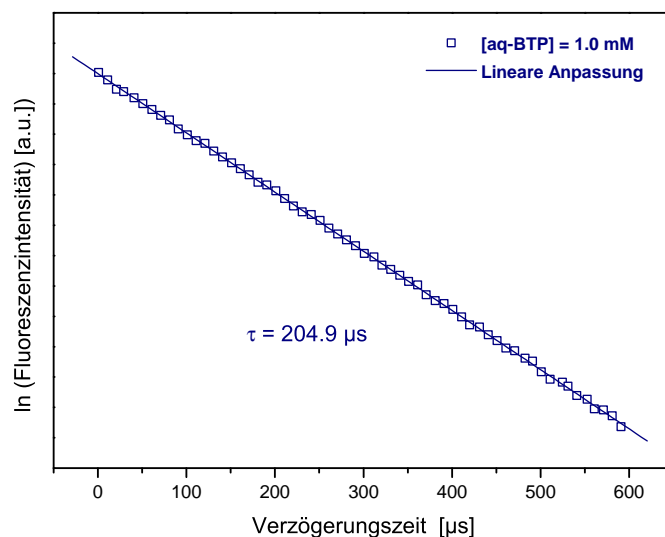
In Abbildung 7.1 sind die flächennormierten Emissionsspektren von Cm(III) in Gegenwart steigender aq-BTP-Konzentrationen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung bei pH 3.0 gezeigt.



**Abb. 7.1:** Normierte Emissionsspektren von Cm(III) mit steigender aq-BTP Konzentration in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 3.0,  $[Cm(ClO_4)_3]_{ini} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[aq-BTP] = 0 - 2.42 \cdot 10^{-4}$  M.

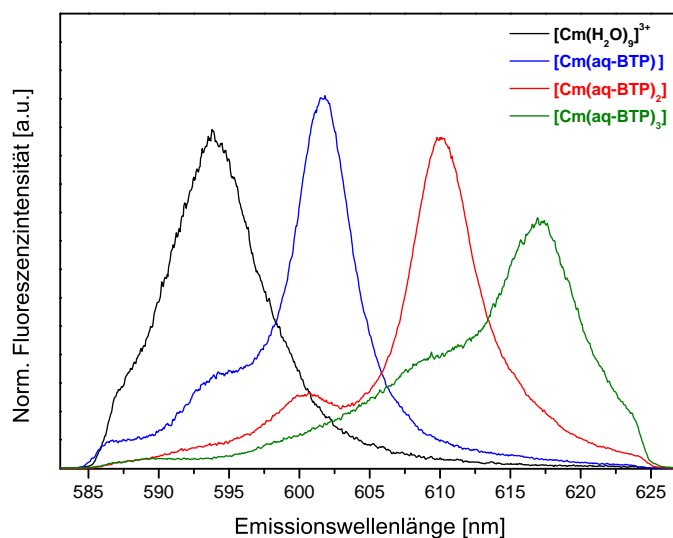
Es ist ersichtlich, dass in dem untersuchten aq-BTP-Konzentrationsbereich wiederum drei Cm(III)-aq-BTP-Komplexspezies existent sind. Während die fluoreszenzspektroskopischen Charakteristika wie Bandenform und Position der Emissionsbanden mit denen in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 identifizierten [Cm(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Spezies (n = 1 – 3) nahezu identisch sind, macht sich ein signifikanter Einfluss der höheren Ionenstärke auf die Anteile der Cm(III)-aq-BTP-Spezies bemerkbar. So tritt die Fluoreszenzbande des 1:1-Komplexes ( $\lambda = 601.8$  nm) erst ab einer aq-BTP-Konzentration von  $1.0 \cdot 10^{-6}$  M auf und damit nahezu zeitgleich mit der des [Cm(aq-BTP)<sub>2</sub>]-Komplexes bei 610.0 nm. Die Emissionsbande der 1:3-Spezies bildet sich dagegen schon bei einer aq-BTP-Konzentration von  $4.0 \cdot 10^{-6}$  M und damit bei wesentlich niedrigeren Ligandkonzentrationen als in H<sub>2</sub>O, wo Konzentrationen  $> 4.0 \cdot 10^{-5}$  M aq-BTP notwendig sind.

Die Fluoreszenzlebensdauer dieser Komplexspezies ist mit  $\tau = 204.9$   $\mu$ s in sehr guter Übereinstimmung mit dem in H<sub>2</sub>O ermittelten Wert von  $\tau = 201.6$   $\mu$ s, was für eine vollständige Dehydratisierung der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) unter Berücksichtigung des Quenchverhaltens von aq-BTP-Moleküle spricht.



**Abb. 7.2:** Monoexponentielle Anpassung der Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission des 1:3-Cm(III)-aq-BTP-Komplexes,  $[\text{NaClO}_4] = 0.1$  M, pH 3.0,  $[\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 1.0 \cdot 10^{-3}$  M.

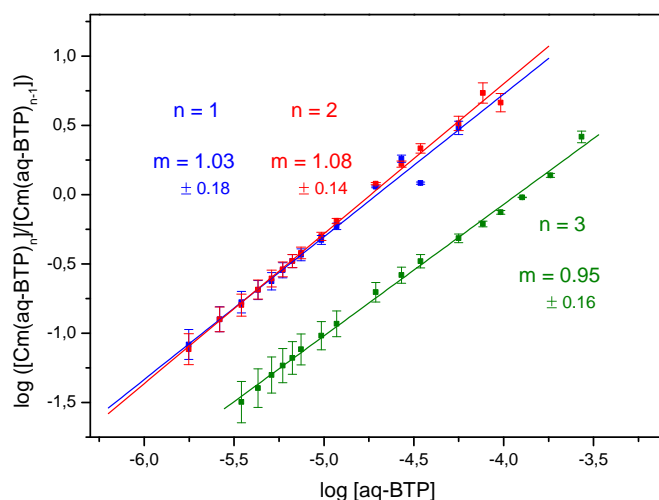
Die Spektren der Cm(III)-Reinkomponenten wurden analog den vorangegangenen Komplexierungsstudien iterativ aus den gemessenen Spektren erhalten (Abbildung 7.3). Unter Einsatz dieser konnten mit Hilfe der Peakentfaltung die Emissionsspektren der Titrationsreihe entfaltet werden.



**Abb. 7.3:** Normierte Emissionsspektren der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Spezies ( $n = 0 - 3$ ) in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 3.0.

### 7.1.2 Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>

Für die Berechnung der Spezieskonzentrationen der verschiedenen Cm(III)-aq-BTP-Komplexe aus den relativen Flächenanteilen wurden die Fluoreszenzintensitätsfaktoren, welche in H<sub>2</sub>O bestimmt wurden (siehe Tabelle 5.1) verwendet. Die Auftragung des Logarithmus der Konzentrationsverhältnisse  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]/[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_{n-1}]$  ( $n = 1 - 3$ ) gegen die logarithmische freie aq-BTP-Konzentration (Steigungsanalyse, siehe Gl. 5.7) ist in Abbildung 7.4 gezeigt.



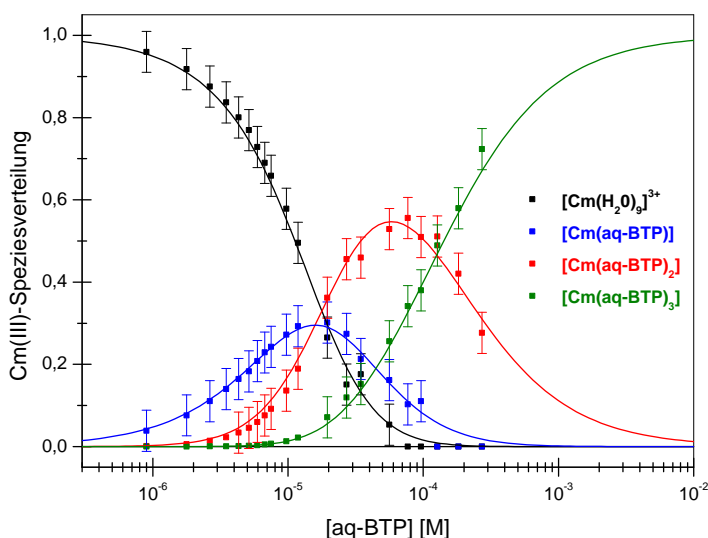
**Abb. 7.4:** Doppeltlogarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]/[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_{n-1}]$  ( $n = 1 - 3$ ) gegen die freie aq-BTP-Konzentration in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 3.0.

Die lineare Anpassung der Daten liefert Regressionsgeraden mit Steigungen von  $1.03 \pm 0.18$ ,  $1.08 \pm 0.14$  und  $0.98 \pm 0.16$ . Alle Werte ergeben innerhalb der Fehlergrenzen die zu erwartenden Steigungen von eins, was die schrittweise Bildung der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Spezies ( $n = 1 - 3$ ) nach dem in Gleichung 5.5 vorgeschlagenen Komplexierungsmodell bestätigt. Die nach Gleichung 5.6 berechneten konditionellen Komplexstabilitätskonstanten  $\log K_n$  und additiven Stabilitätskonstanten  $\log \beta_n$  der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexspezies in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 3.0 sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

**Tab. 7.1:** Konditionelle  $\log K_n$  und  $\log \beta_n$ -Werte der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexspezies ( $n = 1 - 3$ ) in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> (pH 3.0).

| Cm(III)-aq-BTP |               |                |
|----------------|---------------|----------------|
| n              | $\log K_n$    | $\log \beta_n$ |
| 1              | $4.7 \pm 0.1$ | $4.7 \pm 0.1$  |
| 2              | $4.8 \pm 0.1$ | $9.5 \pm 0.2$  |
| 3              | $3.9 \pm 0.1$ | $13.4 \pm 0.3$ |

Eine Cm(III)-Speziesverteilung als Funktion der aq-BTP-Konzentration, die mit den in Tabelle 7.1 angegebenen  $\log \beta_n$ -Werten berechnet wurde, ist in Abbildung 7.5 zusammen mit den spektroskopisch ermittelten Cm(III)-Speziesanteilen der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe gezeigt.



**Abb. 7.5:** Speziesverteilung von Cm(III) als Funktion von  $[\text{aq-BTP}]$  in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 3.0. Punkte: experimentelle Werte, Linien: berechnet mit  $\log \beta_1 = 4.7$ ,  $\log \beta_2 = 9.5$  und  $\log \beta_3 = 13.4$ .

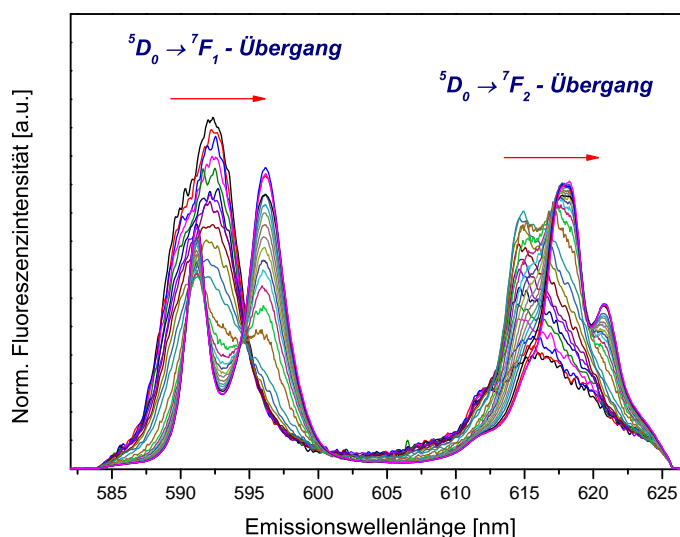


Der 1:1-Cm(III)-aq-BTP-Komplex bildet sich bei einer aq-BTP-Konzentration von  $1.0 \cdot 10^{-6}$  M, wobei er einen maximalen Anteil von 30 % bei  $[\text{aq-BTP}] = 1.6 \cdot 10^{-5}$  M besitzt. Im Vergleich zu der Cm(III)-Speziation in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 (siehe Abb. 5.10) weist der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})]$ -Komplex in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> (pH 3.0) damit einen deutlich niedrigeren maximalen Anteil auf und bildet sich erst bei einer zehnfach höheren Ligandenkonzentration. Im aq-BTP-Konzentrationsbereich von  $4.5 \cdot 10^{-6}$  M bis  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M liegt die  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_2]$ -Spezies mit einem maximalen Anteil von 55 % bei  $5.8 \cdot 10^{-5}$  M Ligand vor. Ab einer aq-BTP-Konzentration von  $1.5 \cdot 10^{-4}$  M ist der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex die dominierende Spezies.

## 7.2 Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>

### 7.2.1 Emissionsspektren und Speziation

Die flächennormierten Eu(III)-Emissionsspektren in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung bei pH 3.0 sind in Abhängigkeit von der aq-BTP-Konzentration in Abbildung 7.6 gezeigt.

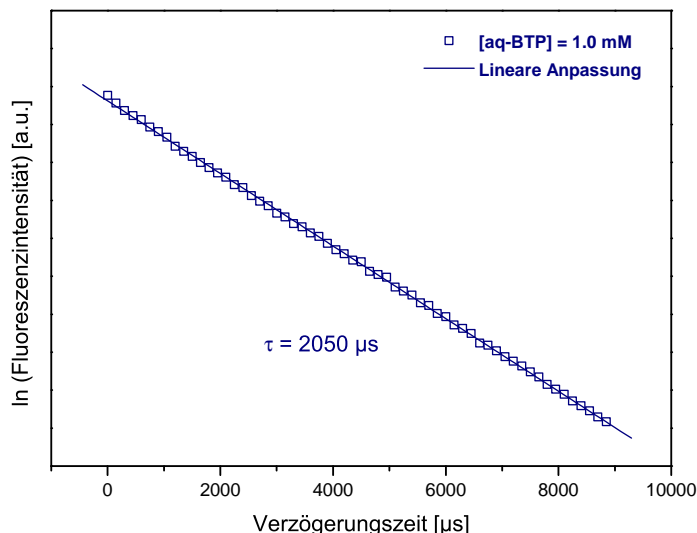


**Abb. 7.6:** Normierte Emissionsspektren von Eu(III) mit steigender aq-BTP-Konzentration in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 3.0,  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.35 \cdot 10^{-5}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 0 - 5.45 \cdot 10^{-4}$  M.

Hierbei führt die sukzessiv steigende Konzentration an aq-BTP im Falle des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs zu einer zweifachen Aufspaltung der entsprechenden Emissionsbande mit Maxima bei 591.0 nm und 596.2 nm, während sich die  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Fluoreszenzbande unter Aufspaltung bathochrom um ca. 3.4 nm verschiebt. Damit entspricht die Evolution der Eu(III)-Fluoreszenzspektren in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung im Wesentlichen der in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0. Ebenso liefert die mittels ITFA durchgeführte Komponentenanalyse der aufgenommenen Spektren die zu der erwartenden Anzahl von vier unterschiedlichen Eu(III)-Komponenten.

Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes folgt einem

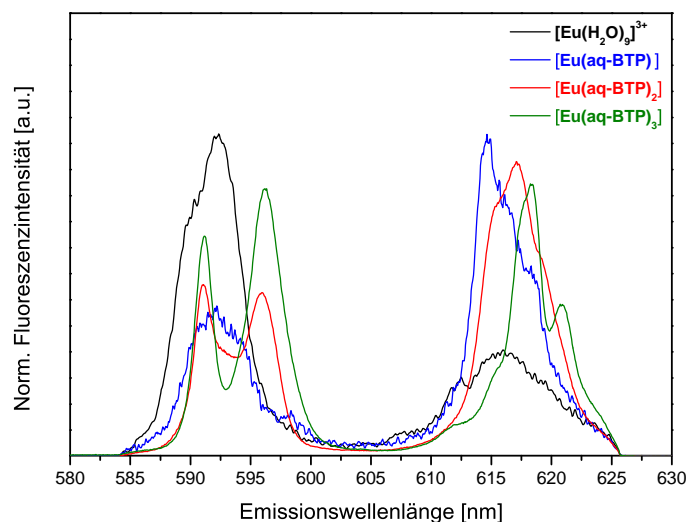
monoexponentiellen Zeitgesetz mit  $\tau = 2050 \pm 120 \mu\text{s}$  (Abb. 7.7), was im Rahmen des Fehlers mit dem Wert für  $\tau$  von  $1960 \pm 115 \mu\text{s}$  in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 übereinstimmt und die Abwesenheit von quenchenden Wasserliganden bestätigt.



**Abb. 7.7:** Monoexponentielle Anpassung der Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission des 1:3-Eu(III)-aq-BTP-Komplexes,  $[\text{NaClO}_4] = 0.1 \text{ M}$ , pH 3.0,  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{aq-BTP}] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Ein starker Einfluss der höheren Ionenstärke auf die spektralen Anteile der jeweiligen Eu(III)-aq-BTP-Spezies, welcher bereits im analogen Cm(III)-System beobachtet wurde, ist auch hier zu erkennen. Die scharfe Emissionsbande der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})]$ -Spezies bei 614.5 nm ist in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> deutlich schwächer ausgeprägt, was auf einen geringeren Anteil dieser Spezies schließen lässt und mit den spektroskopischen Ergebnissen der Cm(III)-Komplexierung übereinstimmt. Zudem tritt das charakteristische Aufspaltungsmuster der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Emissionsbande des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes bereits bei aq-BTP-Konzentrationen von  $3.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  auf. Im H<sub>2</sub>O-System ist dies erst bei  $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  aq-BTP der Fall.

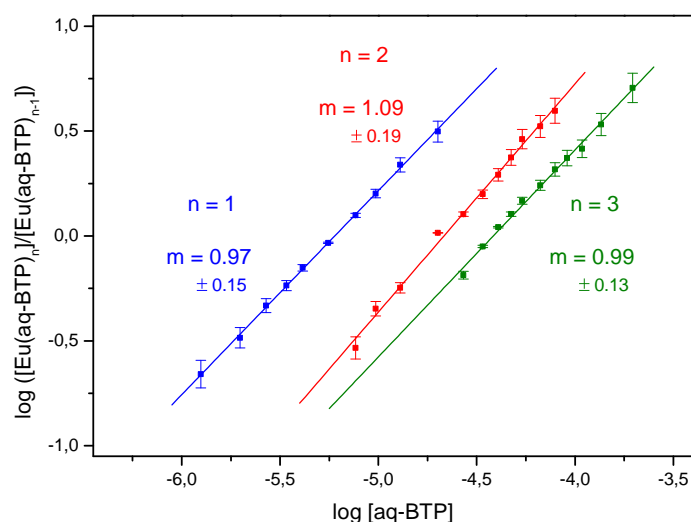
Für die Bestimmung der relativen Flächenanteile der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Spezies ( $n = 1 - 3$ ) wurden die aufgenommenen Spektren der Titration (Abb. 7.6) mittels Peakentfaltung unter Verwendung der in Abbildung 7.8 dargestellten Spektren der verschiedenen Eu(III)-Komponenten ausgewertet.



**Abb. 7.8:** Normierte Emissionsspektren der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Spezies ( $n = 0 - 3$ ) in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 3.0.

### 7.2.2 Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der Eu(III)-aq-BTP-Komplexe in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>

Die Spezieskonzentrationen der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe ( $n = 0 - 3$ ) wurden unter Berücksichtigung der relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren, welche in H<sub>2</sub>O bestimmt wurden (siehe Tabelle 5.4), aus den entsprechenden relativen Flächenanteilen berechnet. Der Logarithmus der Konzentrationsverhältnisse  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]/[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_{n-1}]$  ( $n = 1 - 3$ ) ist in Abbildung 7.9 gegen die logarithmische freie aq-BTP-Konzentration gemäß Gleichung 5.7 aufgetragen.



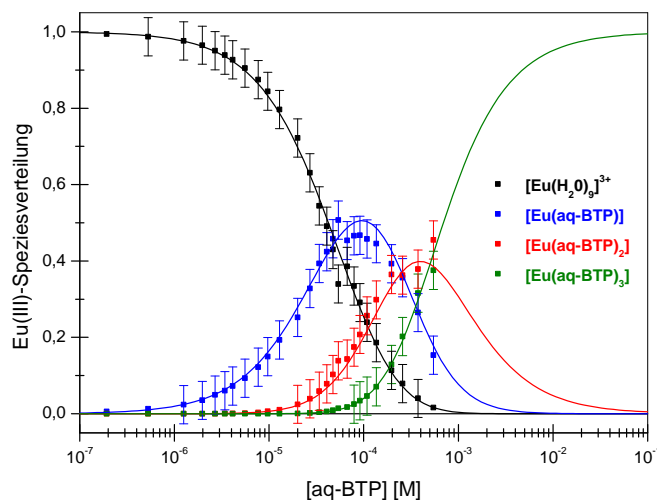
**Abb. 7.9:** Doppeltlogarithmische Auftragung des Speziesverhältnisses  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]/[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_{n-1}]$  ( $n = 1 - 3$ ) gegen die freie aq-BTP-Konzentration in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 3.0.

Die lineare Regression der Daten liefert Geraden mit Steigungen von  $0.97 \pm 0.15$ ,  $1.09 \pm 0.19$  und  $0.99 \pm 0.13$ , was eine schrittweise Bildung der [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Spezies (n = 1 – 3) nach dem in Gleichung 5.5 postulierten Komplexierungsmodell verifiziert. Die nach Gleichung 5.6 berechneten konditionellen Komplexstabilitätskonstanten  $\log K_n$  und additiven Stabilitätskonstanten  $\log \beta_n$  der [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexspezies in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 3.0 sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

**Tab. 7.2:** Konditionelle  $\log K_n$  und  $\log \beta_n$ -Werte der [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexspezies (n = 1 – 3) in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> (pH 3.0).

| Eu(III)-aq-BTP |               |                |
|----------------|---------------|----------------|
| n              | $\log K_n$    | $\log \beta_n$ |
| 1              | $4.3 \pm 0.1$ | $4.3 \pm 0.1$  |
| 2              | $3.7 \pm 0.1$ | $8.0 \pm 0.2$  |
| 3              | $3.3 \pm 0.1$ | $11.3 \pm 0.3$ |

In Abbildung 7.10 ist die mit den  $\log \beta_n$ -Werten in Tabelle 7.2 berechnete Eu(III)-Speziesverteilung (Linien) den experimentell ermittelten Speziesanteilen (Punkte) der [Eu(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe (n = 0 – 3) gegenübergestellt.



**Abb. 7.10:** Speziesverteilung von Eu(III) als Funktion von [aq-BTP] in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> bei pH 3.0. Punkte: experimentelle Werte, Linien: berechnet mit  $\log \beta_1 = 4.3$ ,  $\log \beta_2 = 8.0$  und  $\log \beta_3 = 11.3$ .

Die Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP setzt bei einer Ligandenkonzentration von  $2.5 \cdot 10^{-6}$  M mit der Bildung der [Eu(aq-BTP)]-Spezies ein. Bei  $[aq-BTP] = 8.0 \cdot 10^{-5}$  M weist dieser Komplex seinen maximalen Anteil von 48 % auf. Im Konzentrationsbereich von  $3.0 \cdot 10^{-5}$  M bis  $1.0 \cdot 10^{-2}$  M liegt die [Eu(aq-BTP)<sub>2</sub>]-Spezies mit einem maximalen

Anteil von 42 % bei  $3.8 \cdot 10^{-4}$  M Ligand vor. Ab einer aq-BTP-Konzentration von  $7.0 \cdot 10^{-4}$  M dominiert die 1:3-Eu(III)-aq-BTP-Spezies das System. Im Vergleich zum wässrigen System bei pH 3.0 weist der [Eu(aq-BTP)]-Komplex in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> einen geringen Anteil auf und bildet sich erst bei höheren Ligandkonzentrationen. Die 1:2- und vor allem die 1:3-Spezies werden dagegen schon bei niedrigeren aq-BTP-Konzentrationen gebildet.

### 7.3 Diskussion der Stabilitätskonstanten

Die konditionellen Stabilitätskonstanten der [M(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung bei pH 3.0 sind mit den entsprechenden logβ<sub>n</sub>-Werten in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 in Tabelle 7.3 aufgeführt. Während die logβ<sub>2</sub>-Werte der 1:2-Komplexe in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>

**Tab. 7.3:** Vergleich der konditionellen logβ<sub>n</sub>-Werte der [M(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexspezies in H<sub>2</sub>O (pH 3.0) und in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> (pH 3.0).

| n | logβ <sub>n</sub> (0.001 M HClO <sub>4</sub> ) |            |            | logβ <sub>n</sub> (0.1 M NaClO <sub>4</sub> ) |            |            |
|---|--|------------|------------|---|------------|------------|
|   | Cm(III)  | Eu(III)    | Δ          | Cm(III)                                       | Eu(III)    | Δ          |
| 1 | 5.4 ± 0.1                                      | 5.2 ± 0.1  | <b>0.2</b> | 4.7 ± 0.1                                     | 4.3 ± 0.1  | <b>0.4</b> |
| 2 | 9.3 ± 0.2                                      | 8.0 ± 0.2  | <b>1.3</b> | 9.5 ± 0.2                                     | 8.0 ± 0.2  | <b>1.5</b> |
| 3 | 12.2 ± 0.3                                     | 10.2 ± 0.3 | <b>2.0</b> | 13.4 ± 0.3                                    | 11.3 ± 0.3 | <b>2.1</b> |

bzw. H<sub>2</sub>O im Rahmen der Fehlergenauigkeit übereinstimmen existieren eindeutige Unterschiede im Falle der [M(aq-BTP)]- und [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies. Hierbei nimmt der logβ<sub>1</sub>-Wert des 1:1-Cm(III)- und Eu(III)-Komplexes um 0.7 (Cm(III)) bzw. 0.9 (Eu(III)) ab, während die Stabilitätskonstanten der [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies um 1.2 (Cm(III)) bzw. 1.0 (Eu(III)) logarithmische Einheiten ansteigen. Hervorzuheben ist, dass die in H<sub>2</sub>O beobachteten Differenzen zwischen den Stabilitätskonstanten der jeweiligen 1:n-Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe, welche die Selektivität des aq-BTP widerspiegeln, erhalten bleiben. In 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung errechnet sich aus der Differenz der logβ<sub>3</sub>-Werte nach Gl. 5.13 ein theoretischer Trennfaktor von  $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}^{\text{theo}} = 126$ , welcher mit dem in H<sub>2</sub>O ermittelten Wert von  $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}^{\text{theo}} = 100$  und dem durch Extraktion bestimmten Wert von  $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} = 150$  sehr gut übereinstimmt<sup>[7]</sup>.

Trotz vergleichbarer Trennfaktoren in den unterschiedlichen Medien veranschaulichen die Ergebnisse, dass die Komplexierungsreaktionen von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP eine starke Abhängigkeit von der Ionenstärke aufweisen. Qualitativ betrachtet führt eine Erhöhung der Ionenstärke auf 0.1 M NaClO<sub>4</sub> zu einer Destabilisierung der 1:1-M(III)-Spezies zu Gunsten der Stabilisierung des finalen [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes, während die logβ<sub>2</sub>-Werte in diesem Ionenstärkebereich weitestgehend konstant bleiben. Eine Interpretation dieses Sachverhalts kann auf Basis der unterschiedlichen Ladungen

der M(III)-aq-BTP-Komplexe erfolgen. Aus der Literatur ist bekannt, dass hochgeladene Komplexspezies wie  $[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$  mit zunehmender Ionenstärke bedeutend besser stabilisiert werden, was sich in einem Anstieg der zugehörigen konditionellen Komplexstabilitätskonstanten äußert<sup>[178]</sup>. Die thermodynamischen Stabilitäten der  $[\text{Cm}(\text{CO}_3)_n]^{3-2n}$ -Komplexe ( $n = 0 - 4$ ) steigen mit zunehmender Ionenstärke ebenfalls deutlich an, wobei die höher negativ geladenen Cm(III)-Carbonatspezies eine stärkere Stabilisierung erfahren<sup>[179]</sup>.

Überträgt man diese Zusammenhänge auf die  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe, deren Gesamtladung bei vierfach negativ geladenen aq-BTP-Liganden von  $-1$  (1:1), über  $-5$  (1:2) auf  $-9$  (1:3) ansteigt, kann die Stabilisierung des hochgeladenen  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes erklärt werden. Eine Gesamtladung der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies von  $-9$  erscheint dabei sehr hoch und könnte zur Anlagerung von weiteren Kationen und einer damit einhergehenden partiellen Ladungskompensation führen. Unter Berücksichtigung der Größe des Komplexes und seiner Ladungsverteilung in Form des Ionenpotentials  $I_p$  könnte eine solche stark negativ geladene Spezies dennoch existent sein. Das  $I_p$  definiert sich durch den Quotienten aus Ladung und Radius in Angström und dient als Maß für die Ladungsdichteverteilung<sup>[180]</sup>. Für die sphärischen 1:3-M(III)-Komplexe mit aq-BTP weist das Ionenpotential einen Wert von  $-0.81$  auf. Dieser ist vergleichbar mit den Werten für Fluorid ( $I_p = -0.75$ ) und Chlorid ( $I_p = -0.55$ ) (siehe Tab. 7.4), was verdeutlicht, dass die hohe negative Ladung der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) über einen relativ großen Raum verteilt ist. Daher können die 1:3-M(III)-Spezies durchaus als neunfach negativ geladene Komplexe in Lösung vorkommen. Eine quantitative

**Tab. 7.4:** Ladung, effektiver Ionenradius und Ionenpotential der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) sowie des Fluorid- und Chloridanions.

| Spezies                        | Ladung | effektiver Ionenradius [ $\text{\AA}$ ] | Ionenpotential |
|--------------------------------|--------|---|----------------|
| $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ | $-9$   | $11.1^a$                                | $-0.81$        |
| $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ | $-9$   | $11.1^a$                                | $-0.81$        |
| Fluorid                        | $-1$   | $1.33^b$                                | $-0.75$        |
| Chlorid                        | $-1$   | $1.81^b$                                | $-0.55$        |

<sup>a</sup> Radien aus DFT-optimierten Strukturdaten (Kap. 10) ; <sup>b</sup> Daten aus Ref.<sup>[47]</sup>

Beschreibung des Ionenstärkeinflusses im Sinne einer Extrapolation der konditionellen Stabilitätskonstanten auf  $I = 0$  ist allerdings nicht möglich, da die beiden Datensätze bei  $I = 0.001$  M bzw.  $0.1$  M zu unterschiedlichen  $\log \beta_n^0$ -Werten ( $n = 1 - 3$ ) führen. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der hohen Ladung und großen räumlichen Ausdehnung der M(III)-aq-BTP-Komplexe, welche im Hinblick auf eine quantitative Ionenstärkekorrektur einen Extremfall darstellen, der in den etablierten Korrekturmodellen nicht adäquat berücksichtigt werden kann. In der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung existiert zwar der Ionengrößeparameter  $a_j$ , der die Komplexgröße und -ladung einbezieht, allerdings sind die von Kielland angegebenen  $a_j$ -Werte auf kleine Ionen und Komplexe beschränkt<sup>[181]</sup>.

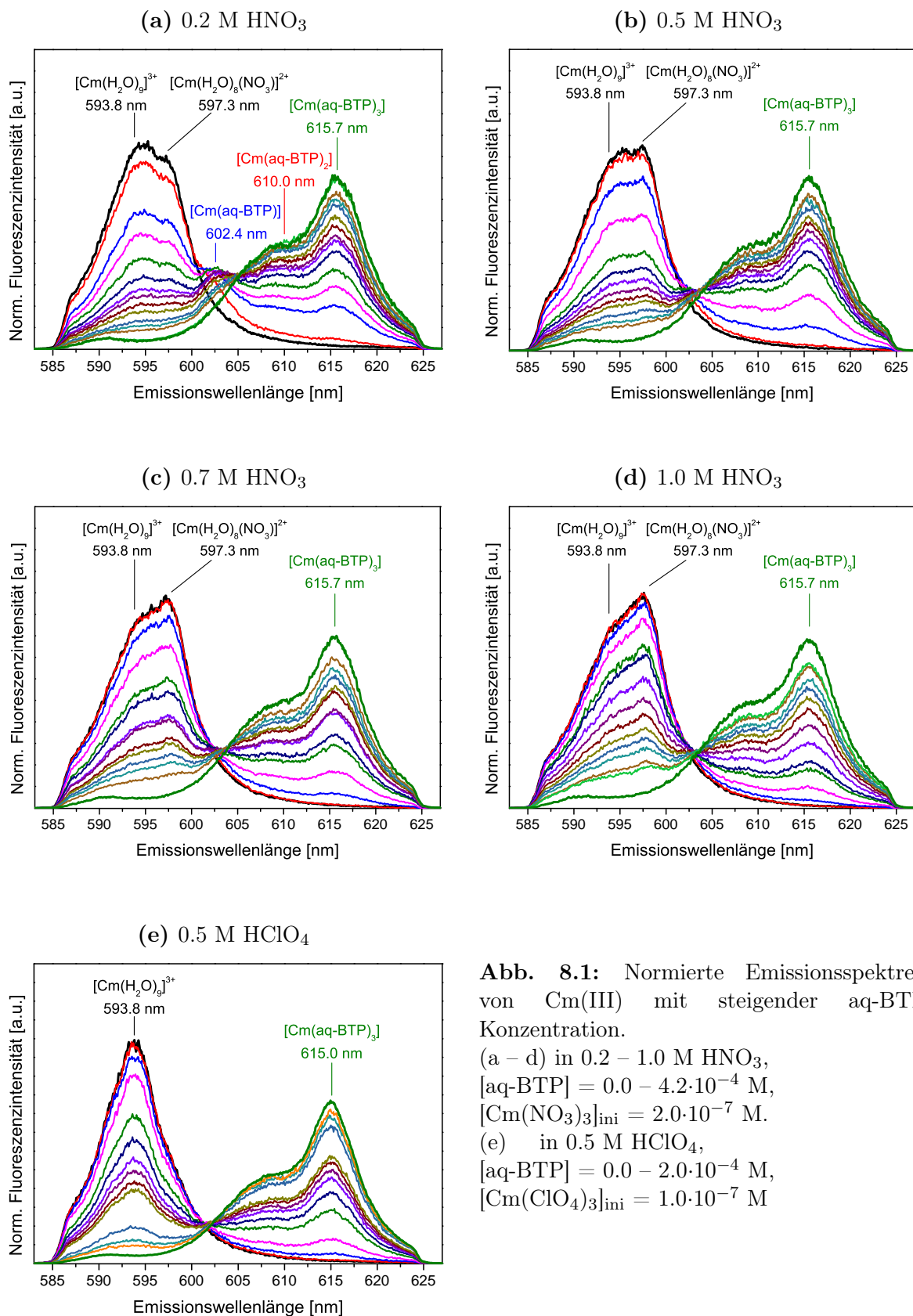
# 8 Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub>

Da die Trennung der trivalenten Actiniden von den Lanthaniden im Rahmen des i-SANEX-Prozess aus salpetersaurer Lösung (ca. 0.5 M HNO<sub>3</sub>)<sup>[7]</sup> erfolgt, wurde im Folgenden die Koordination von Cm(III) und Eu(III) im Konzentrationsbereich von 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> untersucht. Um darüber hinaus Informationen über den Einfluss der Nitrationen auf die Komplexierungsreaktionen zu erhalten, wurden vergleichende Experimente in 0.5 M Perchlorsäure durchgeführt.

## 8.1 Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP in HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub>

### 8.1.1 Emissionsspektren und Speziation

Die flächennormierten Emissionsspektren von Cm(III) in Gegenwart steigender aq-BTP-Konzentrationen in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>3</sub> sind in Abb. 8.1a – 8.1e dargestellt. Der Salpetersäureeinfluss macht sich bereits in den Cm(III)-Solvensspektren bemerkbar, welche sich anteilig aus den Emissionsbanden des Cm(III)-Aquoions bei 593.8 nm und des [Cm(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>]-Komplexes bei 597.3 nm zusammensetzen. Die Lage der Bande der detektierten Cm(III)-NO<sub>3</sub>-Spezies steht dabei in gutem Einklang mit den lumineszenzspektroskopisch bestimmten Literaturwerten<sup>[56,182]</sup>. Mit steigender HNO<sub>3</sub>-Konzentration nimmt der Anteil des Cm(III)-Mononitrato-Komplexes kontinuierlich zu (siehe Abb. 8.2a). Gleichzeitig steigt auch die Fluoreszenzlebensdauer von Cm(III) in den salpetersauren Lösungen von  $\tau = 68.6 \mu\text{s}$  in 0.2 M HNO<sub>3</sub> auf 73.9  $\mu\text{s}$  in 1.0 M HNO<sub>3</sub> an, was ebenfalls eine Folge der zunehmenden Nitrat-Komplexierung ist (siehe Abbildung 8.2b). Hierbei folgen die Fluoreszenzabklingkurven von Cm(III) in Anwesenheit von unterschiedlichen Konzentrationen an HNO<sub>3</sub> monoexponentiellen Zeitgesetzen. Dies lässt sich auf einen schnellen Ligandenaustausch von Nitrat und Lösungsmittelmolekülen im Vergleich zur Relaxationszeit des angeregten Cm(III)-Ions zurückführen, der in der Literatur sowohl für NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, als auch für weitere Anionen wie SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> beschrieben wurde<sup>[56,183]</sup>. Der Vergleich der in 0.2 bis 0.9 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung ermittelten Cm(III)-Lebensdauern von 69.5 – 74.5  $\mu\text{s}$ <sup>[182]</sup> mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten zeigt eine gute Übereinstimmung.

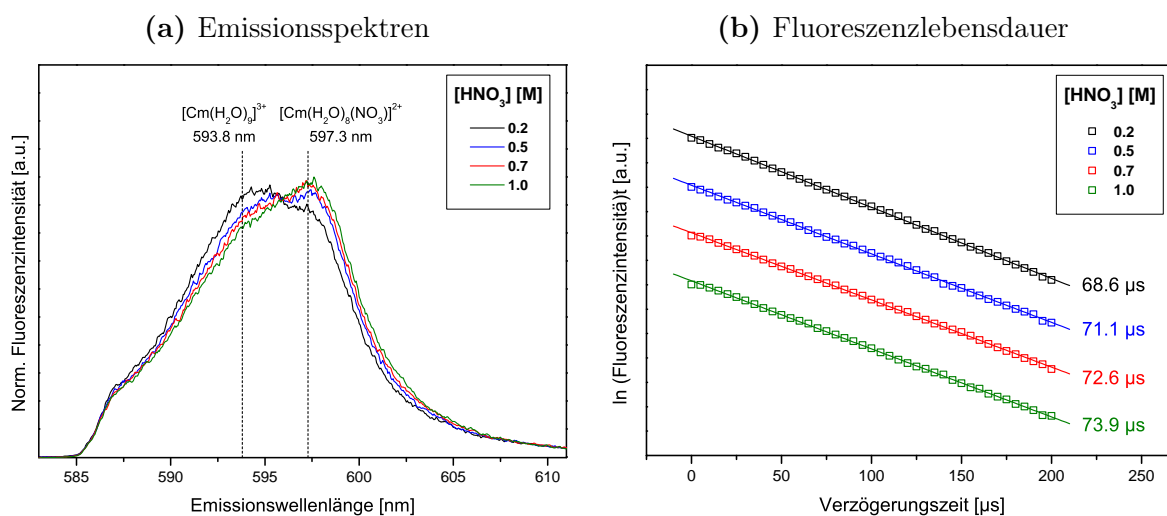


**Abb. 8.1:** Normierte Emissionsspektren von Cm(III) mit steigender aq-BTP Konzentration.

(a – d) in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub>,  
 [aq-BTP] = 0.0 – 4.2·10<sup>-4</sup> M,  
 [Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>ini</sub> = 2.0·10<sup>-7</sup> M.

(e) in 0.5 M HClO<sub>4</sub>,  
 [aq-BTP] = 0.0 – 2.0·10<sup>-4</sup> M,  
 [Cm(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>ini</sub> = 1.0·10<sup>-7</sup> M



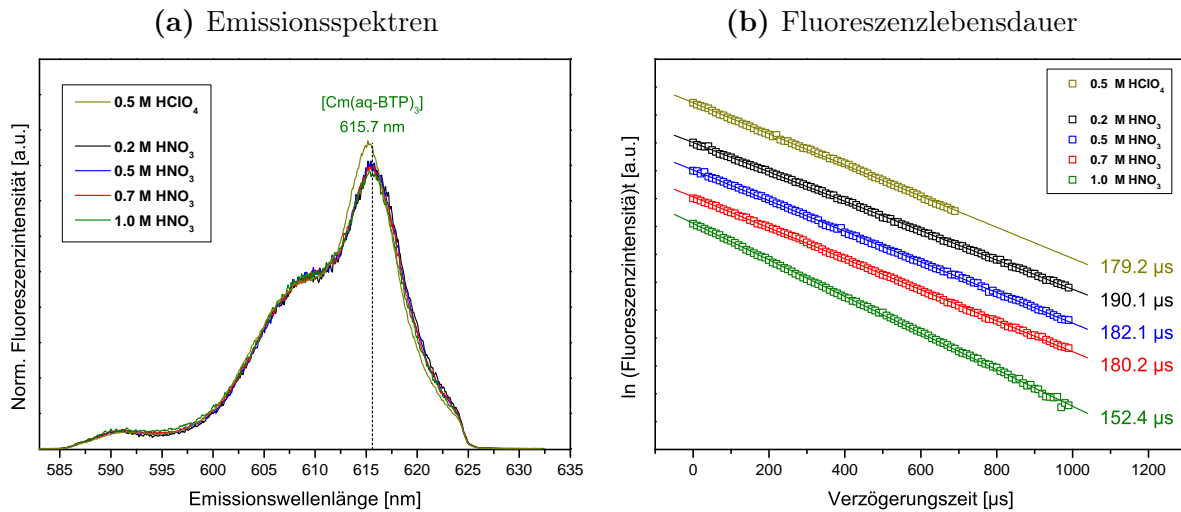


**Abb. 8.2:** Links: Normierte Emissionsspektren von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub>, [Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = 2.0·10<sup>-7</sup> M. Rechts: Zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität von Cm(III) in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub>.

Die Titration der salpetersauren Cm(III)-Lösungen mit aq-BTP führt zum Auftreten einer Emissionsbande bei 615.7 nm, in perchlorsaurem Medium bei 615.0 nm. Wie später anhand von Steigungsanalysen (Kapitel 8.1.3) und auf Basis der Fluoreszenzlebensdauern gezeigt wird, handelt es sich in beiden Fällen um einen [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplex, welcher auch im wässrigen System bei pH 3.0 identifiziert wurde. In Bezug auf das Cm(III)-Aquoion ist die Emissionsbande dieser Spezies um 21.9 nm (0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub>) bzw. 21.2 nm (0.5 M HClO<sub>4</sub>) bathochrom verschoben. Die Fluoreszenzemission des analogen 1:3-Komplexes in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 weist dagegen eine Verschiebung von  $\Delta\lambda = 23.4$  nm auf. Die Bandenform und Position der heißen Banden relativ zum Emissionsmaximum sind dabei in allen Lösungsmitteln sehr ähnlich.

Die zeitliche Abnahme der Fluoreszenz der [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub> ist in Abbildung 8.3b gezeigt. In allen untersuchten Fällen (a – e) kann die Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenz durch eine monoexponentielle Anpassung beschrieben werden, woraus Fluoreszenzlebensdauern von 190.1 μs (0.2 M HNO<sub>3</sub>), 182.1 μs (0.5 M HNO<sub>3</sub>), 180.2 μs (0.7 M HNO<sub>3</sub>) und 152.4 μs (1.0 M HNO<sub>3</sub>) resultieren. In 0.5 M HClO<sub>4</sub> weist  $\tau$  einen Wert von 179.2 μs auf. Wie bereits bei pH 3.0, wo eine Lebensdauer von 201.6 μs ermittelt wurde, sind alle  $\tau$ -Werte signifikant kürzer als man für ein Cm(III)-Ion mit vollständig substituierter Hydrathülle erwarten würde ( $\tau = 1250$  μs)<sup>[184]</sup>. Diese Diskrepanz kann auf Energietransferprozesse zwischen dem angeregten Cm(III) und dem aromatischen aq-BTP-Molekül zurückgeführt werden und wurde auch im Falle von [Cm(*n*-Pr-BTP)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> ( $\tau = 345$  μs in MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1)<sup>[70]</sup> bzw. 313 μs in 1-Octanol<sup>[67]</sup>) in der Literatur beschrieben.

Darüber hinaus nimmt die Fluoreszenzlebensdauer von Cm(III) mit steigender HNO<sub>3</sub>-Konzentration ab. Da im Falle der 1:3-Komplexe neben den neun N-Donor-Koordinationsstellen sich kein Nitrat in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) befindet, könnte die Ursachen für die Abnahme von  $\tau$  eine mit



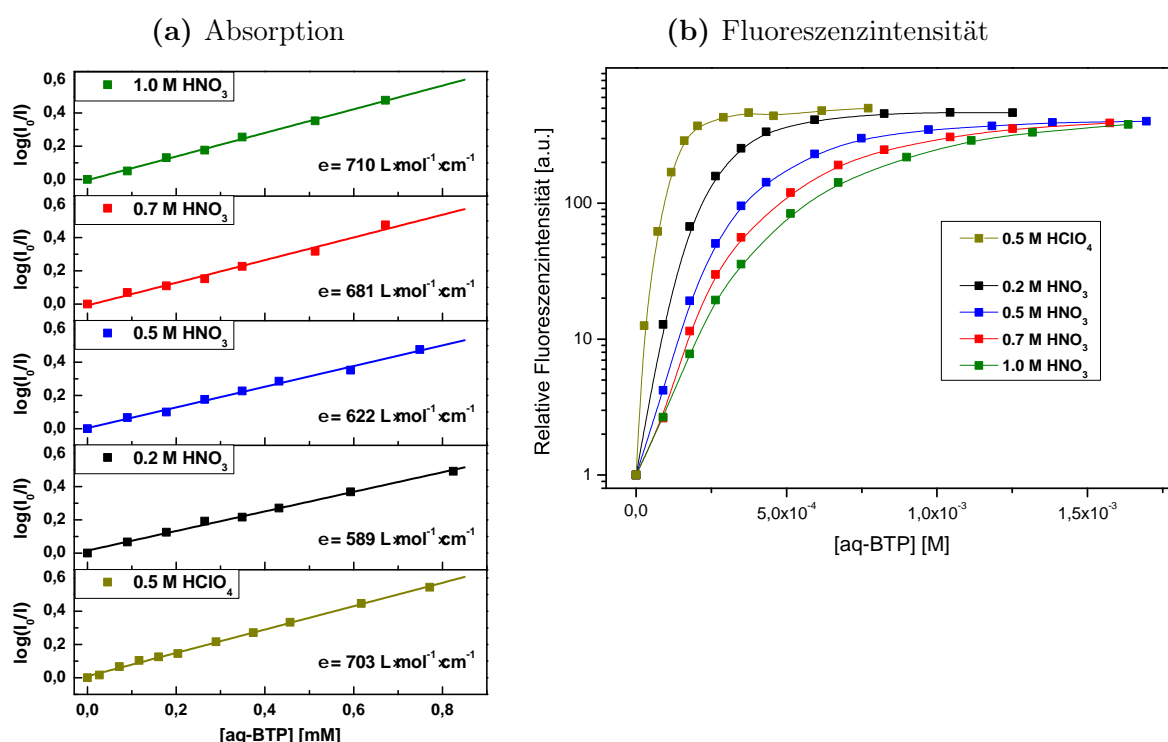
**Abb. 8.3:** Links: Normierte Emissionsspektren von  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$  in 0.2 – 1.0 M  $\text{HNO}_3$  und 0.5 M  $\text{HClO}_4$ ,  $[\text{Cm}(\text{NO}_3)_3] = 1.4 \cdot 10^{-7}$  M,  $[\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3] = 1.4 \cdot 10^{-7}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 3.8 - 4.2 \cdot 10^{-4}$  M. Rechts: Zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexspezies in 0.2 – 1.0 M  $\text{HNO}_3$  und 0.5 M  $\text{HClO}_4$ .

steigender Protonenkonzentration einsetzende Ligandprotonierung sein. Diese verändert die elektronische Struktur von aq-BTP, was sich in einem modifizierten Quench-Verhalten mit deutlichen Auswirkungen auf die Lebensdauer des angeregten  ${}^6\text{D}'_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}'_{7/2}$ -Zustands äußert. Die unterschiedliche Form und Lage der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Emissionsbanden in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{HClO}_4$  (Abb. 8.3a) zeigt, dass die jeweiligen Säurenionen in der äußeren Koordinationssphäre mit den koordinierten aq-BTP-Liganden verschieden wechselwirken, was die lokale Cm(III)-Symmetrie und die elektronische Struktur des  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes beeinflusst.

Im Gegensatz zum wässrigen System bei pH 3.0 sind in den salpeter- und perchlorsauren Medien nur sehr geringe Anteile der Emissionsbanden der 1:1- und 1:2-Cm(III)-Komplexe mit aq-BTP präsent. Stattdessen findet die direkte Umsetzung der Cm(III)-Solvensspezies zum finalen  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex statt. Damit ist der 1:3-Komplex die dominierende Komplexspezies unter stark sauren Bedingungen, während die Cm(III)-Komplexe mit einem und zwei aq-BTP-Liganden keine Rolle mehr spielen. In 0.2 M  $\text{HNO}_3$  tritt die Emissionsbande des  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes ab einer aq-BTP-Konzentrationen von  $2.0 \cdot 10^{-5}$  M auf. Bei höheren Salpetersäurekonzentrationen bedarf es hierfür höhere Konzentrationen des Liganden, beispielsweise  $4.0 \cdot 10^{-5}$  M aq-BTP in 1.0 M  $\text{HNO}_3$ , was auf eine Abnahme der konditionellen Stabilitätskonstanten mit steigender  $\text{HNO}_3$ -Konzentration hindeutet. In 0.5 M  $\text{HClO}_4$  setzt die Bildung der 1:3-Cm(III)-Komplexe bei ca.  $1.0 \cdot 10^{-5}$  M aq-BTP ein. Dies kann auf die schwach koordinativen Eigenschaften des  $\text{ClO}_4^-$  zurückgeführt werden, welches im Gegensatz zu  $\text{NO}_3^-$  keine Komplexe mit den trivalenten Actiniden bildet und daher mit aq-BTP nicht konkurriert.

## 8.1.2 Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzintensitätsfaktoren

Um die Fluoreszenzintensitätsfaktoren der [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexspezies unter den verschiedenen aciden Bedingungen zu bestimmen, wurde zunächst das Absorptionsverhalten von aq-BTP bei der für die Anregung von Cm(III) verwendeten Wellenlänge von  $\lambda = 396.9$  nm untersucht und Extinktionskoeffizienten in den verschiedenen Säuren bestimmt. Der logarithmische Intensitätsquotient aus einfallendem und transmittiertem Laserlicht in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> bzw. 0.5 M HClO<sub>4</sub> ist in Abbildung 8.4a als Funktion der aq-BTP Konzentration aufgetragen. Die Extinktionskoeffizienten wurden durch lineare Anpassung dieser Werte gemäß des Lambert Beerschen Gesetzes erhalten und in Tabelle 8.1 zusammengestellt.



**Abb. 8.4:** Links: Logarithmus des Intensitätsquotient aus einfallendem und transmittiertem Laserlicht bei  $\lambda = 396.6$  nm als Funktion der aq-BTP Konzentration in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> bzw. 0.5 M HClO<sub>4</sub>. Rechts: Relative Fluoreszenzintensität von Cm(III) mit steigender aq-BTP-Konzentration in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> bzw. 0.5 M HClO<sub>4</sub>,  $[\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[\text{aq-BTP}] = 0.0 - 1.7 \cdot 10^{-3}$  M.

Wie bereits in den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen in Kap 4 gezeigt, steigen die Extinktionskoeffizienten von aq-BTP mit zunehmender Protonenkonzentration an. In HNO<sub>3</sub> nimmt der Extinktionskoeffizient von  $\epsilon_{396.6 \text{ nm}} = 589 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (0.2 M HNO<sub>3</sub>) auf  $\epsilon_{396.6 \text{ nm}} = 710 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (1.0 M HNO<sub>3</sub>) zu. In 0.5 M HClO<sub>4</sub> weist  $\epsilon_{396.6 \text{ nm}}$  einen Wert von  $703 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf, welcher im Vergleich mit dem Extinktionskoeffizienten in 0.5 M HNO<sub>3</sub> ( $\epsilon_{396.6 \text{ nm}} = 622 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) deutlich größer ist. Diese Differenz deutet auf eine unterschiedliche Wechselwirkung zwischen den Nitrat- bzw. Perchloratanionen und

dem aq-BTP-Liganden hin. Für die nachfolgende Bestimmung der FI-Faktoren wurden die hier bestimmten Werte für  $\epsilon_{396.6 \text{ nm}}$  zur Korrektur der Intensität des eingestrahlten Laserlichts eingesetzt.

Da die [Cm(aq-BTP)]- und [Cm(aq-BTP)<sub>2</sub>]-Komplexe unter aciden Bedingungen nur sehr geringe Anteile aufweisen und das Cm(III)-aq-BTP-System daher von der sofortigen Umsetzung zur finalen [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies dominiert wird, ist eine Ermittlung der relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren der 1:1- und 1:2-Cm(III)-Komplexspezies nicht möglich, jedoch auch nicht notwendig. Die relativen FI-Faktoren der [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in den verschiedenen Säuren wurde aus den bei hohen aq-BTP-Konzentrationen vorliegenden Intensitätsplateaus bestimmt (siehe Abb. 8.4b). In Tabelle 8.1 sind die auf diese Weise bestimmten  $f_{\text{Cm(aq-BTP)}_3}^{\text{rel}}$  in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub> zusammengefasst.

**Tab. 8.1:** Extinktionskoeffizienten von aq-BTP und relative Fluoreszenzintensitätsfaktoren der [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> bzw. 0.5 M HClO<sub>4</sub>.

| X <sup>-</sup>                | [HX] [M] | $\epsilon_{396.6 \text{ nm}}$<br>[L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ] | $f_{\text{Cm(aq-BTP)}_3}^{\text{rel}}$ |
|-------------------------------|----------|---|--|
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.2      | 589 ± 16  | 460 ± 46                               |
|                               | 0.5      | 622 ± 23  | 400 ± 40                               |
|                               | 0.7      | 681 ± 35  | 390 ± 39                               |
|                               | 1.0      | 710 ± 25  | 380 ± 38                               |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.5      | 703 ± 15  | 470 ± 47                               |

Alle Fluoreszenzintensitätsfaktoren liegen in einem engen Bereich von 380 ± 38 bis 470 ± 47, wobei innerhalb der Fehlergrenzen eine leichte Tendenz zu fallenden  $f_{\text{Cm(aq-BTP)}_3}^{\text{rel}}$  mit steigender Salpetersäurekonzentration zu erkennen ist. Der Vergleich der FI-Faktoren in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub> zeigt, dass ein höherer Wert im perchlorsauren Medium vorliegt. Dieser wird, wie bereits in Kap. 8.1.1 erläutert, auf einen unterschiedlichen Einfluss der Nitrat- bzw. Perchloratanionen auf die koordinierten aq-BTP-Liganden des [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplex zurückgeführt. Weitere Hinweise für solche Anion-Ligand-Wechselwirkungen finden sich in den relativen FI-Faktoren der analogen [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub> im weiteren Verlauf der Arbeit.

### 8.1.3 Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der Cm(III)-aq-BTP-Komplexe in HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub>

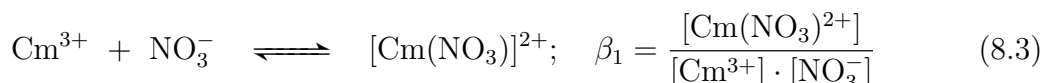
Aufgrund der spektroskopischen Ergebnisse, welche die direkte Bildung des [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes aus dem solvatisierten f-Elemention zeigen, wird das folgende Komplexbildungsgleichgewicht aufgestellt.



Hieraus ergibt sich unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes der in Gleichung 8.2 gezeigte Ausdruck für die Komplexstabilitätskonstante  $\beta_3$ .

$$\beta_3 = \frac{[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]}{[\text{Cm}(\text{aquo})] \cdot [\text{aq-BTP}]^3} \quad (8.2)$$

Weiterhin muss die Cm(III)-Komplexierung mit Nitrationen berücksichtigt werden, welche durch unten stehendes Gleichgewicht beschrieben wird.



Die Salpetersäure ist aufgrund des niedrigen  $\text{pk}_s$ -Werts von  $-1.44$ <sup>[43]</sup> in dem untersuchten Konzentrationsbereich von 0.2 bis 1.0 M vollständig dissoziiert, weshalb die Konzentration an  $\text{NO}_3^-$  der der HNO<sub>3</sub> entspricht. Die konditionellen  $\log\beta_1$ -Werte für  $\text{Cm}(\text{NO}_3)^{2+}$  in 0.2 bis 1.0 M HNO<sub>3</sub> wurde mit Hilfe der Specific Ion Interaction Theory (SIT) nach dem Brønsted-Guggenheim-Scatchard-Ansatz<sup>[185-188]</sup> berechnet. Die  $\log\beta_1^0$ -Werte für Cm(III)/Eu(III), die Debye-Hückel-Parameter und Ioneninteraktionskoeffizienten sind in Tabelle 8.2 gegeben. In Tabelle 8.3 sind die berechneten  $\log\beta_1$ -Werte zusammen mit der prozentualen Zusammensetzung der verschiedenen Cm(III)-Spezies in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration gezeigt.

**Tab. 8.2:** Zusammenstellung der für die Berechnung von  $\log\beta_1$  ( $\text{M}(\text{NO}_3)^{2+}$ ) ( $\text{M} = \text{Eu}(\text{III}), \text{Cm}(\text{III})$ ) eingesetzt Debye-Hückel-Parameter, Ioneninteraktionskoeffizienten und  $\log\beta_1^0$ -Werte.

| Parameter/Koeffizient                                  | Wert (T = 25°C)                      | Referenz |
|--|--------------------------------------|----------|
| $\log\beta_1^0$ ( $\text{Cm}(\text{NO}_3)^{2+}$ )      | 1.29                                 | [56]     |
| $\log\beta_1^0$ ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)^{2+}$ )      | 1.22                                 | [189]    |
| $A$  | 0.509                                | [190]    |
| $Ba_j$   | 1.50                                 | [190]    |
| $\epsilon(\text{NO}_3^-, \text{H}^+)$                  | 0.07 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ | [190]    |
| $\epsilon(\text{Cm}^{3+}, \text{NO}_3^-)^a$            | 0.27 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ | [190]    |
| $\epsilon(\text{Cm}(\text{NO}_3)^{2+}, \text{NO}_3^-)$ | 0.26 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ | [56]     |

<sup>a</sup> $\epsilon(\text{Cm}^{3+}, \text{NO}_3^-) \approx \epsilon(\text{Cr}^{3+}, \text{NO}_3^-)$ , siehe Ref.<sup>[56]</sup>

Zur Verifizierung der Stöchiometrie der in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> bzw. 0.5 M HClO<sub>4</sub> gebildeten Cm(III)-aq-BTP-Spezies wurden auf Basis von Gl. 8.4 Steigungsanalysen durchgeführt.

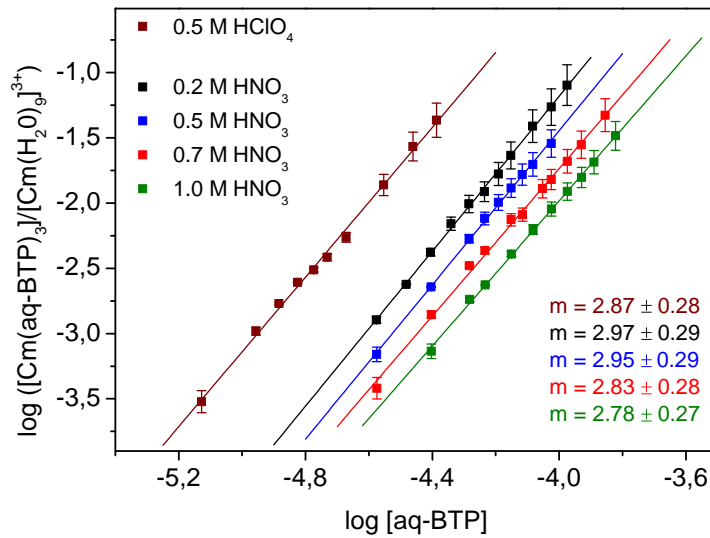
$$\log \left( \frac{[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]}{[\text{Cm}(\text{aquo})]} \right) = 3 \cdot \log[\text{aq-BTP}]_{\text{frei}} + \log\beta_3 \quad (8.4)$$

Die logarithmische Auftragung der Speziesverhältnisse  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]/[\text{Cm}(\text{aquo})]$  gegen den Logarithmus der freien aq-BTP-Konzentration ist in Abbildung 8.5

**Tab. 8.3:** Konditionelle  $\log\beta_1$ -Werte für die Cm(III)-Komplexierung mit Nitrat und prozentuale Zusammensetzung der verschiedenen Cm(III)-Spezies in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub>.

| [HNO <sub>3</sub> ] [M] | $\log\beta_1$ | [Cm(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup> [%] | [Cm(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> [%] |
|-------------------------|---------------|--|--|
| 0.2                     | 0.49          | 61.9   | 38.1   |
| 0.5                     | 0.28          | 50.9   | 49.1   |
| 0.7                     | 0.21          | 46.4   | 53.6   |
| 1.0                     | 0.14          | 41.1   | 58.9   |

gezeigt. Hierbei weisen die [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> bzw. 0.5 M HClO<sub>4</sub> aufgrund der großen FI-Faktoren ( $f_{\text{Cm(aq-BTP)}_3}^{\text{rel}} = 380\text{--}470$ ) selbst bei sehr hohen Ligandkonzentrationen nur geringe Spezieskonzentrationen auf, weshalb  $\log[\text{Cm(aq-BTP)}_3]/[\text{Cm(aquo)}]$  über den gesamten aq-BTP-Konzentrationsbereich negativ ist. Wie bereits in Kap. 5.2.3 erläutert ist auch in diesem Fall eine Steigungsanalyse zulässig, da die Präzision der spektroskopischen Daten aufgrund der linearen Korrelation zwischen der Spezieskonzentration und dem relativen Flächenanteil entsprechend Gl. 5.1 erhalten bleibt.


**Abb. 8.5:** Doppeltlogarithmische Auftragung der Speziesverhältnisse  $[\text{Cm(aq-BTP)}_3]/[\text{Cm(aquo)}]$  gegen die freie aq-BTP-Konzentration in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub>.

Für die Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub> weisen die Regressionsgeraden Steigungen von  $2.78 \pm 0.28$  bis  $2.95 \pm 0.29$  auf. Damit liegen alle Steigungen innerhalb des Fehlerbereichs um den Erwartungswert von 3, was das postulierte Komplexierungsgleichgewicht (Gl. 8.1) und die daraus resultierende Komplexstöchiometrie mit drei aq-BTP-Liganden verifiziert. Unter Berücksichtigung der Fluoreszenzintensitätsfaktoren in Tabelle 8.1 werden die konditionellen Komplexstabilitätskonstanten der [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in den

salpeter- und perchlorsauren Medien nach Gleichung 8.2 berechnet.

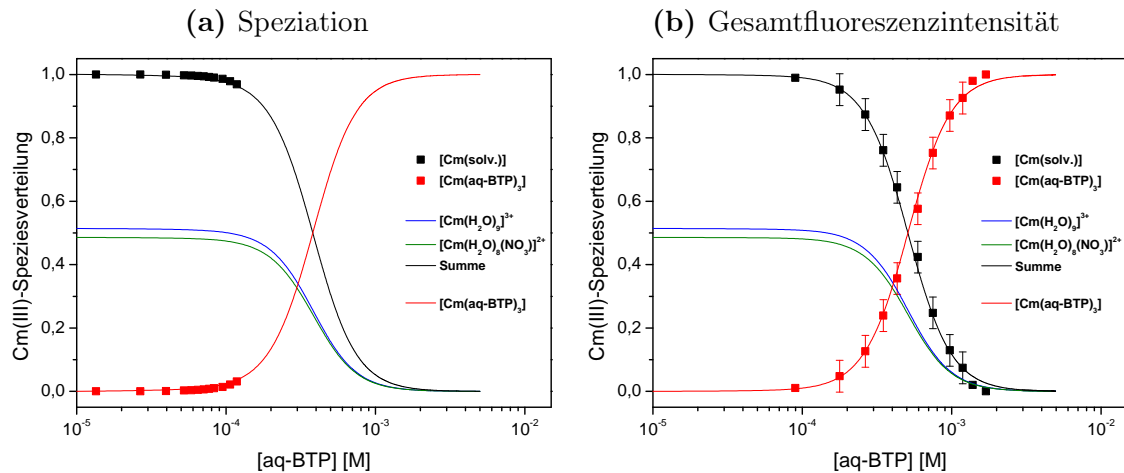
Eine weitere Möglichkeit, die  $\log\beta_3$ -Werte zu bestimmen, ergibt sich aus der Tatsache, dass die [Cm(aq-BTP)]- und [Cm(aq-BTP)<sub>2</sub>]-Komplexe unter sauren Bedingungen praktisch nicht existent sind und damit keinen Beitrag zur Gesamtfluoreszenzintensität leisten. Zudem kann die Intensität der Cm(III)-Aquo- und -Mononitratospezies im Vergleich zu der um Größenordnungen höheren Intensität der [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexspezies vernachlässigt werden. Daher kann die Änderung der relativen Gesamtfluoreszenzintensität mit steigender aq-BTP-Konzentration in Abbildung 8.4b zur Bestimmung von thermodynamischen Daten herangezogen werden. Eine dritte Alternative zur Bestimmung von  $\log\beta_3$ -Werten stellen die bei konstanter aq-BTP-Konzentration und variierender Temperatur ermittelten Gibbs-Energieänderung  $\Delta_r G_{03}$  in Kapitel 8.4 dar, aus welchen unter Anwendung von Gleichung 5.16 ebenfalls die konditionellen Stabilitätskonstanten berechnet werden können. In Tabelle 8.4 sind die mit den verschiedenen Methoden bestimmten  $\log\beta_3$ -Werte der [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub> aufgelistet. Wie

**Tab. 8.4:** Mit verschiedenen Methoden bestimmte Stabilitätskonstanten  $\log\beta_3$  der [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in 0.2 – 1.0 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub>.

| [HX]                    | $\log\beta_3$ (Methode)     |            |                        |
|-------------------------|-----------------------------|------------|------------------------|
|                         | Gesamtfluoreszenzintensität | Speziation | Temperaturabhängigkeit |
| 0.2 M HNO <sub>3</sub>  | 10.7 ± 0.3                  | 10.8 ± 0.3 | 10.7 ± 0.3             |
| 0.5 M HNO <sub>3</sub>  | 10.2 ± 0.3                  | 10.6 ± 0.3 | 10.4 ± 0.3             |
| 0.7 M HNO <sub>3</sub>  | 9.9 ± 0.3                   | 10.3 ± 0.3 | 10.0 ± 0.3             |
| 1.0 M HNO <sub>3</sub>  | 9.8 ± 0.3                   | 10.0 ± 0.3 | 9.8 ± 0.3              |
| 0.5 M HClO <sub>4</sub> | 11.6 ± 0.3                  | 11.8 ± 0.3 | -                      |

aus Tab. 8.4 zu sehen zeigen die Stabilitätsdaten innerhalb ihres Fehlerbereichs eine sehr gute Übereinstimmung. Mit steigender Salpetersäurekonzentration nehmen die  $\log\beta_3$ -Werte des [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes leicht ab. Dies ist wird zum einen auf eine mit steigender Säurekonzentration zunehmenden Protonierung des aq-BTP-Liganden zurückgeführt, zum anderen auf den Einfluss der variierenden Ionenstärke. Den Einfluss des Anions zeigt der Vergleich der Daten in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub>, wobei der  $\log\beta_3$  Wert im perchlorsauren Medium um ca. eine Größenordnung höher ist. Der Vergleich mit der Stabilitätskonstanten des [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 ( $\log\beta_3 = 12.2$ ), welcher signifikant größer als in den aciden Medien ist, verdeutlicht die Konkurrenzreaktion zwischen den Cm(III)-Ionen und den Protonen der jeweiligen Säure.

Die Cm(III)-Speziesverteilung, welche auch mittels des Speziationscodes HySS<sup>[191]</sup> für die Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP in 0.5 M HNO<sub>3</sub> berechnet wurde, ist in Abbildung 8.6 den experimentell ermittelten Spezieskonzentrationen, welche aus der Speziation bzw. der Gesamtfluoreszenzintensität ermittelt wurden, gegenübergestellt.



**Abb. 8.6:** Speziesverteilung von Cm(III) als Funktion von [aq-BTP] in 0.5 M HNO<sub>3</sub>. Links: Punkte: Experimentelle Werte aus der Speziation, Linien: berechnet mittels HySS und  $\log\beta_1([\text{Cm}(\text{NO}_3)]^{2+}) = 0.28$ ,  $\log\beta_3([\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]) = 10.6$ . Rechts: Punkte: Experimentelle Werte aus der Gesamtfluoreszenzintensität, Linien: berechnet mittels HySS und  $\log\beta_1([\text{Cm}(\text{NO}_3)]^{2+}) = 0.28$ ,  $\log\beta_3([\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]) = 10.2$ .

Wie in Abb. 8.6 zu erkennen ist nehmen die Anteile des Cm(III)-Aquoions und des  $[\text{Cm}(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexes mit steigender Ligandkonzentration zu Gunsten der Bildung des  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes ab, welcher das System ab  $[\text{aq-BTP}] = 5.0 \cdot 10^{-4}$  M dominiert.

## 8.2 Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP in HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub>

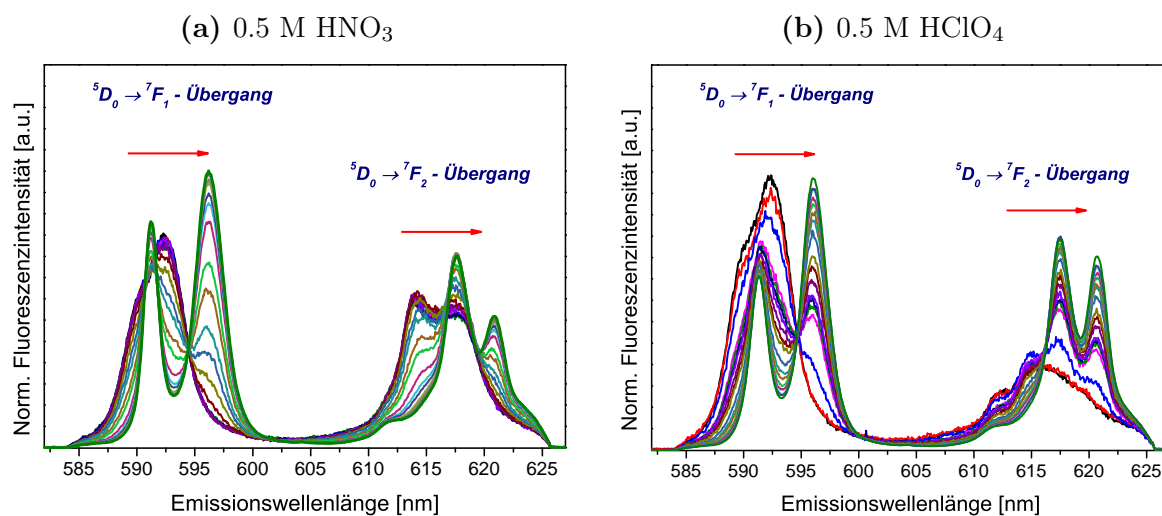
### 8.2.1 Emissionsspektren und Speziation

Zur Untersuchung der Koordinationschemie von Eu(III) mit aq-BTP bei sauren Reaktionsbedingungen wurden Komplexierungsstudien in 0.5 M HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub> durchgeführt. Die bei der Titration der salpeter- und perchlorsauren Eu(III)-Lösungen mit aq-BTP erhaltenen Eu(III)-Emissionsspektren des  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ - und  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergangs sind in Abbildung 8.7 in flächennormierter Form gezeigt.

Die Eu(III)-Emissionsspektren in Abwesenheit des aq-BTP weisen ein  $^7\text{F}_2/{}^7\text{F}_1$ -Intensitätsverhältnis von 0.53 in 0.5 M HClO<sub>4</sub> und 1.02 in 0.5 M HNO<sub>3</sub> auf. Während der Wert im perchlorsauren Medium das Vorliegen der hochsymmetrischen  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Spezies bestätigt<sup>[53]</sup>, ist das Intensitätsverhältnis in HNO<sub>3</sub> aufgrund der Nitratkomplexierung deutlich höher. Das  $^7\text{F}_2/{}^7\text{F}_1$ -Intensitätsverhältnis von 1.02 liegt dabei in hervorragender Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 1.0 in 0.54 M Nitratlösung<sup>[53]</sup>.

Bei der schrittweisen Erhöhung der aq-BTP-Konzentration spaltet die Bande des  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergangs zweifach mit Fluoreszenzmaxima bei 591.3 nm und 596.0 nm



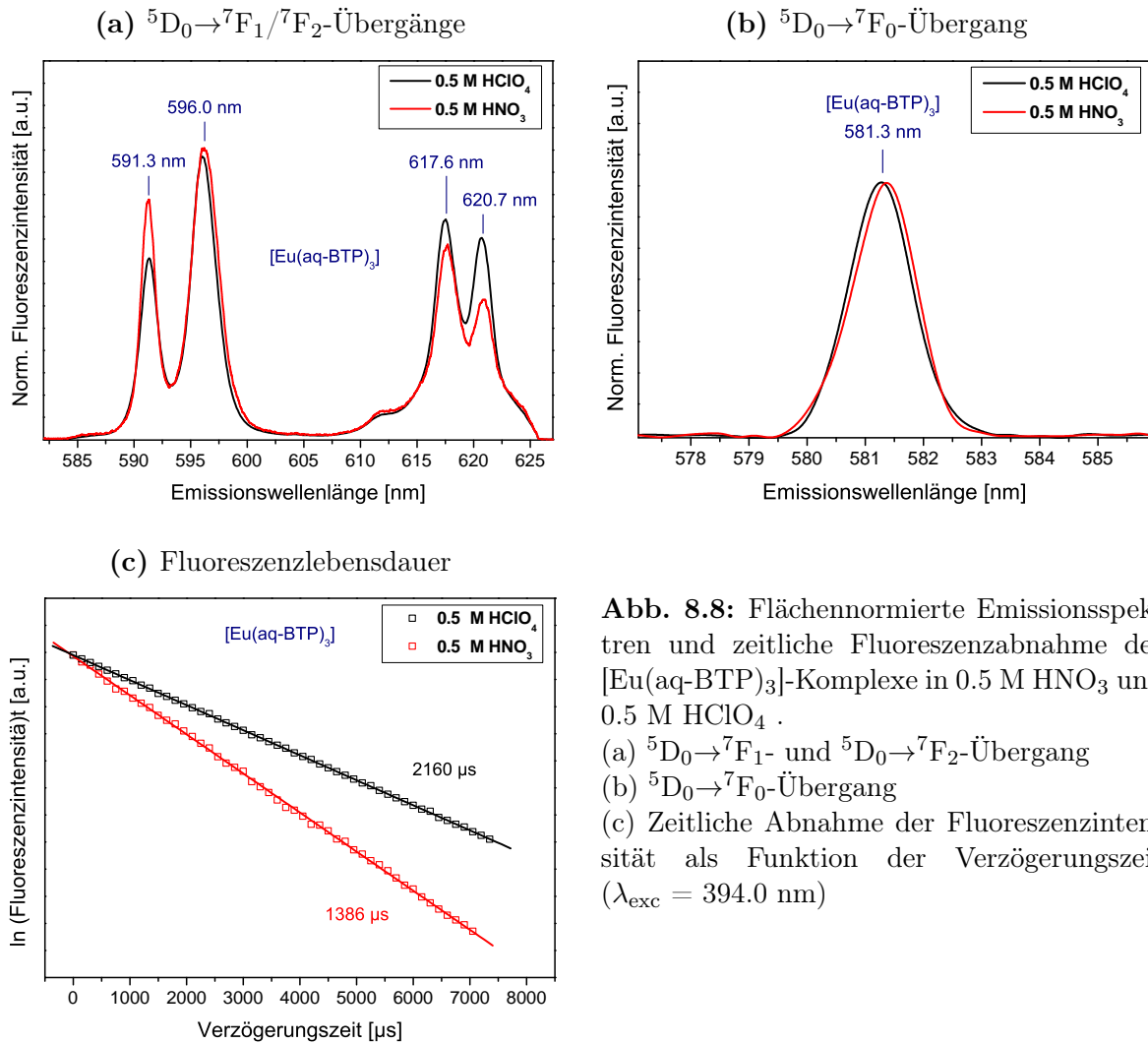


**Abb. 8.7:** Normierte Emissionsspektren von Eu(III) mit steigender aq-BTP-Konzentration, links:  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_{\text{ini}} = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{aq-BTP}] = 0.0 - 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , in  $0.5 \text{ M HNO}_3$ . Rechts:  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{aq-BTP}] = 0.0 - 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , in  $0.5 \text{ M HClO}_4$ .

auf. Die  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Emissionsbande zeigt ein ähnliches Aufspaltungsmuster mit zwei ausgeprägten Intensitätsmaxima bei 617.6 nm und 620.7 nm und einem weiteren, deutlich weniger intensiven Maximum bei 612.0 nm. Im Vergleich zum wässrigen System bei pH 3.0 fehlen die Fluoreszenzbanden der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})]$ - und  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_2]$ -Spezies, welche Maximum bei 614.5 nm und 617.3 nm besitzen. Somit erfolgt auch im Falle des Eu(III) in acider Lösung eine direkte Umsetzung der solvatisierten Eu(III)-Spezies zum  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex. Die postulierte Stöchiometrie der 1:3-Eu(III)-Komplexe wurde sowohl im perchlor- als auch salpetersauren Medium anhand von Steigungsanalysen (Kap. 8.2.3) und auf Basis der entsprechenden Fluoreszenzlebensdauern bestätigt.

In Abbildung 8.8 sind die Spektren der 1:3-Komplexe in  $0.5 \text{ M HClO}_4$  und  $0.5 \text{ M HNO}_3$  sowie deren zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität dargestellt. Die  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ - und  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergänge der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe weisen in beiden Fällen ein identisches Aufspaltungsmuster auf, jedoch mit geringen Unterschieden in den Intensitätsverhältnissen der Sub-Emissionsbanden. Wie anhand der identischen  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Banden in beiden Säuren nachgewiesen wurde handelt es sich in beiden Fällen um die gleichen Eu(III)-Komplexspezies (siehe Abb. 8.8b).

Die Fluoreszenzlebensdauer der 1:3-Spezies wurden in  $0.5 \text{ M HClO}_4$  zu  $\tau = 2160 \pm 126 \mu\text{s}$  und in  $0.5 \text{ M HNO}_3$  zur  $\tau = 1386 \pm 81 \mu\text{s}$  bestimmt, was basierend auf der empirischen Horrocks-Gleichung (Gl. 2.19) die Abwesenheit von quenchenden H<sub>2</sub>O-Liganden in der ersten Koordinationssphäre bestätigt. Der Unterschied der  $\tau$ -Werte und Intensitätsverhältnisse der Sub-Emissionsbanden der 1:3-Eu(III)-Komplexe in  $0.5 \text{ M HNO}_3$  bzw.  $\text{HClO}_4$  deutet auf unterschiedliche Wechselwirkungen der Säureanionen in der äußeren Koordinationssphäre mit den koordinierten aq-BTP-Liganden hin. Diese Interaktionen haben einerseits einen Einfluss auf die Komplexsymmetrie, andererseits auf die elektronische Struktur des aq-BTP-Liganden und damit auch einen Einfluss auf die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes.



**Abb. 8.8:** Flächennormierte Emissionsspektren und zeitliche Fluoreszenzabnahme der [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in 0.5 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub>.

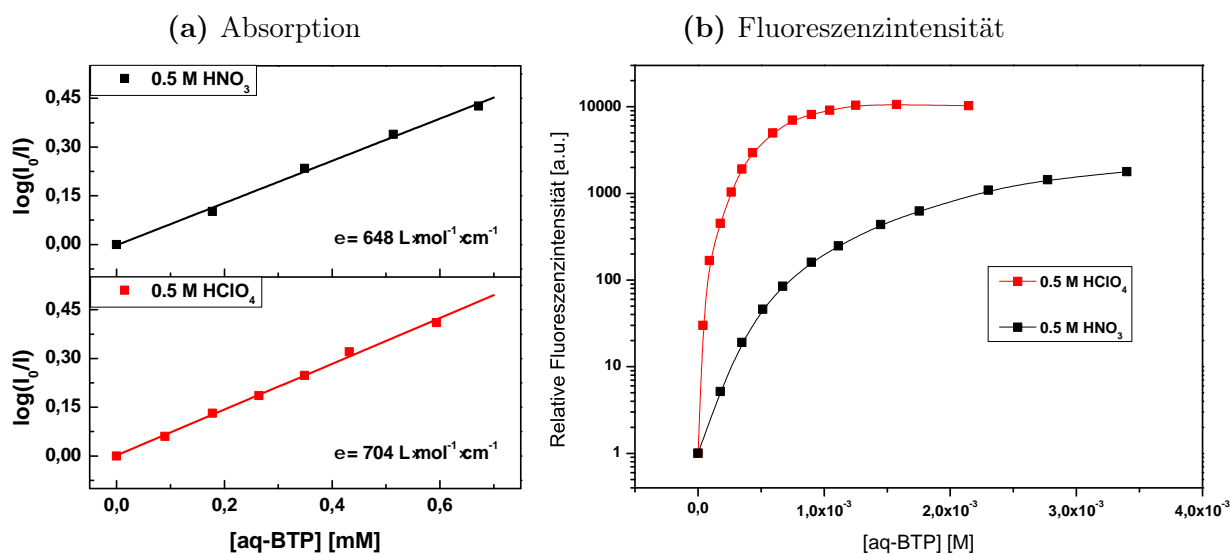
(a)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang  
 (b)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang  
 (c) Zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität als Funktion der Verzögerungszeit ( $\lambda_{\text{exc}} = 394.0 \text{ nm}$ )

Hinweise für solche Wechselwirkungen finden sich in der Literatur im Falle von Eu(III)-Pentakis-Pikrat-Komplexen, welche in Abhängigkeit vom verwendeten Imidazolium-Gegenion eine unterschiedliche Fluoreszenzquantenausbeute aufweisen<sup>[192]</sup>. Eine Judd-Ofelt-Analyse der [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in Abhängigkeit des Säureanions (siehe Kapitel 9) liefert hierfür weitere Anhaltspunkte.

### 8.2.2 Fluoreszenzintensitäten und Fluoreszenzintensitätsfaktoren

In Abbildung 8.9a ist die Absorption von aq-BTP ( $\log(I_0/I)$ ) bei der Wellenlänge  $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$  gegen die steigende Ligandenkonzentration in 0.5 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub> aufgetragen. Die Extinktionskoeffizienten wurden nach dem Lambert Beerschen Gesetz ermittelt und sind in Tabelle 8.5 zusammengestellt.

Unter Verwendung der Extinktionskoeffizienten wurden die Eu(III)-Emissionsspektren hinsichtlich der aq-BTP-Absorption intensitätskorrigiert. Die Entwicklung der Fluoreszenzintensität des Eu(III) in Gegenwart steigender aq-BTP-Konzentrationen



**Abb. 8.9:** Links: Logarithmus des Intensitätsquotienten aus einfallendem und transmittiertem Laserlicht bei  $\lambda = 394.0 \text{ nm}$  als Funktion der aq-BTP Konzentration in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub>. Rechts: Relative Fluoreszenzintensität von Eu(III) mit steigender aq-BTP-Konzentration in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub>,  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_{\text{ini}} = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 0.9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$   $[\text{aq-BTP}] = 0.0\text{-}3.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub> ist in Abbildung 8.9b dargestellt. Wie bereits für das acide Cm(III)-aq-BTP-System erläutert, können die FI-Faktoren des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes aus dem Intensitätsplateau bei quantitativer Bildung dieser Spezies bestimmt werden. Die hierbei ermittelten Fluoreszenzintensitätsfaktoren der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. 0.5 M HClO<sub>4</sub> sind in Tabelle 8.5 gegeben. Die relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe zeigen im

**Tab. 8.5:** Extinktionskoeffizienten des aq-BTP und relative Fluoreszenzintensitätsfaktoren der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies in 0.5 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub>.

| X <sup>-</sup>                | [HX] [M] | $\epsilon_{394.0 \text{ nm}}$ [ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ] | $f_{\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3}^{\text{rel}}$ |
|-------------------------------|----------|--|---|
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.5      | $648 \pm 22$   | $2200 \pm 220$                                |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.5      | $705 \pm 17$   | $10500 \pm 1050$                              |

Vergleich zum aciden Cm(III)-aq-BTP-System eine größere Abhängigkeit von der verwendeten Säure. So ist der Wert für  $f_{\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3}^{\text{rel}}$  in 0.5 M HClO<sub>4</sub> mit 10500 deutlich höher als der entsprechende Wert von 2200 in 0.5 M HNO<sub>3</sub>. Dieser Befund wird wie bereits im vorangegangenen Kapitel erläutert auf eine unterschiedliche Wechselwirkung der Anionen in der äußeren Koordinationssphäre mit den koordinierten aq-BTP-Liganden zurückgeführt.

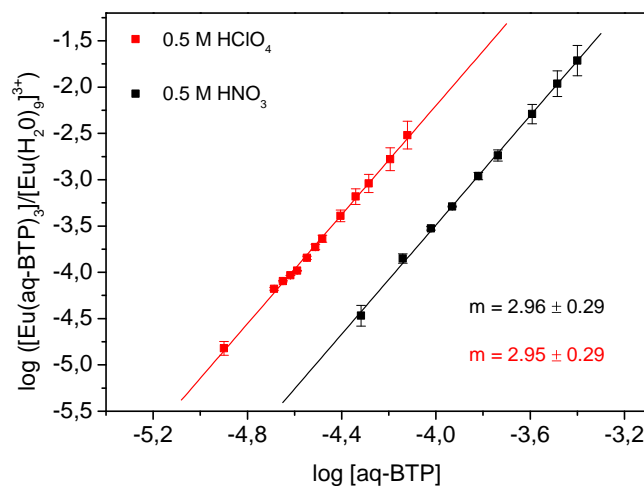
### 8.2.3 Bestimmung der Stöchiometrie und der Stabilitätskonstanten der Eu(III)-aq-BTP-Komplexe in HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub>

In Analogie zu der Cm(III)-Komplexierung mit aq-BTP in HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> erfolgt auch im Falle des Eu(III) eine direkte Bildung der [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies, weshalb das Gleichgewicht in Gleichung 8.1 für die Beschreibung der Komplexierungsreaktion verwendet wird. Auch hier muss die Eu(III)-Nitrat-Komplexierung berücksichtigt werden. Die konditionelle Stabilitätskonstante der Eu(III)-Nitratspezies in 0.5 M HNO<sub>3</sub> wird mit Hilfe der SIT aus dem  $\log\beta_1^0$ -Wert des Eu(III)-Mononitrato-Komplexes berechnet (siehe Tabelle 8.2). Der konditionelle  $\log\beta_1$ -Wert sowie die prozentuale Zusammensetzung der Eu(III)-Spezies in 0.5 M HNO<sub>3</sub> ist in Tabelle 8.6 gezeigt. Für die Analyse der Komplexstöchiometrie wurde das Speziesverhältnis

**Tab. 8.6:** Konditioneller  $\log\beta_1$ -Wert für die Eu(III)-Komplexierung mit Nitrat und prozentuale Zusammensetzung der Eu(III)-Spezies in 0.5 M HNO<sub>3</sub>.

| [HNO <sub>3</sub> ] [M] | $\log\beta_1$ | [Eu(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] <sup>3+</sup> [%] | [Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> [%] |
|-------------------------|---------------|--|--|
| 0.5                     | 0.21          | 55.0   | 45.0   |

$[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]/[\text{Eu}(\text{aq})]$  gegen die freien aq-BTP-Konzentration entsprechend Gleichung 8.4 doppeltlogarithmisch aufgetragen (siehe Abb. 8.10). Aufgrund der großen FI-Faktoren des [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes in 0.5 M HNO<sub>3</sub> ( $f_{\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3}^{\text{rel}} = 2200$ ) bzw. HClO<sub>4</sub> ( $f_{\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3}^{\text{rel}} = 10500$ ) weist  $\log[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]/[\text{Eu}(\text{aq})]$  nur negative Werte auf. Wie bereits in Kap. 5.2.3 erläutert ist auch in diesem Fall eine Steigungsanalyse zulässig, da die Präzision der spektroskopischen Daten aufgrund der linearen Korrelation zwischen der Spezieskonzentration und dem relativen Flächenanteil entsprechend Gl. 5.1 erhalten bleibt.



**Abb. 8.10:** Doppeltlogarithmische Auftragung des Speziesverhältnisses  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]/[\text{Eu}(\text{aq})]$  gegen die freie aq-BTP-Konzentration in 0.5 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub>.

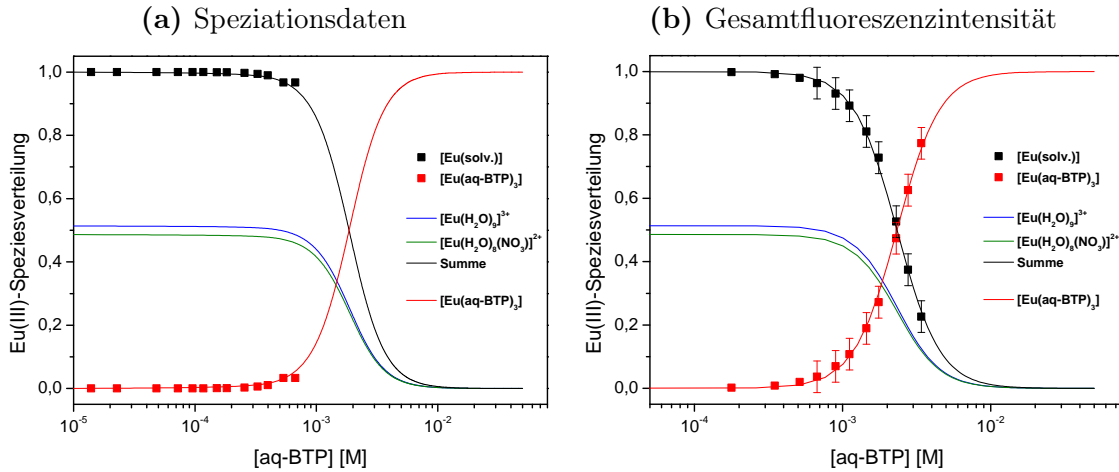
Für die Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP in 0.5 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub> weisen die Regressionsgeraden Steigungen von  $2.96 \pm 0.29$  und  $2.95 \pm 0.29$  auf, was die Bildung der 1:3-Eu(III)-Komplexe entsprechend des Komplexierungsgleichgewichts in Gl. 8.1 bestätigt.

Die Komplexstabilitätskonstanten wurden unter Berücksichtigung der Fluoreszenzintensitätsfaktoren berechnet und sind in Tabelle 8.7 zusammengefasst. Weiterhin wurden, wie in Kap. 8.1.3 erläutert, die  $\log\beta_3$ -Werte für die [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe aus der Gesamtfluoreszenzintensität und der Änderungen der Gibbs-Energie bei variablen Temperaturen ermittelt. Diese sind ebenfalls in Tabelle 8.7 gezeigt. Der Vergleich der Daten zeigt, dass innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung der mit den verschiedenen Methoden bestimmten  $\log\beta_3$ -Werte existiert. Hierbei ist der  $\log\beta_3$ -Wert im perchlorsauren Medium um ca. 1.5 Größenordnungen größer als im salpetersauren Medium, was wie bereits im Falle des Cm(III) erläutert (Kap. 8.1.3), auf einen unterschiedlichen Einfluss des jeweiligen Säureanions zurückgeführt wird.

**Tab. 8.7:** Mit verschiedenen Methoden bestimmte Stabilitätskonstanten  $\log\beta_3$  der [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe in 0.5 M HNO<sub>3</sub> und 0.5 M HClO<sub>4</sub>.

| [HX]                    | $\log\beta_3$ (Methode)     |               |                        |
|-------------------------|-----------------------------|---------------|------------------------|
|                         | Gesamtfluoreszenzintensität | Speziation    | Temperaturabhängigkeit |
| 0.5 M HNO <sub>3</sub>  | $8.2 \pm 0.3$               | $8.5 \pm 0.3$ | $8.4 \pm 0.3$          |
| 0.5 M HClO <sub>4</sub> | $9.8 \pm 0.3$               | $9.9 \pm 0.3$ | -                      |

In Abbildung 8.11 ist die mit Hilfe von HySS berechnete Eu(III)-Speziesverteilung für die Eu(III)-Komplexierung mit aq-BTP in 0.5 M HNO<sub>3</sub> zusammen mit den experimentell ermittelten Spezieskonzentrationen, welche aus der Speziation bzw. der Gesamtfluoreszenzintensität ermittelt wurden, dargestellt. Mit steigender Ligandkonzentration nehmen die Anteile des Eu(III)-Aquoions und des [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexes zu Gunsten der Bildung des [Eu(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexes ab. Bei einer Ligandenkonzentration von  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M dominiert der 1:3-Eu(III)-aq-BTP-Komplex das System.



**Abb. 8.11:** Speziesverteilung von Eu(III) als Funktion von [aq-BTP] in 0.5 M HNO<sub>3</sub>. Links: Punkte: Experimentelle Werte aus der Speziation, Linien: berechnet mittels HySS und  $\log\beta_1([\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}) = 0.21$ ,  $\log\beta_3([\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]) = 8.5$ . Rechts: Punkte: Experimentelle Werte aus der Gesamtfluoreszenzintensität, Linien: berechnet mittels HySS und  $\log\beta_1([\text{Eu}(\text{NO}_3)]^{2+}) = 0.21$ ,  $\log\beta_3([\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]) = 8.2$ .

### 8.3 Diskussion der Stabilitätskonstanten der M(III)-aq-BTP-Komplexe in HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub>

Im Hinblick auf die selektive Trennung der trivalenten Lanthaniden und Actiniden mit aq-BTP aus salpetersaurer Lösung sind die thermodynamischen Unterschiede zwischen den [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexen von Cm(III) und Eu(III) von besonderem Interesse. In Tabelle 8.8 sind hierfür die Bruttostabilitätskonstanten der 1:3-Cm(III)- und Eu(III)-Spezies in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub> und in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 gegenübergestellt.

**Tab. 8.8:** Vergleich der thermodynamische Daten der Komplexbildung der [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub> und in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0.

| Solvens                   | $\log\beta_3$              |                            | $\Delta$ | $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}^{\text{theo}}$ |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------|---|
|                           | [Cm(aq-BTP) <sub>3</sub> ] | [Eu(aq-BTP) <sub>3</sub> ] |          |   |
| 0.5 M HNO <sub>3</sub>    | 10.4 ± 0.3                 | 8.3 ± 0.3                  | 2.1      | 126   |
| 0.5 M HClO <sub>4</sub>   | 11.7 ± 0.3                 | 9.8 ± 0.3                  | 1.9      | 79  |
| H <sub>2</sub> O (pH 3.0) | 12.2 ± 0.3                 | 10.2 ± 0.3                 | 2.0      | 100   |

Im Vergleich zum wässrigen System bei pH 3.0, in dem  $\log\beta_3$ -Werte von 12.2 und 10.2 für die [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe des Cm(II) und Eu(III) bestimmt wurden, liegen die in

0.5 M Salpetersäure ermittelten Stabilitätskonstanten um bis zu zwei Größenordnungen darunter, was auf die Protonierung des aq-BTP-Liganden in dem stark sauren Medium zurückgeführt wird. Entscheidend in diesem Zusammenhang ist jedoch die Tatsache, dass der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplex in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  einen um 2.1 Größenordnungen höheren  $\log\beta_3$ -Wert als der entsprechende Eu(III)-Komplex aufweist. Dies spiegelt die Selektivität des aq-BTP-Moleküls wider, welche auch in stark salpetersauren Lösungen und damit unter extraktionsrelevanten Bedingungen erhalten bleibt.

Der Unterschied zwischen den Stabilitätskonstanten der 1:3-M(III)-Spezies in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HClO}_4$  wird auf den unterschiedlichen Einfluss des Säureanions zurückgeführt. Aus den  $\Delta\log\beta_3$ -Werten lassen sich gemäß Gleichung 5.13 theoretische Trennfaktoren für Cm(III)/Eu(III) von  $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}} = 79$  und 126 berechnen. Diese stehen mit dem durch Flüssig-Flüssig-Extraktion ermittelten Wert von  $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} = 150$  im Einklang<sup>[7]</sup>.

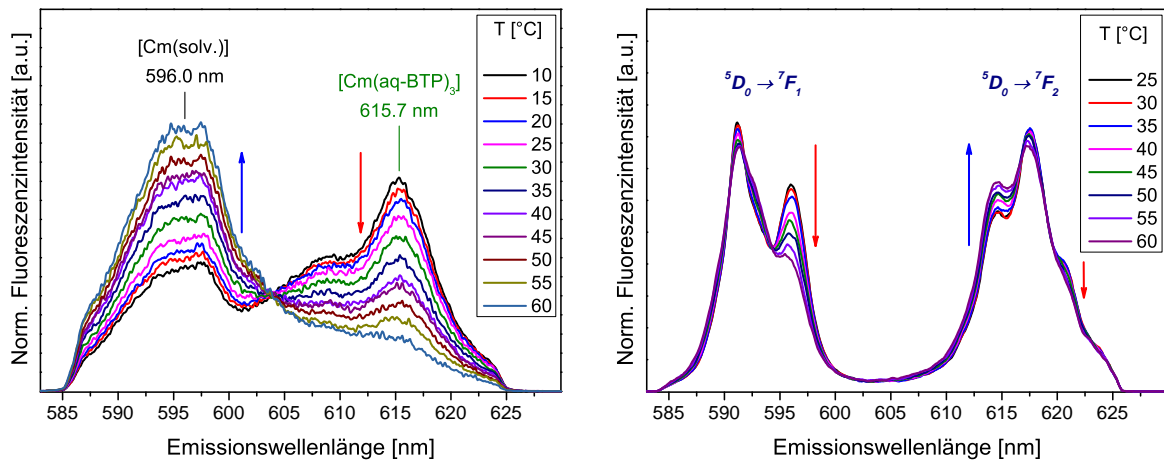
Anhand der thermodynamischen Daten in 0.5 M  $\text{HClO}_4$  konnte gezeigt werden, dass kein wesentlicher Einfluss des Gegenions auf die selektiven Eigenschaften des aq-BTP besteht, da die ermittelte Differenz  $\Delta\log\beta_3$  von 1.9 mit dem in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  bestimmten  $\Delta\log\beta_3 = 2.1$  vergleichbar ist.

## 8.4 Bestimmung der thermodynamischen Daten der Komplexierungsreaktionen

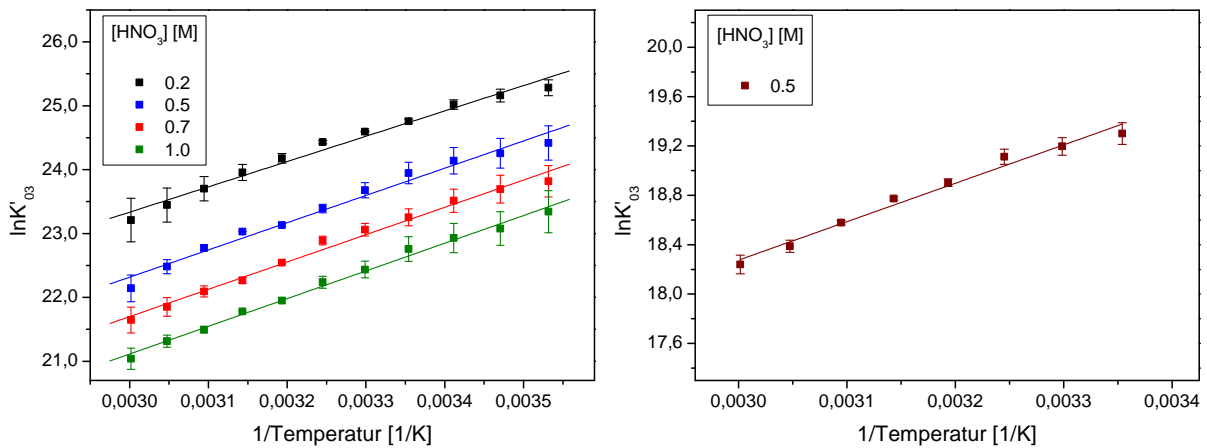
Neben den Komplexstabilitätskonstanten sind die enthalpischen und entropischen Eigenschaften der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP unter salpetersauren Bedingungen von höchster Relevanz. Für die Bestimmung von  $\Delta_r H$  und  $\Delta_r S$  wurden Fluoreszenzspektren im Temperaturbereich von  $T = 10 - 60$  °C bei konstanter aq-BTP-Konzentration in 0.2 – 1.0 M  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Die Emissionsspektren von Cm(III) und Eu(III) in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  sind in Abbildung 8.12 gezeigt.

Der Temperatureinfluss auf die Speziation wird im Falle des Cm(III)-aq-BTP-Systems besonders deutlich, bei dem die Temperaturerhöhung zu einer signifikanten Verschiebung des Komplexierungsgleichgewichts zu Gunsten der Edukte führt. Ein vergleichbarer Rückgang des Anteils der 1:3-Spezies tritt auch im analogen Eu(III)-System auf. Die Ergebnisse zeigen, dass es sich in beiden Fällen um exotherme Prozesse handelt.

In Abbildung 8.13 sind die logarithmischen konditionellen Stabilitätskonstanten der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies von Cm(III) in 0.2 – 1.0 M  $\text{HNO}_3$  und von Eu(III) in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  gegen die reziproke absolute Temperatur dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Nitrat-Komplexierung der f-Elementionen wurde hierbei mit einer Enthalpieänderung  $\Delta_r H^0 = 1.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und einer Wärmekapazität  $\Delta_r C_p^0(T = 25 \text{ °C}) = 170 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  berechnet<sup>[56]</sup>, berücksichtigt. Die durch lineare Regression der  $\log\beta_3$ -Werte in Abb. 8.13 entsprechend Gleichung 5.14 abgeleiteten thermodynamischen Daten der Komplexierungsreaktionen sind in Tabelle 8.9 zusammengefasst. Die Komplexierung von Cm(III) mit aq-BTP verläuft in 0.2 – 1.0 M  $\text{HNO}_3$  stets exotherm, wobei Variationen von  $\Delta_r H_{03}$  in einem engen Bereich von  $-33.0 \pm 2.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (0.2 M



**Abb. 8.12:** Normierte Emissionsspektren von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP im Temperaturbereich von  $T = 10 - 60$  °C in 0.5 M HNO<sub>3</sub>. Links:  $[Cm(NO_3)_3]_{ini} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[aq-BTP] = 6.4 \cdot 10^{-5}$  M; rechts:  $[Eu(NO_3)_3]_{ini} = 1.6 \cdot 10^{-5}$  M,  $[aq-BTP] = 1.5 \cdot 10^{-4}$  M.



**Abb. 8.13:** Temperaturabhängige Stabilitätskonstanten der Bildung der  $[M(aq-BTP)_3]$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) bei  $T = 10 - 60$  °C in 0.2 - 1.0 M HNO<sub>3</sub> bzw. 0.5 M HNO<sub>3</sub>. Links:  $[Cm(NO_3)_3]_{ini} = 1.2 \cdot 10^{-7}$  M,  $[aq-BTP] = 3.6 - 9.7 \cdot 10^{-5}$  M; rechts:  $[Eu(NO_3)_3]_{ini} = 1.6 \cdot 10^{-5}$  M,  $[aq-BTP] = 1.5 \cdot 10^{-4}$  M.

HNO<sub>3</sub>) bis  $-36.1 \pm 3.1$  kJ·mol<sup>-1</sup> (1.0 M HNO<sub>3</sub>) auftreten. Die Entropieänderung zeigt mit zunehmender HNO<sub>3</sub>-Konzentration eine leichte Tendenz zu fallenden  $\Delta_r S_{03}$ -Werten ( $95.1 \pm 9.8$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> in 0.2 M HNO<sub>3</sub> bzw.  $67.4 \pm 9.8$  in 1.0 M HNO<sub>3</sub>). Der Gewinn an Gibbs-Energie nimmt mit steigender Salpetersäurekonzentration kontinuierlich von  $-61.3 \pm 6.1$  kJ·mol<sup>-1</sup> (0.2 M HNO<sub>3</sub>) auf  $-56.1 \pm 6.2$  kJ·mol<sup>-1</sup> (1.0 M HNO<sub>3</sub>) ab, was konsistent zu der experimentell ermittelten Abnahme der  $\log \beta_3$ -Werte von 0.2 bis 1.0 M HNO<sub>3</sub> in den Titrationsstudien ist. Im Falle der Komplexierung von Eu(III) mit aq-BTP in 0.5 M HNO<sub>3</sub> handelt es sich ebenfalls um einen exothermen und entropiegetriebenen Prozess, der insgesamt exergon verläuft (siehe Tabelle 8.9).

Die Enthalpie-, Entropie- und Gibbs-Energieänderungen  $\Delta_r H_{03}$ ,  $\Delta_r S_{03}$  und



**Tab. 8.9:** Thermodynamische Daten der Bildung der  $[M(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) in 0.2 – 1.0 M  $\text{HNO}_3$  bzw. 0.5 M  $\text{HNO}_3$ .

| Metallion | [ $\text{HNO}_3$ ] | $\Delta_r H_{03}$       | $\Delta_r S_{03}$                       | $\Delta_r G_{03}$ (T = 25 °C) |
|-----------|--------------------|-------------------------|---|-------------------------------|
|           | [M]                | [kJ·mol <sup>-1</sup> ] | [J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ] | [kJ·mol <sup>-1</sup> ]       |
| Cm(III)   | 0.2                | -33.0 ± 2.9             | 95.1 ± 9.8                              | -61.3 ± 6.1                   |
|           | 0.5                | -35.5 ± 2.9             | 79.8 ± 9.3                              | -59.3 ± 5.8                   |
|           | 0.7                | -35.6 ± 2.9             | 73.7 ± 9.3                              | -57.5 ± 5.9                   |
|           | 1.0                | -36.1 ± 3.1             | 67.4 ± 9.8                              | -56.1 ± 6.2                   |
| Eu(III)   | 0.5                | -25.9 ± 2.1             | 74.3 ± 6.5                              | -48.0 ± 4.1                   |

$\Delta_r G_{03}(25 \text{ °C})$  der M(III)-Komplexierung mit aq-BTP in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  sind in Tabelle 8.10 gemeinsam mit den entsprechenden Daten in  $\text{H}_2\text{O}$  bei pH 3.0 aufgeführt.

**Tab. 8.10:** Vergleich der thermodynamischen Daten der Komplexbildung der  $[M(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  und in  $\text{H}_2\text{O}$  bei pH 3.0.

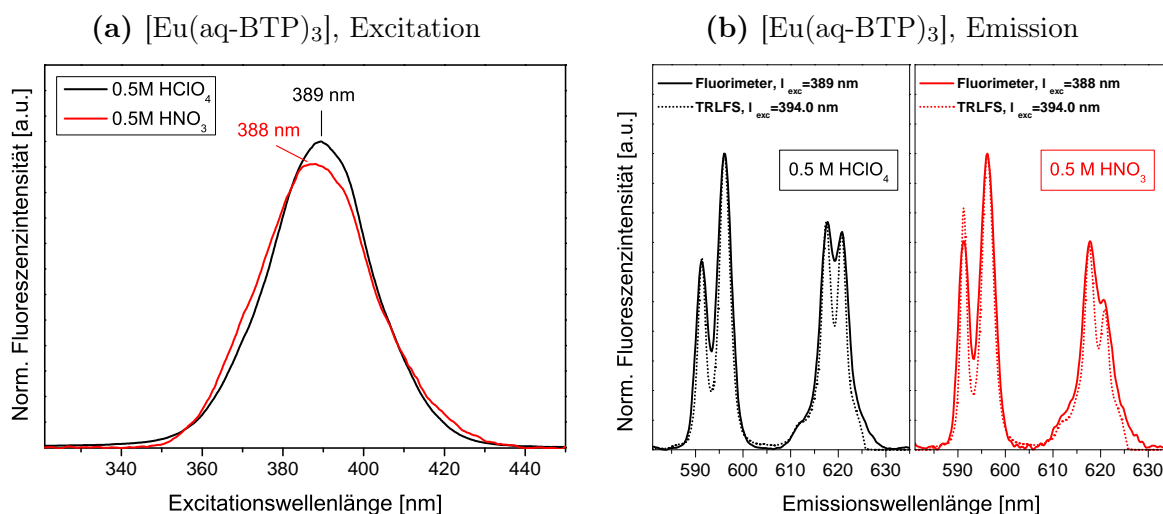
| Solvens                       | Metallion | $\Delta_r H_{03}$       | $\Delta_r S_{03}$                       | $\Delta_r G_{03}(25 \text{ °C})$ |
|-------------------------------|-----------|-------------------------|---|----------------------------------|
|                               |           | [kJ·mol <sup>-1</sup> ] | [J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ] | [kJ·mol <sup>-1</sup> ]          |
| 0.5 M $\text{HNO}_3$          | Cm(III)   | -35.5 ± 2.9             | 79.8 ± 9.3                              | -59.3 ± 5.8                      |
|                               | Eu(III)   | -25.9 ± 4.0             | 74.3 ± 6.5                              | -48.0 ± 4.1                      |
|                               | $\Delta$  | -9.6                    | 4.9                                     | -11.3                            |
| $\text{H}_2\text{O}$ (pH 3.0) | Cm(III)   | -22.0 ± 3.5             | 165.6 ± 11.8                            | -71.6 ± 7.5                      |
|                               | Eu(III)   | -12.3 ± 4.0             | 156.5 ± 10.4                            | -58.9 ± 7.6                      |
|                               | $\Delta$  | -9.7                    | 9.1                                     | -12.7                            |

Anhand der Daten ist ersichtlich, dass die Komplexbildung von Cm(III) mit aq-BTP in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  um 11.3 kJ·mol<sup>-1</sup> stärker exergon als die vergleichbare Koordinationsreaktion des Eu(III) abläuft. Gemäß des Zusammenhangs in Gleichung 5.17 entspricht dieser Wert einem theoretischen Trennfaktor von  $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}} = 95$ . Die Differenz in  $\Delta_r G_{03}$  beruht dabei hauptsächlich auf dem Unterschied der Enthalpieänderungen, welche im Falle von Cm(III) mit -35.5 kJ·mol<sup>-1</sup> um -9.6 kJ·mol<sup>-1</sup> stärker negativ ist als im vergleichbaren Eu(III)-aq-BTP-System. Der Entropiegewinn ist für beide f-Elementionen innerhalb des Fehlerrahmens vergleichbar. Hieraus kann geschlossen werden, dass entropische Effekte nur einen untergeordneten Beitrag zu der beobachteten Differenz der  $\Delta_r G_{03}$ -Werte beitragen und beide

Komplexierungsreaktionen somit einem identischen Reaktionsmechanismus folgen<sup>[70]</sup>. Der Vergleich der Daten in 0.5 M HNO<sub>3</sub> mit den entsprechenden Daten in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 zeigt, dass die Komplexierungsreaktion in salpetersaurer Lösung stärker exotherm verläuft, während der Entropiegewinn deutlich niedriger ist. Dieser Befund wird auf die unterschiedliche Solvatation der M(III)-Ionen in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. H<sub>2</sub>O (pH 3.0) zurückgeführt. Hervorzuheben ist, dass die Differenz in  $\Delta_r G_{03}$  von  $-11.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , welche die Selektivität des aq-BTP-Liganden widerspiegelt in salpetersaurer Lösung und somit unter prozessrelevanten Bedingungen erhalten bleibt ( $\Delta\Delta G_{H_2O} = -12.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

# 9 Fluoreszenzquantenausbeute und Judd-Ofelt-Analyse des 1:3-Eu(III)-Komplexes in salpeter- und perchlorsaurem Medium

Wie in Kapitel 8.2.2 gezeigt, existiert ein signifikanter Unterschied zwischen den relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes in Abhängigkeit von der verwendeten Säure bzw. des Säureanions. Während ein  $f_{\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3}^{\text{rel}} \cong 2200$  in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  bestimmt wurde, steigt dieser in 0.5 M  $\text{HClO}_4$  auf  $f_{\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3}^{\text{rel}} \cong 10.500$  an. Da strukturelle Unterschiede in der ersten Koordinationssphäre als Ursache hierfür ausgeschlossen werden konnten, wurden die Excitationsspektren der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe in 0.5 M  $\text{HClO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  mittels Spektralfluorimetrie im Wellenlängenbereich von  $\lambda_{\text{exc}} = 330 - 450$  nm bestimmt, um mögliche Unterschiede hinsichtlich der Anregungsbanden festzustellen (Abbildung 9.1a). Der 1:3-Eu(III)-aq-BTP-Komplex weist in



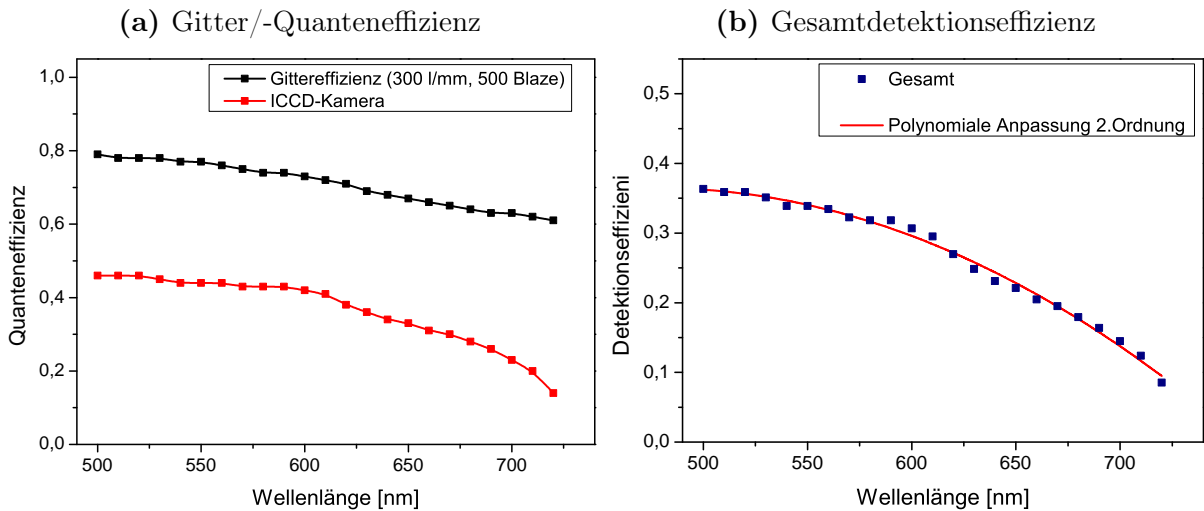
**Abb. 9.1:** Links: Excitationsspektren des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes in 0.5 M  $\text{HClO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ . Rechts: Emissionsspektren des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes in 0.5 M  $\text{HClO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ , welche mittels TRLFS bei  $\lambda_{\text{exc}} = 394.0$  nm bzw. mittels Fluorimetrie bei  $\lambda_{\text{exc}} = 388.0$  und  $389.0$  nm aufgenommen wurden.

0.5 M  $\text{HClO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  nahezu identische Anregungsbanden auf, weshalb diese nicht als Erklärung für die unterschiedlichen Fluoreszenzintensitätsfaktoren herangezogen

werden können. Die Anregung bei  $\lambda_{\text{exc}}$  im Maximum der Excitationsbanden führt dabei zu nahezu identischen Eu(III)-Emissionsspektren im Vergleich zu den mittels TRLFS detektierten Spektren, welche durch Anregung des  ${}^5L_6$ -Übergangs des Eu(III) erhalten wurden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Excitationsbanden aus einem LMCT-Übergang zwischen dem koordinierten aq-BTP-Liganden und dem Eu(III) resultieren.

Im nächsten Schritt wurde die radiative Lebensdauer  $\tau_{\text{rad}}$  bzw. ihr Inverses  $k_{\text{rad}}$  bestimmt, mit welchen nach Gleichung 2.17 die intrinsische Fluoreszenzquantenausbeute  $Q_{Ln}^{Ln}$  des Eu(III) berechnet werden kann. Weiterhin wurden die Judd-Ofelt-Parameter  $\Omega_2$  und  $\Omega_4$  bestimmt, welche sensitiv gegenüber der chemischen Umgebung des f-Elementions sowie der Natur der f-Ion-Ligandbindung sind<sup>[138,139]</sup>. Dafür wurden zunächst die Brechungsindizes von 0.5 M HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub>, welche für die Lorentz-Korrektur des lokalen elektrischen Feldes benötigt werden, von  $n_{0.5 \text{ M HNO}_3}^{25 \text{ }^\circ\text{C}} = 1.338$  und  $n_{0.5 \text{ M HClO}_4}^{25 \text{ }^\circ\text{C}} = 1.339$  mittels eines Diffraktometers bei  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen.

Da die integrierten Intensitäten der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -Übergänge des Eu(III) in Relation gesetzt werden müssen, wurde weiterhin die Quanteneffizienz des Detektionssystems von TRLFS-System II im Wellenlängenbereich von 500 bis 750 nm ermittelt. Diese wird maßgeblich von der Gittereffizienz des Spektrographen und der Quanteneffizienz der ICCD-Kamera beeinflusst. In Abbildung 9.2a sind die beiden genannten Beiträge zur Gesamtdetektionseffizienz separat im Wellenlängenbereich von 500 bis 750 nm aufgetragen. Die hieraus resultierende Gesamtdetektionseffizienz ist in Abbildung 9.2b gezeigt.

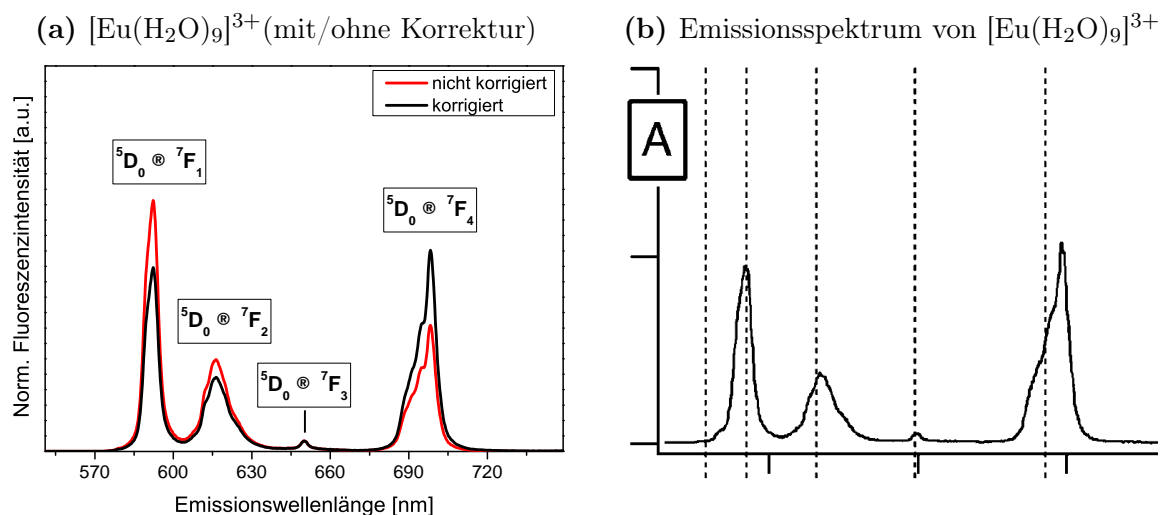


**Abb. 9.2:** Effizienz des Beugungsgitters und der ICCD-Kamera des TRLFS-System II und Gesamtdetektionseffizienz im Wellenlängenbereich von 500 bis 750 nm.

Der Verlauf der Gesamtquanteneffizienz  $Q$  wurde mittels polynomialer Regression 2. Ordnung angepasst. Mit der Korrekturformel (Gl. 9.1) wurden die Eu(III)-Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von der Wellenlänge intensitätskorrigiert.

$$Q = -0.685 + 0.0044 \cdot \lambda[\text{nm}] - 4.597 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^2[\text{nm}] \quad (9.1)$$

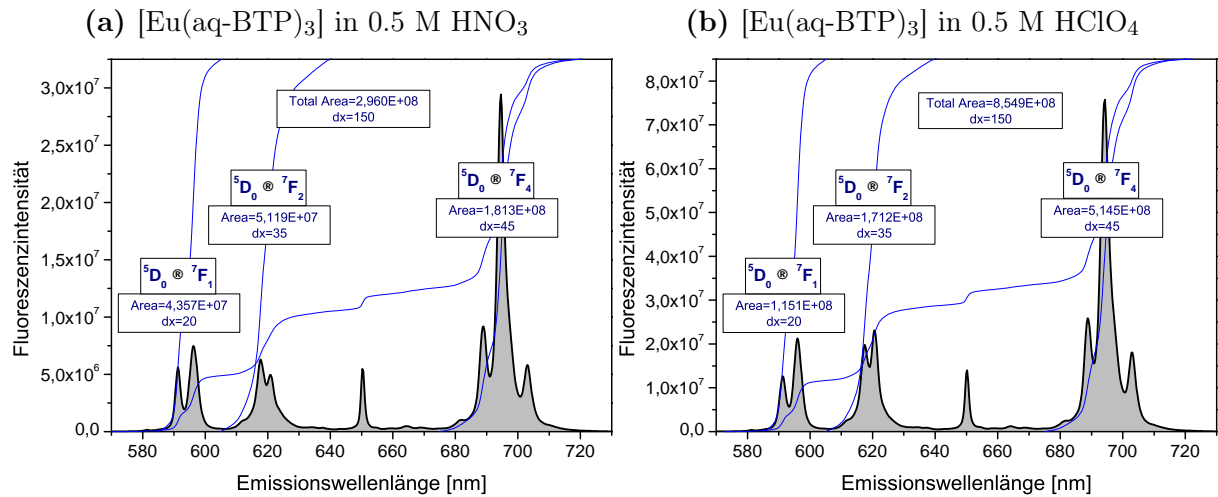
Die Relevanz dieser Korrektur wird anhand des Vergleichs des korrigierten und nicht-korrigierten Emissionsspektrums des  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Komplexes mit dem entsprechenden Spektrum aus der Literatur<sup>[136]</sup> ( $[\text{Eu}(\text{III})] = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  in  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M HClO}_4$ , aufgenommen auf einem Spex Fluorolog 3 Fluorimeter) ersichtlich (Abb. 9.3).



**Abb. 9.3:** Vergleich des korrigierten und nicht-korrigierten Emissionsspektrums des  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Komplexes mit dem entsprechenden Spektrum aus der Literatur<sup>[136]</sup> ( $[\text{Eu}(\text{III})] = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  in  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M HClO}_4$ , aufgenommen auf einem Spex Fluorolog 3 Fluorimeter).

Für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute der Eu(III)-Komplexe gemäß Gl. 2.17 bedarf es neben der gemessenen Lebensdauer  $\tau_{\text{obs}}$  auch der radiativen Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{rad}}$ . Diese kann im Falle des Eu(III) direkt aus den Eu(III)-Emissionsspektren entsprechend des Zusammenhangs in Gl. 2.21 ermittelt werden, wobei der rein magnetische  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Dipolübergang als Intensitätsreferenz dient<sup>[91,96,136]</sup>. Auf analoge Weise lassen sich die Judd-Ofelt-Parameter  $\Omega_2$  und  $\Omega_4$  auf Basis der integrierten Intensitäten und Schwerpunkte der Multipllett-Subniveaus der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Banden nach Gleichung 2.23 berechnen<sup>[85,86,137]</sup>. Als Beispiel für die Evaluation der spektroskopischen Daten sind die Emissionsspektren und die entsprechenden Integrale der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Übergänge ( $J = 1 - 4$ ) der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies in  $0.5 \text{ M HX}$  ( $\text{X}^- = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$ ) in Abbildung 9.4 gezeigt. Die berechneten radiativen Lebensdauern, die  $\Omega_2$ - und  $\Omega_4$ -Parameter sowie die intrinsischen Fluoreszenzquantenausbeuten  $Q_{Ln}^{Ln}$  der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Zur Validierung der durchgeführten Intensitätskorrektur (Gl. 9.1) und der Auswertung wurden die spektroskopischen Parameter des  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Komplexes als Referenz bestimmt und mit Literaturwerten verglichen<sup>[80,136,193]</sup> (Tabelle 9.1). Die Gegenüberstellung zeigt, dass die in der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelten Parameter innerhalb der Schwankungsbreite der Literaturwerte liegen, was die Zuverlässigkeit der Datenanalyse bestätigt.



**Abb. 9.4:** Fluoreszenzspektren und Integrale der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -Emissionsbanden ( $J = 1 - 4$ ) des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes in 0.5 M HX ( $X^- = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$ ).

**Tab. 9.1:** Experimentell ermittelte und radiative Fluoreszenzlebensdauern sowie intrinsische Fluoreszenzquantenausbeuten  $Q_{Ln}^{Ln}$  und  $\Omega_2$ - und  $\Omega_4$ -Judd-Ofelt-Parameter der  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Spezies und des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub>

| Spezies                                  | Solvens              | $n$                | $\tau_{\text{obs}}$ | $\tau_{\text{rad}}$ | $\Omega_2$                           | $\Omega_4$ | $Q_{Ln}^{Ln}$ | Ref.  |
|--|----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|------------|---------------|-------|
|  |                      |                    | [ms]                |                     | [10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> ] |            | [%]           |       |
| $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | 1.333              | 0.11                | 8.7                 | 1.26                                 | 5.01       | 1.3           | d.A.  |
|  |                      |                    | 0.11                | 7.70 – 9.5          | 1.06                                 | 4.62       | 1.1 – 1.4     | [136] |
|  |                      |                    | -                   | -                   | 1.62                                 | 5.65       | -             | [193] |
|  |                      |                    | 0.10                | 9.67                | 1.46                                 | 6.66       | 1.0           | [80]  |
| $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$           | $\text{HNO}_3$       | <sup>a</sup> 1.338 | 1.37                | 4.25                | 1.96                                 | 13.51      | 32.2          | d.A.  |
| $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$           | $\text{HClO}_4$      | <sup>a</sup> 1.339 | 2.16                | 3.88                | 2.45                                 | 14.50      | 55.6          | d.A.  |

<sup>a</sup>  $[\text{HX}] = 0.5 \text{ M}$ .

Die Fluoreszenzquantenausbeute der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexspezies weist in 0.5 M HClO<sub>4</sub> einen Wert von 55.6 % auf, welcher signifikant höher als der entsprechende Wert von 32.2 % in 0.5 M HNO<sub>3</sub> ist. Hierbei resultiert die Differenz in  $Q_{Ln}^{Ln}$  zum einen aus den unterschiedlichen Lebensdauern  $\tau_{\text{obs}}$  von 1.37 ms (HNO<sub>3</sub>) und 2.16 ms (HClO<sub>4</sub>), zum anderen aus dem Unterschied der  $\tau_{\text{rad}}$ -Werte von 4.25 ms (HNO<sub>3</sub>) und 3.88 ms (HClO<sub>4</sub>) und korreliert mit den höheren FI-Faktor in 0.5 M HClO<sub>4</sub> ( $f_{\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3}^{\text{rel}} \cong 10500$ ) im Vergleich zu 0.5 M HNO<sub>3</sub> ( $f_{\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3}^{\text{rel}} \cong 2200$ ). Der Grund hierfür ist eine unterschiedliche Interaktion der Nitrat- bzw. Perchloratanionen mit den an das Eu(III) koordinierten aq-BTP-Liganden. Eine solche Wechselwirkung kann die elektronische Struktur des Liganden und somit die Lumineszenzeigenschaften des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes verändern.

Die Judd-Ofelt-Parameter zeigen dagegen keinen signifikanten Unterschied in

---

Abhängigkeit von der untersuchten Säure und weisen Werte von  $\Omega_2 = 1.96 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  und  $2.45 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  bzw.  $\Omega_4 = 13.51 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  und  $14.5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HClO}_4$  auf. Im Vergleich zu  $\Omega_2$  des  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ -Komplexes ( $\Omega_2 = 1.26 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) sind die entsprechenden Werte der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe höher, was auf eine leichte Zunahme an Kovalenz in der f-Ion-Ligandbindung hindeutet<sup>[139]</sup>. Die signifikante Zunahme des  $\Omega_4$ -Parameters auf  $13.51 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (0.5 M  $\text{HNO}_3$ ) bzw.  $14.50 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (0.5 M  $\text{HClO}_4$ ) verdeutlicht die Rigidität und hoch definierte Struktur der 1:3-Eu(III)-aq-BTP-Komplexe<sup>[193]</sup>.





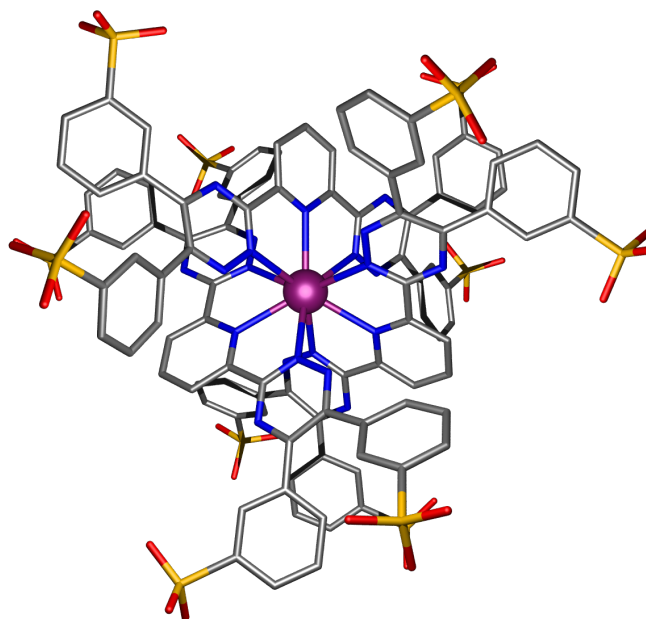
# 10 Quantenchemische Berechnung der Strukturen der $[M(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe

Neben den spektroskopischen und thermodynamischen Eigenschaften der M(III)-aq-BTP-Komplexe von Cm(III) und Eu(III) sind auch die strukturellen Daten, insbesondere die f-Elemention-Stickstoff-Bindungslängen, von Relevanz. Daher wurden die Komplexstrukturen der extraktionsrelevanten 1:3-Spezies mittels der Dichtefunktionaltheorie quantenchemisch berechnet. Dies ermöglicht zum einen den direkten Vergleich der  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ - und  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexgeometrien, zum anderen aber auch einen Vergleich mit den Strukturdaten von M(III)-Komplexe mit hydrophoben BTP-Liganden. Aus letzterem Vergleich können wichtige Informationen über den Einfluss der Hydrophilisierung des BTP-Moleküls auf die Komplexstruktur der Metallionen abgeleitet werden.

Die f-Elementionen wurden unter Zuhilfenahme von relativistischen Pseudopotentialen („f-in-core“ / „f-in-valence“, siehe Kap 3.6.1) beschrieben. Im Falle von f-in-valence ECPs wurden die f-Elektronen explizit in der Berechnung als Valenzelektronen berücksichtigt, weshalb zunächst eine ungepaarte Aufteilung der sechs 4f- bzw. sieben 5f-Elektronen von Eu(III) bzw. Cm(III) auf die sieben 4f/5f-Orbitale erfolgen muss. Hierfür wurde, wie in der Literatur<sup>[66]</sup> beschrieben, die folgende Besetzung bei Zugrundelegung einer  $D_3$ -Symmetrie gewählt: Eu(III):  $(a_2)^2, (e)^4$  und Cm(III):  $(a_1)^1, (a_2)^2, (e)^4$ . Anhand von natürlichen Populationsanalysen wurde der essentielle f-Charakter der offenschaligen Orbitale des  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ - und  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes nachgewiesen. Die Spin Erwartungswerte  $\langle S^*S \rangle$  von 15.76 (Cm(III)) und 12.02 (Eu(III)) zeigen zudem, dass eine vernachlässigbare Spinkontamination des Grundzustands vorliegt.

Durch analytische Frequenzberechnungen wurde nachgewiesen, dass die 1:3-Komplexe aus f-Ion und aq-BTP durch eine  $D_3$ -Symmetrie beschrieben werden können, wie es schon für  $[\text{M}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe gezeigt werden konnte.<sup>[65,66]</sup> In Abbildung 10.1 ist eine geometrieoptimierte Gasphasenstruktur des  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes (M = Cm(III)/Eu(III)) dargestellt. Die aus den quantenchemischen Rechnungen resultierenden strukturellen Daten der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst und den Literaturdaten der  $[\text{M}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ - und  $[\text{M}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III), welche durch EXAF-Spektroskopie und DFT ermittelt wurden<sup>[65,66]</sup>, gegenübergestellt.

Wie aus Tabelle 10.1 ersichtlich, existieren verschiedene interessante Tendenzen, auf welche im Folgenden eingegangen wird.



**Abb. 10.1:** Mittels RI-DFT/pbe0 berechnete Gasphasenstruktur des  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes (RI-DFT/pbe0, TZVP, f-in-valance PP); alle Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Cm(III) ist violett, Kohlenstoffatome grau, Stickstoffatome blau, Sauerstoffatome rot und Schwefelatome gelb.

Die berechneten Bindungslängen zwischen den f-Elementionen und den Pyridinstickstoffatomen ( $N_{\text{Pyr}}$ ) der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe sind bei Einsatz von f-in-valance Kernpotentialen mit den entsprechenden Abständen der  $[\text{M}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe, welche ebenfalls quantenchemisch bestimmt wurden, nahezu identisch<sup>[65,66]</sup>. Im Vergleich zu den röntgenographisch ermittelten M(III)- $N_{\text{Py}}$  Bindungslängen des  $[\text{M}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$  sind sie etwas länger, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Rechnungen für die Gasphase durchgeführt wurden.

Die Abstände zwischen dem f-Elemention und den Stickstoffatomen der Triazinringe ( $N_{\text{Tz}}$ ) sind im Vergleich zu denen der M(III)- $N_{\text{Py}}$ -Bindungen stets um ca. 5 pm größer. Im Falle der 1:3-Komplexe mit H-BTP und  $n$ -Pr-BTP tritt dieser Effekt nicht auf<sup>[65,66]</sup>. Vermutlich sind die sterisch anspruchsvollen Sulfohenylsubstituenten und/oder die elektrostatische Abstoßung der negativ geladenen  $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen in meta-Position dafür verantwortlich. Dieser strukturelle Unterschied könnte auch die Ursache der leicht unterschiedlichen bathochromen Verschiebungen der Cm(III)-Fluoreszenzbande des  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ - bzw.  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes sein ( $\Delta\lambda([\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]) = 23.4 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda([\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}) = 19.4 \text{ nm}$ ). Im Falle von f-in-valance Kernpotentialen sind die M(III)- $N_{\text{Pyr}}/N_{\text{Tz}}$ -Bindungslängen der Cm(III)- bzw. Eu(III)-1:3-Komplex unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Methode vergleichbar, was mit den Ergebnisse von DFT- und EXAFS-Studien an  $[\text{M}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$  und  $[\text{M}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$  ( $M = \text{Cm(III)}/\text{Eu(III)}$ ) übereinstimmt<sup>[65,66]</sup>.

Weiterhin zeigt sich, dass die Parametrisierung der f-Elektronen in ein

**Tab. 10.1:** Vergleich der strukturellen Daten der  $[M(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe ( $M = \text{Cm(III)}/\text{Eu(III)}$ ) mit denen der  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ - und  $[M(\text{H-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe, welche mittels EXAFS und DFT bestimmt wurden<sup>[65,66]</sup>.

| Komplex                               | Methode     | Pseudopotential | M(III)- $N_{Py}$ | M(III)- $N_{Tz}$ | Lit. |
|---------------------------------------|-------------|-----------------|------------------|------------------|------|
| $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$        | RI-DFT/pbe0 | f-in-core       | 2.656            | 2.707            | d.A. |
|                                       |             | f-in-valence    | 2.609            | 2.666            | d.A. |
|                                       |             | $\Delta$        | 0.047            | 0.041            |      |
| $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$        | RI-DFT/pbe0 | f-in-core       | 2.611            | 2.674            | d.A. |
|                                       |             | f-in-valence    | 2.583            | 2.655            | d.A. |
|                                       |             | $\Delta$        | 0.028            | 0.019            |      |
| $[\text{Cm}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$    | RI-DFT/BP86 | f-in-core       |                  | 2.659            | [66] |
|                                       |             | f-in-valence    | 2.614            | 2.616            | [65] |
|                                       |             | $\Delta$        | 0.045            | 0.043            |      |
| $[\text{Eu}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$    | RI-DFT/BP86 | f-in-core       | 2.618            | 2.623            | [65] |
| $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ | EXAFS       | -               |                  | 2.568            | [65] |
| $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ |             | -               |                  | 2.559            | [65] |

effektives Kernpotential (f-in-core ECP) zu einer generellen Vergrößerung der M(III)- $N_{Py}/N_{Tz}$ -Bindungslängen führt. Interessanterweise ist dieser Effekt im Falle von Cm(III) ( $\Delta = 4.1 - 4.7$  pm) stärker ausgeprägt als für Eu(III) ( $\Delta = 1.9 - 2.8$  pm), was dahin gehend interpretiert werden könnte, dass die f-Elektronen in der Actinid(III)-Ligand-Bindung eine größere Rolle als bei der entsprechenden Ln(III)-Ligandbindung spielen.

Für eine Validierung dieses Befunds sollten quantenchemischen Rechnungen mit Methoden mit einer höheren Elektronenkorrelation wie die Møller-Plesset-Störungstheorie durchgeführt werden.

Insgesamt zeigen die in dieser Arbeit durchgeführten quantenchemischen Berechnungen, dass die strukturellen Eigenschaften der 1:3-M(III)-Komplexe mit hydrophilen und hydrophoben BTP-Liganden in guter Übereinstimmung stehen.



# 11 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit einem hydrophilen 2,6-Bis-(1,2,4-Triazinyl)-pyridin (aq-BTP, Abb. 1.3) untersucht. Aq-BTP stellt eine Weiterentwicklung der hydrophoben Bis-Triazinylpyridinliganden (Abb. 1.2a) dar, welche trivalente Actinide in Gegenwart trivalenter Lanthanide im so genannten SANEX-Prozess selektiv aus salpetersaurer Lösung extrahieren (Abb. 2.2). Aufgrund des hydrophilen Lösungsverhaltens kann aq-BTP im i-SANEX-Prozess, einer Weiterentwicklung des herkömmlichen SANEX-Prozesses, eingesetzt werden.

Das Ziel der Arbeit war die in Lösung existierenden Komplexspezies von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP unter prozessrelevanten Bedingungen zu identifizieren, spektroskopisch zu charakterisieren und deren Stabilitätskonstanten  $\log\beta_n$  sowie die thermodynamischen Daten  $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$  und  $\Delta_r G$  zu bestimmen. Die Ergebnisse sollen Informationen über die fundamentalen Ursachen der außerordentlich hohen und einzigartigen Selektivität der BTP-Moleküle gegenüber den trivalenten Actiniden im Vergleich zu den Lanthaniden auf molekularer Ebene liefern. Neben der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) wurden hierfür die Lumineszenz- und UV/Vis-Spektroskopie eingesetzt. Strukturelle Informationen über die identifizierten M(III)-Komplexspezies wurden quantenchemisch mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie gewonnen.

Zunächst wurde die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in wässriger Lösung bei pH 3.0 untersucht, wobei drei M(III)-Komplexspezies mit einem, zwei und drei aq-BTP-Liganden identifiziert wurden. Aufgrund von starken Energietransferprozessen zwischen dem Liganden und den f-Elementen (Antenneneffekte) tritt ein starker Anstieg der Fluoreszenzintensität mit zunehmender Komplexbildung auf. Für eine Quantifizierung mussten die relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren für alle Spezies bestimmt werden, um aus den spektroskopischen Daten die Spezieskonzentrationen der  $[M(aq-BTP)_n]$ -Komplexe ( $n = 1 - 3$ ,  $M = Cm(III)/Eu(III)$ ) zu berechnen. Hierbei korreliert der FI-Faktor der  $[M(aq-BTP)_n]$ -Komplexe ( $n = 1 - 3$ ) mit der Anzahl der koordinierten aq-BTP-Liganden. Mittels Lumineszenzspektroskopie wurde nachgewiesen, dass der mit fortschreitender Komplexbildung beobachteten Anstieg der Fluoreszenzintensität auf intensive Ligand  $\rightarrow$  Metallion-Charge-Transfer-Übergänge (LMCT) im UV-Bereich zurückzuführen ist.

Aus den durch Peakentfaltung der gemessenen Emissionsspektren ermittelten Speziationsdaten wurden Stabilitätskonstanten für die  $[M(aq-BTP)_n]$ -Komplexe ( $n = 1 - 3$ ) bestimmt (siehe Tabelle 11.1). Dabei zeigt sich, dass der für den Extraktionsprozess relevante  $[Cm(aq-BTP)_3]$ -Komplex eine um zwei Größenordnungen höhere Stabilitätskonstante als der  $[Eu(aq-BTP)_3]$ -Komplex aufweist, was mit

dem experimentell durch Flüssig-Flüssig-Extraktion ermittelten Trennfaktor ( $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} = 150$ ) übereinstimmt. Ein Vergleich der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe mit  $n = 1 - 3$  für Cm(III) und Eu(III) zeigt weiterhin, dass die Differenz in den  $\log\beta_n$ -Werten ( $\Delta\log\beta_n$ ) mit steigender Zahl an koordinierten Liganden ansteigt. Dies verdeutlicht, dass eine ausreichend hohe Selektivität nur bei vollständiger Koordination der Ln(III) bzw. An(III) durch neun N-Donoratome (drei aq-BTP-Liganden) erreicht wird.

**Tab. 11.1:** Konditionelle Stabilitätskonstanten  $\log\beta_3$  der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) in verschiedenen Lösungsmitteln.

| Solvens                       | $\log\beta_3$                  |                                | $\Delta$ | $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}^{\text{theo}}$ |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|---|
|                               | $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ | $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ |          |   |
| H <sub>2</sub> O (pH 3.0)     | 12.2 ± 0.3                     | 10.2 ± 0.3                     | 2.0      | 100   |
| H <sub>2</sub> O:i-PrOH (1:1) | 10.3 ± 0.5                     |                                |          |   |
| 0.1 M NaClO <sub>4</sub>      | 13.4 ± 0.3                     | 11.3 ± 0.3                     | 2.1      | 126   |
| 0.2 M HNO <sub>3</sub>        | 10.7 ± 0.3                     |                                |          |   |
| 0.5 M HNO <sub>3</sub>        | 10.4 ± 0.3                     | 8.3 ± 0.3                      | 2.1      | 126   |
| 0.7 M HNO <sub>3</sub>        | 10.1 ± 0.3                     |                                |          |   |
| 1.0 M HNO <sub>3</sub>        | 9.9 ± 0.3                      |                                |          |   |
| 0.5 M HClO <sub>4</sub>       | 11.7 ± 0.3                     | 9.8 ± 0.3                      | 1.9      | 79  |

Die Bildung der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies von Cm(III) und Eu(III) ist in beiden Fällen enthalpie- und entropiegetrieben, wobei die Bildung des  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes um 9.7 kJ·mol<sup>-1</sup> stärker exotherm verläuft, während keine signifikanten Unterschiede in den Entropieänderungen der 1:3-M(III)-Spezies existieren. Dieser Befund stellt die thermodynamische Triebkraft für die selektive Komplexierung der An(III) im Vergleich zu den Ln(III) dar und steht in Übereinstimmung mit den thermodynamischen Eigenschaften der hydrophoben BTP-Liganden.

Neben der thermodynamischen Charakterisierung war die Strukturaufklärung und Untersuchung der Bindungsverhältnisse der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe (M = Cm(III)/Eu(III), n = 1 - 3) ein wichtiges Thema der Arbeit. Auf Basis der Lage der <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Emissionsbande der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_n]$ -Komplexe (n = 0 - 3) und der entsprechenden Zusammensetzung der ersten Eu(III)-Koordinationsphäre wurde eine Korrelation entwickelt, welche eine einfache und schnelle Strukturaufklärung für Eu(III)-Komplexe mit verschiedenen heteroaromatischen N-Donorliganden ermöglicht. Die dabei bestimmten nephelauxetischen Parameter deuten auf einen höheren kovalenten

---

Anteil in den Eu(III)-N(Triazin)-Bindungen im Vergleich zu den Eu(III)-N(Pyridin)-Bindungen hin, was einen wichtigen Befund zur Aufklärung der einzigartigen selektiven Eigenschaften der BTP-Liganden darstellt.

Um den Einfluss von organischen Lösungsmitteln auf die Komplexbildung der trivalenten Actiniden mit aq-BTP zu untersuchen, wurden Speziationsuntersuchungen des Cm(III)-aq-BTP-Systems exemplarisch in H<sub>2</sub>O : i-PrOH (1:1) durchgeführt und die Stabilitätskonstanten der [Cm(aq-BTP)<sub>n</sub>]-Komplexe (n = 1 – 3) bestimmt. Die Anwesenheit von Isopropanolmolekülen führt hierbei zur einer Abnahme von logβ<sub>3</sub> um ca. zwei Größenordnungen im Vergleich zu der Stabilitätskonstante im wässrigen System (Tab. 11.1). Dieser Befund verdeutlicht, dass der stark negativ geladene [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplex (z = –9) in organischen Lösungsmitteln mit geringerer Polarität deutlich destabilisiert wird. Komplexierungsstudien von Cm(III) und Eu(III) mit aq-BTP in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung unterstützen diese Theorie. Hier wird ein Anstieg von logβ<sub>3</sub> beobachtet, da die hochgeladene [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Spezies von Cm(III) und Eu(III) aufgrund der höheren Ionenstärke bzw. Polarität besser stabilisiert wird. Der aus Δlogβ<sub>3</sub> abgeleitete theoretische Trennfaktor in 0.1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung stimmt mit dem im wässrigen System bei pH 3.0 und dem experimentell ermittelten Trennfaktor überein (Tab. 11.1).

Da die Trennung der trivalenten Actiniden von den Lanthaniden im Rahmen des i-SANEX-Prozess aus salpetersaurer Lösung erfolgt, wurde die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) in 0.2 bis 1.0 M HNO<sub>3</sub> untersucht. Um weitere Informationen über den Einfluss der Nitrationen auf die Komplexbildungsreaktionen zu erhalten, wurden vergleichende Experimente in 0.5 M Perchlorsäure durchgeführt. Da unter diesen stark sauren Bedingungen eine Protonierung des aq-BTP-Liganden stattfinden kann, wurde dessen Protonierung mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht und der entsprechende pK<sub>s</sub>-Wert bestimmt. Mittels DFT-Studien konnte hier gezeigt werden, dass die Protonenaddition am Pyridinstickstoffatom des Liganden erfolgt.

Im Gegensatz zu der Komplexbildung in H<sub>2</sub>O bei pH 3.0 spielen die M(III)-Komplexe mit einem und zwei aq-BTP-Liganden in den aciden Systemen keine Rolle mehr, da die direkte Bildung der [M(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplexe erfolgt. Die ermittelten Stabilitätskonstanten logβ<sub>3</sub> der 1:3-M(III)-Spezies (M = Cm(III), Eu(III)) sind in Tab. 11.1 zusammengefasst. Im Vergleich zu denen in H<sub>2</sub>O (pH 3.0) nehmen die logβ<sub>3</sub>-Werte in den salpeter- und perchlorsauren Systemen ab, was auf die Protonierung des aq-BTP-Liganden in den entsprechenden Säuren zurückgeführt wird. Aus den signifikant unterschiedlichen Stabilitätskonstanten der 1:3-M(III)-Spezies in 0.5 M HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub> lässt sich zudem schlussfolgern, dass ein unterschiedlicher Einfluss der jeweiligen Säureanionen auf die konditionellen logβ<sub>3</sub>-Werte existiert.

Der [Cm(aq-BTP)<sub>3</sub>]-Komplex weist in 0.5 M HNO<sub>3</sub> einen um 2.1 Größenordnungen höheren logβ<sub>3</sub>-Wert als der entsprechende Eu(III)-Komplex auf. Dies spiegelt die Selektivität des aq-BTP-Moleküls wider, welche auch in stark salpetersauren Lösungen und damit unter extraktionsrelevanten Bedingungen erhalten bleibt.

Anhand der Stabilitätskonstanten in 0.5 M HClO<sub>4</sub> wurde zudem gezeigt, dass kein wesentlicher Einfluss des Gegenions auf die selektiven Eigenschaften des aq-BTP besteht, da trotz höherer logβ<sub>3</sub>-Werte, die ermittelte Differenz Δlogβ<sub>3</sub> von 1.9 mit dem in 0.5 M

$\text{HNO}_3$  bestimmten  $\Delta \log \beta_3 = 2.1$  vergleichbar ist.

Die Bildung der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies von Cm(III) und Eu(III) ist, wie bereits in  $\text{H}_2\text{O}$  (pH 3.0) gezeigt, eine enthalpie- und entropiegetriebene Reaktion, wobei der Wert für  $\Delta_r H$  im Falle des  $[\text{Cm}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexes um  $9.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  stärker negativ ist. Signifikante Unterschiede in den Entropieänderungen existieren dagegen nicht, was darauf schließen lässt, dass vergleichbare Reaktionsmechanismen vorliegen. Der Unterschied in der Enthalpieänderung stellt damit auch unter salpetersauren Bedingungen die thermodynamische Triebkraft für die selektive Komplexbildung der An(III) im Vergleich zu den Ln(III) dar.

Die spektroskopischen Daten (Form, Position bzw. Aufspaltungsmuster der Emissionsbanden sowie Fluoreszenzlebensdauern) der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe in 0.5 M Salpeter- und Perchlorsäure zeigen zudem, dass eine unterschiedliche Wechselwirkung der Anionen in der äußeren Koordinationssphäre mit den koordinierten aq-BTP-Liganden vorliegt. Dies macht sich vor allem im Falle der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Spezies bemerkbar, bei der der relative Fluoreszenzintensitätsfaktor in 0.5 M  $\text{HClO}_4$  deutlich höher (Faktor 4) als in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  ist. Auf Basis von Judd-Ofelt-Analysen wurde hierbei gezeigt, dass der FI-Faktor der  $[\text{Eu}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe in Abhängigkeit der eingesetzten Säuren mit der experimentell bestimmten Fluoreszenzquantenausbeute von Eu(III) korreliert.

Neben den spektroskopischen und thermodynamischen Eigenschaften der M(III)-aq-BTP-Komplexe von Cm(III) und Eu(III) wurden im Rahmen der Strukturaufklärung die f-Elemention-Stickstoff-Bindungslängen quantenchemisch mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet und mit den entsprechenden Literaturdaten der hydrophoben  $[\text{M}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ - bzw.  $[\text{M}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe verglichen. Hierbei lassen sich die  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe mit einer  $D_3$ -Symmetrie beschreiben, was auf Basis von Frequenzanalysen bewiesen wurde und in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Studien an  $[\text{M}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$  ist.

Die berechneten Bindungslängen zwischen den f-Elementionen und den Pyridinstickstoffatomen ( $N_{\text{Pyr}}$ ) der  $[\text{M}(\text{aq-BTP})_3]$ -Komplexe sind bei Einsatz von f-in-valence Kernpotentialen mit den entsprechenden Abständen der  $[\text{M}(\text{H-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe nahezu identisch. Im Vergleich zu den röntgenographisch ermittelten M(III)- $N_{\text{Pyr}}$ -Bindungslängen des  $[\text{M}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$  sind sie etwas länger, was darauf zurückgeführt wird, dass die Rechnungen für die Gasphase durchgeführt wurden. Die Abstände zwischen dem f-Elemention und den Stickstoffatomen der Triazinringe sind im Vergleich zu denen der M(III)- $N_{\text{Py}}$ -Bindungen stets um ca. 5 pm größer, wofür die sterisch anspruchsvollen Sulfohenylsubstituenten und/oder die elektrostatische Abstoßung der negativ geladenen  $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen in meta-Position verantwortlich sind.

Die umfassenden thermodynamischen und spektroskopischen Untersuchungen des M(III)-aq-BTP-Systems von Cm(III) und Eu(III) und dessen Strukturaufklärung stellen wichtige Ergebnisse dar, welche wesentliche Informationen über die Komplexbildungs- und Extraktionseigenschaften und die Selektivität der hydrophilen BTP-Liganden liefern. Aus diesem Grund trägt die vorliegende Arbeit zu einem besseren molekularen Verständnis der Koordinationschemie von trivalenten 4f- und 5f-Elementionen mit hydrophilen Bis-Triazinyl-Liganden unter prozessrelevanten Bedingungen bei. Im Hinblick auf eine



---

zukünftige Optimierung der Extraktionssysteme und der technischen Realisierung des i-SANEX-Prozesses sind die ermittelten thermodynamischen und spektroskopischen Daten von großer Bedeutung.



# Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.iaea.org/pris/>, **2013**.
- [2] *Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren*, **2011**.
- [3] <http://www.bfs.de/de/endlager/abfaelle/prognose.html>, **2013**.
- [4] <http://www.bfs.de/de/endlager/abfaelle/abfallbestand.html>, **2013**.
- [5] Salvatores, M. und Palmiotti, G., *Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges*, Prog. Part. Nucl. Phys., **66**(1), 144–166, **2011**.
- [6] OECD-NEA, *Potential benefits and impacts of advanced nuclear fuel cycles with actinide partitioning and transmutation*, Techn. Ber. 6894, Paris, **2011**.
- [7] Geist, A.; Mullich, U.; Magnusson, D.; Kaden, P.; Modolo, G.; Wilden, A.; und Zevaco, T., *Actinide(III)/lanthanide(III) separation via selective aqueous complexation of actinides(III) using a hydrophilic 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine in nitric acid*, Solvent Extr. Ion Exch., **30**(5), 433–444, **2012**.
- [8] Müllich, U.; Geist, A.; und Zevaco, T., *Wasserlösliche Bis-triazinyl-pyridine, -bipyridine und terpyridine, deren Synthese und Verwendung (EP 2 377 861 A1)*, **2011**.
- [9] Traister, G.L. und Schilt, A.A., *Water-soluble sulfonated chromogenic reagents of ferriin type and determination of iron and copper in water, blood-serum, and beer with tetra-ammonium salt of 2,4-bis(5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridinetetrasulfonic acid*, Anal. Chem., **48**(8), 1216–1220, **1976**.
- [10] OECD-NEA, *Advanced nuclear fuel cycles and radioactive waste management*, Techn. Ber. 5990, Paris, **2006**.
- [11] Geist, A.; Gompper, M.; Weigl, M.; und Fanghänel, T., *Reduzierung der Radiotoxizität abgebrannter Kernbrennstoffe durch Abtrennung und Transmutation von Actiniden: Partitioning*, Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe, **2**, 97–102, **2004**.
- [12] Saling, J., *Radioactive Waste management*, Taylor & Francis Inc., 2 Aufl., **2001**.

- [13] Lantham, W.B. und Runion, T.C., *PUREX-process for plutonium and uranium recovery*, Techn. Ber. ORNL-479, Oak Ridge National Lab., USA, **1949**.
- [14] Magnusson, D.; Christiansen, B.; Glatz, J.P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; und Sorel, C., *Demonstration of a TODGA based extraction process for the partitioning of minor actinides from a PUREX raffinate*, Solvent Extr. Ion Exch., **27**(1), 26–35, **2009**.
- [15] Peppard, D.F.; Mason, G.W.; Maier, J.L.; und Driscoll, W.J., *Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates*, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**(5-6), 334–343, **1957**.
- [16] Musikas, C.; Marois, G.L.; Fitoussi, F.; und Cuillerdier, C., *Properties and uses of nitrogen and sulfur donors ligands in actinide separations*, Bd. 117 von *ACS Symposium Series*, Kap. 10, S. 131–145, **1980**.
- [17] Musikas, C.; Vitorge, P.; und Pattee, D., Proc. Int. Solvent Extract. Conf. (ISEC 1983), Denver, CO, 26. August – 2. September, S. 6–8, **1983**.
- [18] Zhu, Y.J.; Chen, J.; und Jiao, R.Z., *Extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate solution with purified Cyanex 301*, Solvent Extr. Ion Exch., **14**(1), 61–68, **1996**.
- [19] Zhu, Y.J.; Chen, J.F.; und Choppin, G.R., *Extraction of americium and fission product lanthanides with Cyanex 272 and Cyanex 301*, Solvent Extr. Ion Exch., **14**(4), 543–553, **1996**.
- [20] Ekberg, C.; Fermvik, A.; Retegan, T.; Skarnemark, G.; Foreman, M.R.S.; Hudson, M.J.; Englund, S.; und Nilsson, M., *An overview and historical look back at the solvent extraction using nitrogen donor ligands to extract and separate An(III) from Ln(III)*, Radiochim. Acta, **96**(4-5), 225–233, **2008**.
- [21] Kolarik, Z.; Müllich, U.; und Gassner, F., *Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines*, Solvent Extr. Ion Exch., **17**(1), 23–32, **1999**.
- [22] Kolarik, Z.; Müllich, U.; und Gassner, F., *Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2,6-di-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines*, Solvent Extr. Ion Exch., **17**(5), 1155–1170, **1999**.
- [23] Hudson, M.J.; Boucher, C.E.; Braekers, D.; Desreux, J.F.; Drew, M.G.B.; Foreman, M.R.S.; Harwood, L.M.; Hill, C.; Madic, C.; Marken, F.; und Youngs, T.G.A., *New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(III)*, New. J. Chem., **30**(8), 1171–1183, **2006**.
- [24] Drew, M.G.B.; Foreman, M.R.S.J.; Hill, C.; Hudson, M.J.; und Madic, C., *6,6'-bis-(5,6-diethyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-2,2'-bipyridyl the first example of a new class of quadridentate heterocyclic extraction reagents for the separation of americium(III) and europium(III)*, Inorg. Chem. Comm., **8**(3), 239–241, **2005**.

- [25] Geist, A.; Hill, C.; Modolo, G.; Foreman, M.R.S.J.; Weigl, M.; Gompper, K.; und Hudson, M.J., *6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]triazin-3-yl) [2,2']bipyridine, an effective extracting agent for the separation of americium(III) and curium(III) from the lanthanides*, Solvent Extr. Ion Exch., **24**(4), 463–483, **2006**.
- [26] Trumm, S.; Geist, A.; Panak, P.J.; und Fanghänel, T., *An Improved Hydrolytically-Stable Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP) for Selective Actinide Extraction*, Solvent Extr. Ion Exch., **29**(2), 213–229, **2011**.
- [27] Modolo, G. und Odoj, R., *Synergistic selective extraction of actinides(III) over lanthanides from nitric acid using new aromatic diorganyldithiophosphinic acids and neutral organophosphorus compounds*, Solvent Extr. Ion Exch., **17**(1), 33–53, **1999**.
- [28] Foreman, M.R.S.; Hudson, M.J.; Drew, M.G.B.; Hill, C.; und Madic, C., *Complexes formed between the quadridentate, heterocyclic molecules 6,6'-bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBP) and lanthanides(III): implications for the partitioning of actinides(III) and lanthanides(III)*, Dalton Trans., (13), 1645–1653, **2006**.
- [29] Madic, C. und Hudson, M.J., *High level liquid waste partitioning by means of completely incinerable extractants*, Techn. Ber., European Commission, Contract No. FI2W-CT91-0112, EUR 18038, **1998**.
- [30] Peppard, D.F.; Moline, S.W.; und Mason, G.W., *Isolation of berkelium by solvent extraction of the tetravalent species*, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**(5-6), 344–348, **1957**.
- [31] Weaver, B. und Kappelman, F.A., *A new method of separating americium and curium from the lanthanides by extraction from an aqueous solution of an aminopolyacetic acid complex with a monoacetic organophosphate or phosphonate*, Techn. Ber. ORNL-3559, Chemical Development Division, Oak Ridge National Laboratory, **1964**.
- [32] Kappelmann, F.A. und Weaver, B., *Method for separating americium and curium from the lanthanide rare earths and yttrium (U. S. Patent 3,230,036)*, **1966**.
- [33] Weaver, B. und Kappelman, F.A., *Preferential extraction of lanthanides over trivalent actinides by monoacidic organophosphates from carboxylic acids and from mixtures of carboxylic and aminopolyacetic acids*, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**(1), 263–272, **1968**.
- [34] Nilsson, M. und Nash, K.L., *Review article: A review of the development and operational characteristics of the TALSPEAK process*, Solvent Extr. Ion Exch., **25**(6), 665–701, **2007**.
- [35] Fuger, J., *Ion exchange behaviour and dissociation constants of americium, curium, and californium complexes with ethylenediaminetetra-acetic acid*, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**(4), 332–338, **1958**.

- [36] Dawson, R.M.C.; Elliott, D.C.; Elliott, W.H.; und Jones, K.M., *Data for Biochemical Research*, Clarendon Press, Oxford, **1959**.
- [37] Koma, Y.; Watanabe, M.; Nemoto, S.; und Tanaka, Y., *Trivalent f-element intra-group separation by solvent extraction with CMPO-complexant system*, J. Nucl. Sci. Technol., **35**(2), 130–136, **1998**.
- [38] Bourg, S.; Hill, C.; Caravaca, C.; Rhodes, C.; Ekberg, C.; Taylor, R.; Geist, A.; Modolo, G.; Cassayre, L.; Malmbeck, R.; Harrison, M.; de Angelis, G.; Espartero, A.; Bouvet, S.; und Ouvrier, N., *ACSEPT-partitioning technologies and actinide science: Towards pilot facilities in Europe*, Nucl. Eng. Design, **241**(9), 3427–3435, **2011**.
- [39] Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; und Tachimori, S., *The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO<sub>3</sub>-n-dodecane system*, Solvent Extr. Ion Exch., **19**(1), 91–103, **2001**.
- [40] Modolo, G.; Asp, H.; Schreinemachers, C.; und Vijgen, H., *Development of a TODGA based process for partitioning of actinides from a PUREX raffinate part I: Batch extraction optimization studies and stability tests*, Solvent Extr. Ion Exch., **25**(6), 703–721, **2007**.
- [41] Modolo, G.; Asp, H.; Vijgen, H.; Malmbeck, R.; Magnusson, D.; und Sorel, C., *Demonstration of a TODGA based continuous counter-current extraction process for the partitioning of actinides from a simulated PUREX raffinate, part II: Centrifugal contactor runs*, Solvent Extr. Ion Exch., **26**(1), 62–76, **2008**.
- [42] Cotton, S., *Lanthanide and actinide chemistry*, John Wiley and Sons, Ltd, **2006**.
- [43] Hollemann, A.F. und E., W., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Gruyter, **1995**.
- [44] Seaborg, G.T., *Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements*, Radiochim. Acta, **61**(3-4), 115–122, **1993**.
- [45] Lieser, K.H., *Einführung in die Kernchemie*, Wiley-VCH, **1991**.
- [46] Choppin, G.R., *Comparative solution chemistry of the 4f and 5f elements*, J. Alloys Compd., **223**(2), 174–179, **1995**.
- [47] Shannon, R.D., *Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta. Cryst. A, **32**(Sep1), 751–767, **1976**.
- [48] Edelstein, N.; Fuger, J.; Katz, J.J.; und Morss, L.R., *Summary and comparison of the actinide and transactinide elements*, Bd. 3 von *The chemistry of the actinide elements*, 3rd ed, Springer Science, **2008**.
- [49] Pearson, R.G., *The HSAB principle - More quantitative aspects*, Inorg. Chim. Acta, **240**(1-2), 93–98, **1995**.
- [50] Choppin, G.R., *Solution chemistry of the actinides*, Radiochim. Acta, **32**(1-3), 43–53, **1983**.

- [51] Wadt, W.R., *Why  $UO_2^{2+}$  is linear and isoelectronic  $ThO_2^{2+}$  is bent*, J. Am. Chem. Soc., **103**(20), 6053–6057, **1981**.
- [52] Skanthakumar, S.; Antonio, M.R.; Wilson, R.E.; und Soderholm, L., *The curium aqua ion*, Inorg. Chem., **46**(9), 3485–3491, **2007**.
- [53] Bünzli, J.C.G. und Yersin, J.R., *Fluorescence spectra and lifetime measurements of aqueous solutions of europium nitrate and perchlorate*, Inorg. Chem., **18**(3), 605–607, **1979**.
- [54] Choppin, G.R., *Inner versus outer sphere complexation of f-elements*, J. Alloys Compd., **249**(1-2), 9–13, **1997**.
- [55] Skerencak, A.; Panak, P.J.; Neck, V.; Trumm, M.; Schimmelpfennig, B.; Lindqvist-Reis, P.; Klenze, R.; und Fanghänel, T., *Complexation of Cm(III) with fluoride in aqueous solution in the temperature range from 20 to 90°C. A Joint TRLFS and quantum chemical study*, J. Phys. Chem. B, **114**(47), 15.626–15.634, **2010**.
- [56] Skerencak, A.; Panak, P.J.; Hauser, W.; Neck, V.; Klenze, R.; Lindqvist-Reis, P.; und Fanghänel, T., *TRLFS study on the complexation of Cm(III) with nitrate in the temperature range from 5 to 200 degrees C*, Radiochim. Acta, **97**(8), 385–393, **2009**.
- [57] Choppin, G.R.; Liu, Q.; und Sullivan, J.C., *Calorimetric studies of curium complexation*, Inorg. Chem., **24**(23), 3968–3969, **1985**.
- [58] Miguirditchian, M.; Guillauneux, D.; Guillaumont, D.; Moisy, P.; Madic, C.; Jensen, M.P.; und Nash, K.L., *Thermodynamic study of the complexation of trivalent actinide and lanthanide cations by ADPTZ, a tridentate N-donor ligand*, Inorg. Chem., **44**(5), 1404–1412, **2005**.
- [59] Adam, C.; Kaden, P.; Beele, B.B.; Müllich, U.; Trumm, S.; Geist, A.; Panak, P.; und Denecke, M.A., *Evidence for covalence in a N-donor complex of americium(III)*, Dalton Trans., DOI **10.1039/C3DT50953B**, **2013**.
- [60] Drew, M.G.B.; Guillauneux, D.; Hudson, M.J.; Iveson, P.B.; Russell, M.L.; und Madic, C., *Lanthanide(III) complexes of a highly efficient actinide(III) extracting agent - 2,6-bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine*, Inorg. Chem. Comm., **4**(1), 12–15, **2001**.
- [61] Berthet, J.C.; Miquel, Y.; Iveson, P.B.; Nierlich, M.; Thuery, P.; Madic, C.; und Ephritikhine, M., *The affinity and selectivity of terdentate nitrogen ligands towards trivalent lanthanide and uranium ions viewed from the crystal structures of the 1 : 3 complexes*, Dalton Trans., (16), 3265–3272, **2002**.
- [62] Iveson, P.B.; Riviere, C.; Guillauneux, D.; Nierlich, M.; Thuery, P.; Ephritikhine, M.; und Madic, C., *Selective complexation of uranium(III) over cerium(III) by 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines: H-1 NMR and X-ray crystallography studies*, Chem. Comm., **16**, 1512–1513, **2001**.

- [63] Banik, N.L.; Denecke, M.A.; Geist, A.; Modolo, G.; Panak, P.; und Rothe, J., *2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine: Structures of An(III) and Ln(III) 1:3 complexes and selectivity*, Inorg. Chem. Comm., **29**(0), 172–174, **2013**.
- [64] Panak, P.J. und Geist, A., *Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands*, Chem. Rev., **113**, 1199–1236, **2013**.
- [65] Denecke, M.A.; Rossberg, A.; Panak, P.J.; Weigl, M.; Schimmelpfennig, B.; und Geist, A., *Characterization and comparison of Cm(III) and Eu(III) complexed with 2,6-di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine using EXAFS, TRFLS, and quantum-chemical methods*, Inorg. Chem., **44**(23), 8418–8425, **2005**.
- [66] Banik, N.L.; Schimmelpfennig, B.; Marquardt, C.M.; Brendebach, B.; Geist, A.; und Denecke, M.A., *Characterization of redox sensitive plutonium(III) complexed with alkylated 2,6-ditriazinylpyridine (BTP) in organic solution*, Dalton Trans., **39**(21), 5117–5122, **2010**.
- [67] Denecke, M.A.; Panak, P.J.; Burdet, F.; Weigl, M.; Geist, A.; Klenze, R.; Mazzanti, M.; und Gompper, K., *A comparative spectroscopic study of U(III)/Am(III) and Ln(III) complexed with N-donor ligands*, C. R. Chim., **10**(10-11), 872–882, **2007**.
- [68] Weigl, M.; Geist, A.; Müllich, U.; und Gompper, K., *Kinetics of americium(III) extraction and back extraction with BTP*, Solvent Extr. Ion Exch., **24**(6), 845–860, **2006**.
- [69] Colette, S.; Amekraz, B.; Madic, C.; Berthon, L.; Cote, G.; und Moulin, C., *Europium(III) interaction with a polyaza-aromatic extractant studied by time-resolved laser-induced luminescence: A thermodynamical approach*, Inorg. Chem., **43**(21), 6745–6751, **2004**.
- [70] Trumm, S.; Panak, P.J.; Geist, A.; und Fanghänel, T., *A TRFLS study on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with 2,6-bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine in water/methanol mixture*, Eur. J. Inorg. Chem., **19**, 3022–3028, **2010**.
- [71] Vu, T.H., *Étude par spectrométrie de fluorescence de la solvation et de la complexation des ions Eu(III) en milieu octanol et à l'interface avec l'eau (CEA-R-6229)*, Dissertation, **2009**.
- [72] Rawat, N.; Bhattacharyya, A.; Ghosh, S.K.; Gadly, T.; und Tomar, B.S., *Thermodynamics of complexation of lanthanides with 2,6-bis(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl) pyridine*, Radiochim. Acta, **99**(11), 705–712, **2011**.
- [73] Hubscher-Bruder, V.; Haddaoui, J.; Bouhroum, S.; und Arnaud-Neu, F., *Recognition of some lanthanides, actinides, and transition- and heavy-metal cations by N-donor ligands: Thermodynamic and kinetic aspects*, Inorg. Chem., **49**(4), 1363–1371, **2010**.



- [74] Miguirditchian, M.; Guillaneux, D.; Francois, N.; Airvault, S.; Ducros, S.; Thauvin, D.; Madic, C.; Illemassene, M.; Lagarde, G.; und Krupa, J.C., *Complexation of lanthanide(III) and actinide(III) cations with tridentate nitrogen-donor ligands: A luminescence and spectro photometric study*, Nucl. Sci. Eng., **153**(3), 223–232, **2006**.
- [75] Colette, S.; Amekraz, B.; Madic, C.; Berthon, L.; Cote, G.; und Moulin, C., *Use of electrospray mass spectrometry (ESI-MS) for the study of europium(III) complexation with bis(dialkyltriazinyl)pyridines and its implications in the design of new extracting agents*, Inorg. Chem., **41**(26), 7031–7041, **2002**.
- [76] Colette, S.; Amekraz, B.; Madic, C.; Berthon, L.; Cote, G.; und Moulin, C., *Trivalent lanthanide interactions with a terdentate bis(dialkyltriazinyl)pyridine ligand studied by electrospray ionization mass spectrometry*, Inorg. Chem., **42**(7), 2215–2226, **2003**.
- [77] Vu, T.H.; Charbonnel, M.C.; Boubals, N.; Couston, L.; und Arnaud, F., *Thermodynamic and structural description of europium complexation in 1-octanol-H<sub>2</sub>O solutions*, Proc. Int. Conf. ATALANTE 2008 (Nuclear Fuel Cycles for a Sustainable Future), **2008**.
- [78] Trumm, S.; Lieser, G.; und Panak, P.J., *Luminescence study on the solvation of Cm(III) in binary aqueous solvent mixtures*, Radiochim. Acta, **99**(12), 783–790, **2011**.
- [79] Hänninen, P. und Härmä, H., *Lanthanide luminescence*, Bd. 1 von *Springer series on fluorescence*, Springer, Berlin Heidelberg, **2011**.
- [80] Carnall, W.T., *The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution*, Handbook on the chemistry and physics of the rare earths, North Holland Publishing, **1979**.
- [81] Carnall, W.T. und Crosswhite, H.M., *Optical spectra and electronic structure of actinide ions in compounds and solution*, Techn. Ber. ANL 84-90, Argonne National Laboratory, **1985**.
- [82] Judd, B.R., *Optical absorption intensities of rare-earth ions*, Phys. Rev., **127**(3), 750–761, **1962**.
- [83] Ofelt, G.S., *Intensities of crystal spectra of rare-earth ions*, J. Chem. Phys., **37**(3), 511–520, **1962**.
- [84] Carnall, W.T., *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>*, Techn. Ber. ANL 78-95, Argonne National Laboratory, **1978**.
- [85] Wen, H.L.; Jia, G.H.; Duan, C.K.; und Tanner, P.A., *Understanding Eu<sup>3+</sup> emission spectra in glass*, Phys. Chem. Chem. Phys., **12**(33), 9933–9937, **2010**.

- [86] Wen, H.L.; Duan, C.K.; Jia, G.H.; Tanner, P.A.; und Brik, M.G., *Glass composition and excitation wavelength dependence of the luminescence of Eu<sup>3+</sup> doped lead borate glass*, J. Appl. Phys., **110**(3), **2011**.
- [87] Hübner, S., *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, Academic Press, New York, **1987**.
- [88] Bünzli, J.C.G. und Choppin, G.R., *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice*, Elsevier Science Ltd. (Amsterdam), **1989**.
- [89] Edelstein, N.M.; Klenze, R.; Fanghänel, T.; und Hubert, S., *Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation*, Coord. Chem. Rev., **250**(7-8), 948–973, **2006**.
- [90] Gade, L.H., *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, **1999**.
- [91] Bünzli, J.C.G.; Chauvin, A.S.; Kim, H.K.; Deiters, E.; und Eliseeva, S.V., *Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime*, Coord. Chem. Rev., **254**(21-22), 2623–2633, **2010**.
- [92] Choppin, G.R. und Peterman, D.R., *Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry*, Coord. Chem. Rev., **174**, 283–299, **1998**.
- [93] Dorenbos, P., *The 4f(n) ↔ 4f(n-1)5d transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides*, J. Lumin., **91**(1-2), 91–106, **2000**.
- [94] Shionoya, S. und Yen, W.M., *Principal phosphor materials and their optical properties*, Phosphor handbook, CRC, Boca Raton, **1999**.
- [95] Marmodee, B.; de Klerk, J.S.; Ariese, F.; Gooijer, C.; und Kumke, M.U., *High-resolution steady-state and time-resolved luminescence studies on the complexes of Eu(III) with aromatic or aliphatic carboxylic acids*, Anal. Chim. Acta, **652**(1-2), 285–294, **2009**.
- [96] Aebischer, A.; Gumy, F.; und Bünzli, J.C.G., *Intrinsic quantum yields and radiative lifetimes of lanthanide tris(dipicolinates)*, Phys. Chem. Chem. Phys., **11**(9), 1346–1353, **2009**.
- [97] Latva, M. und Kankare, J., *The <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>0</sub> excitation spectra of europium(III) complexes of aminocarboxylic acids*, J. Coord. Chem., **43**(2-3), 121–142, **1998**.
- [98] Frey, S.T. und Horrocks, W.D., *On correlating the frequency of the <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>0</sub> transition in Eu(III) complexes with the sum of nephelauxetic parameters for all of the coordinating atoms*, Inorg. Chim. Acta, **229**(1-2), 383–390, **1995**.
- [99] Malta, O.L.; Batista, H.J.; und Carlos, L.D., *Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds*, Chem. Phys., **282**(1), 21–30, **2002**.

- [100] Boulon, G.; Bouderbala, M.; und Seriot, J., *Site selection using laser-induced fluorescence spectroscopy of the Eu(III) probe ions in oxide glass hosts - A review and some new results*, J. Less Common Met., **112**(1-2), 41–66, **1985**.
- [101] Brecher, C. und Riseberg, L.A., *Laser-induced line-narrowing of Eu(III) fluorescence in fluoroberyllate glass - Site-dependent spectroscopic properties and their structural implications*, Phys. Rev. B, **21**(6), 2607–2618, **1980**.
- [102] Choppin, G.R. und Wang, Z.M., *Correlation between ligand coordination number and the shift of the  ${}^7F_0$ - ${}^5D_0$  transition frequency in europium(III) complexes*, Inorg. Chem., **36**(2), 249–252, **1997**.
- [103] Ofelt, G.S., *Structure of  $f^6$  configuration with application to rare-earth ions*, J. Chem. Phys., **38**(9), 2171–2180, **1963**.
- [104] Jørgensen, C.K., *The nephelauxetic series*, Prog. Inorg. Chem, S. 73–124, **1962**.
- [105] Görller-Walrand, C. und Binnemans, K., *Rationalization of the crystal-field parameters*, Handbook on the physics and chemistry of the rare earths, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, **1996**.
- [106] Liu, G. und Beitz, J.V., *Optical spectra and electronic structure*, Bd. 3 von *The chemistry of the actinide elements*, 3rd ed, Springer Science, **2008**.
- [107] Schmidt, M.; Stumpf, T.; Walther, C.; Geckeis, H.; und Fanghänel, T., *Phase transformation in  $\text{CaCO}_3$  polymorphs: A spectroscopic, microscopic and diffraction study*, J. Colloid Interface Sci., **351**(1), 50–56, **2010**.
- [108] Rabinowitsch, E. und Belford, R., *Spectroscopy and photophysics of uranyl compounds*, Pergamon Press, Oxford, **1964**.
- [109] Beitz, J.V.; Jursich, G.; und Sullivan, J.C., *Fluorescence studies of Am(III) in aqueous-solution*, J. Less. Common Met., **126**, 301–301, **1986**.
- [110] Nugent, L.J.; Baybarz, R.D.; und Burnett, J.L., *Electron-transfer spectra and 2-3 oxidation potentials of some lanthanide and actinide halides in solution*, J. Phys. Chem., **73**(4), 1177–1178, **1969**.
- [111] Liu, G.K. und Beitz, J.V., *Fluorescence dynamics and cross relaxation of curium(IV) in cerium tetrafluoride*, J. Lumin., **45**(1-6), 254–257, **1990**.
- [112] Carnall, W.T.; Goodman, G.L.; Rajnak, K.; und Rana, R.S., *A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $\text{LaF}_3$* , Report ANL-88-8, Argonne National Laboratory, **1988**.
- [113] Carnall, W.T.; Beitz, J.V.; und Crosswhite, H., *Electronic-energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide Aquo Ions. 3.  $\text{Bk}^{3+}$* , J. Chem. Phys., **80**(6), 2301–2308, **1984**.
- [114] Conway, J.G.; Morrow, R.J.; und Hulet, E.K., *Emission spectrum of californium*, J. Opt. Soc. Am., **52**(2), 222–225, **1962**.

- [115] Hessler, J.P.; Caird, J.A.; Carnall, W.T.; Crosswhite, H.M.; Sjoblom, J.; und Wagner, F., *The rare earths in modern science and technology*, Plenum, New York, **1979**.
- [116] Liu, G.K.; Huang, J.; und Beitz, J.V., *Microscopic nature of inhomogeneous line broadening - Analysis of the excitation-line-narrowing Spectra of Cf<sup>4+</sup> in CeF<sub>4</sub>*, Phys. Rev. B, **48**(18), 13.351–13.360, **1993**.
- [117] Lindqvist-Reis, P.; Walther, C.; Klenze, R.; Eichhofer, A.; und Fanghänel, T., *Large ground-state and excited-state crystal field splitting of 8-fold-coordinate Cm<sup>3+</sup> in [Y(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]Cl<sub>3</sub> center dot 15-crown-5*, J. Phys. Chem. B, **110**(11), 5279–5285, **2006**.
- [118] Carnall, W.T. und Rajnak, K., *Electronic-energy level and intensity correlations in spectra of trivalent actinide aquo Ions. 2. Cm<sup>3+</sup>*, J. Chem. Phys., **63**(8), 3510–3514, **1975**.
- [119] Panak, P.J., *Untersuchung von intramolekularen Energietransferprozessen in Cm(III) - und Tb(III) -Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie*, Dissertation, **1996**.
- [120] Heller, A., *Formation of hot OH bonds in radiationless relaxations of excited rare earth Ions in aqueous solutions*, J. Am. Chem. Soc., **88**(9), 2058–2059, **1966**.
- [121] Panak, P.; Klenze, R.; Kim, J.I.; und Wimmer, H., *A study of intramolecular energy-transfer in Cm(III) complexes with aromatic ligands by time-resolved laser fluorescence spectroscopy*, J. Alloys Compd., **225**(1-2), 261–266, **1995**.
- [122] Stein, G. und Wurzburg, E., *Energy-gap law in solvent isotope-effect on radiationless transitions of rare-earth ions*, J. Chem. Phys., **62**(1), 208–213, **1975**.
- [123] Horrocks, W.D. und Sudnick, D.R., *Lanthanide ion probes of structure in biology - Laser-induced luminescence decay constants provide a direct Measure of the number of metal-coordinated water-molecules*, J. Am. Chem. Soc., **101**(2), 334–340, **1979**.
- [124] Kimura, T. und Choppin, G.R., *Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III)*, J. Alloys Compd., **213**, 313–317, **1994**.
- [125] Kimura, T.; Choppin, G.R.; Kato, Y.; und Yoshida, Z., *Determination of the hydration number of Cm(III) in various aqueous solutions*, Radiochim. Acta, **72**(2), 61–64, **1996**.
- [126] Weissman, S.I., *Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium*, J. Chem. Phys., **10**, 214–217, **1942**.
- [127] Sabbatini, N.; Guardigli, M.; und Lehn, J.M., *Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices*, Coord. Chem. Rev., **123**(1-2), 201–228, **1993**.

- [128] Piguet, C.; Bünzli, J.C.G.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G.; Petoud, S.; und Schaad, O., *Lanthanide podates with predetermined structural and photophysical properties: Strongly luminescent self-assembled heterodinuclear d-f complexes with a segmental ligand containing heterocyclic imines and carboxamide binding units*, J. Am. Chem. Soc., **118**(28), 6681–6697, **1996**.
- [129] Murner, H.R.; Chassat, E.; Thummel, R.P.; und Bünzli, J.C.G., *Strong enhancement of the lanthanide-centred luminescence in complexes with 4-alkylated 2,2';6',2"-terpyridines*, Dalton Trans., (16), 2809–2816, **2000**.
- [130] Lis, S.; Elbanowski, M.; Makowska, B.; und Hnatejko, Z., *Energy transfer in solution of lanthanide complexes*, J. Photochem. Photobiol. A, **150**(1-3), 233–247, **2002**.
- [131] Yusov, A.B.; Perminov, V.P.; und Krot, N.N., *Photoluminescence of curium(III) beta-diketonates in solutions*, Soviet Radioch., **28**(1), 63–68, **1986**.
- [132] Demyanova, T.A.; Stepanov, A.V.; Babaev, A.S.; und Aleksandruk, V.M., *Excitation of sensitized fluorescence of europium and curium in an aqueous-solution of thenoyltrifluoroacetone by a nitrogen Laser*, Soviet Radiochem., **28**(4), 450–453, **1986**.
- [133] Yusov, A.B., *Luminescence of transplutonium elements in solutions and its application*, Radiochem., **35**(1), 1–14, **1993**.
- [134] Förster, T., *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*, Annalen der Physik, **437**(1-2), 55–75, **1948**.
- [135] Dexter, D.L., *A theory of sensitized luminescence in solids*, J. Chem. Phys., **21**(5), 836–850, **1953**.
- [136] Werts, M.H.V.; Jukes, R.T.F.; und Verhoeven, J.W., *The emission spectrum and the radiative lifetime of  $\text{Eu}^{3+}$  in luminescent lanthanide complexes*, Phys. Chem. Chem. Phys., **4**(9), 1542–1548, **2002**.
- [137] Ebendorff-Heidepriem, H. und Ehrt, D., *Spectroscopic properties of  $\text{Eu(III)}$  and  $\text{Tb(III)}$  ions for local structure investigations of fluoride phosphate and phosphate glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **208**(3), 205–216, **1996**.
- [138] Görller-Walrand, C. und Binnemans, K., *Spectral intensities of f-f-transitions*, Bd. 25 von *Handbook on the physics and chemistry of the rare earths*, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, **1998**.
- [139] Jørgensen, C.K. und Reisfeld, R., *Judd-Ofelt parameters and chemical bonding*, J. Less Common Met., **93**(1), 107–112, **1983**.
- [140] Jander, G. und Schulze, G., *Maßanalyse*, de Gruyter, Berlin, **2009**.
- [141] Møller, C. und Plesset, M.S., *Note on an approximation treatment for many-electron systems*, Phys. Rev., **46**(7), 618–622, **1934**.

- [142] Cizek, J., *On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in urchell-type expansion using quantum-field theoretical methods*, J. Chem. Phys., **45**(11), 4256–4266, **1966**.
- [143] Hohenberg, P. und Kohn, W., *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B, **136**(3B), 864–871, **1964**.
- [144] Kohn, W. und Sham, L.J., *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. A, **140**(4A), 1133–1138, **1965**.
- [145] Vosko, S.H.; Wilk, L.; und Nusair, M., *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations - A critical analysis*, Can. J. Chem., **58**(8), 1200–1211, **1980**.
- [146] Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior*, Phys. Rev. A, **38**(6), 3098–3100, **1988**.
- [147] Lee, C.T.; Yang, W.T.; und Parr, R.G., *Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density*, Phys. Rev. B, **37**(2), 785–789, **1988**.
- [148] Becke, A.D., *A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories*, J. Chem. Phys., **98**(2), 1372–1377, **1993**.
- [149] Ahlrichs, R.; Bar, M.; Haser, M.; Horn, H.; und Kolmel, C., *Electronic-structure calculations on workstation computers - the program system turbomole*, Chem. Phys. Letters, **162**(3), 165–169, **1989**.
- [150] Perdew, J.P., *Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas*, Phys. Rev. B, **33**(12), 8822–8824, **1986**.
- [151] Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; und Ahlrichs, R., *Auxiliary basis sets to approximate coulomb potentials*, Chem. Phys. Lett., **240**(4), 283–289, **1995**.
- [152] Rappoport, D. und Furche, F., *Property-optimized gaussian basis sets for molecular response calculations*, J. Chem. Phys., **133**(13), **2010**.
- [153] Klamt, A. und Schuurmann, G., *COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, **0**(5), 799–805, **1993**.
- [154] Perdew, J.P.; Emzerhof, M.; und Burke, K., *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*, J. Chem. Phys., **105**(22), 9982–9985, **1996**.
- [155] Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; und Preuss, H., *Energy-adjusted pseudopotentials for the rare-earth elements*, Theor. Chim. Acta, **75**(3), 173–194, **1989**.
- [156] Cao, X.Y. und Dolg, M., *Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets*, J. Mol. Struct., **581**, 139–147, **2002**.

- [157] Moritz, A.; Cao, X.Y.; und Dolg, M., *Quasirelativistic energy-consistent 5f-in-core pseudopotentials for trivalent actinide elements*, Theor. Chem. Acc., **117**(4), 473–481, **2007**.
- [158] Cao, X.Y.; Dolg, M.; und Stoll, H., *Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core actinide pseudopotentials*, J. Chem. Phys., **118**(2), 487–496, **2003**.
- [159] Wang, G.S. und Hsieh, S.T., *Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer*, Environ. Int., **26**(4), 205–212, **2001**.
- [160] Krämer, C., *UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Protonierungsreaktion der partitioningrelevanten Liganden CyMe<sub>4</sub>-BTP und CyMe<sub>4</sub>-BTBP in Abhängigkeit der Protonenkonzentration*, Techn. Ber. Radiochemisches Vertiefungspraktikum, Universität Heidelberg, **2012**.
- [161] Popov, K.; Ronkkomaki, H.; und Lajunen, L.H.J., *Guidelines for NMR measurements for determination of high and low pK(a) values*, Pure Appl. Chem., **78**(3), 663–675, **2006**.
- [162] Yates, K.; Wai, H.; Welch, G.; und McClellan, R.A., *Medium dependence of acidity functions and activity-coefficients in perchloric-acid*, J. Am. Chem. Soc., **95**(2), 418–426, **1973**.
- [163] Hudson, M.J.; Drew, M.G.B.; Foreman, M.R.S.; Hill, C.; Huet, N.; Madic, C.; und Youngs, T.G.A., *The coordination chemistry of 1,2,4-triazinyl bipyridines with lanthanide(III) elements - implications for the partitioning of americium(III)*, Dalton Trans., **9**, 1675–1685, **2003**.
- [164] Trumm, S.; Lieser, G.; Foreman, M.R.S.J.; Panak, P.J.; Geist, A.; und Fanghänel, T., *A TRLFS study on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with 4-t-butyl-6,6'-bis-(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine in a water/2-propanol mixture*, Dalton Trans., **39**(3), 923–929, **2010**.
- [165] Beitz, J.V., *Similarities and differences in trivalent lanthanide- and actinide-ion solution absorption spectra and luminescence studies*, Bd. 18 von *Handbook on the chemistry and physics of the rare earths*, **1994**.
- [166] Rossberg, A.; Reich, T.; und Bernhard, G., *Complexation of uranium(VI) with protocatechuic acid - application of iterative transformation factor analysis to EXAFS spectroscopy*, Anal. Bioanal. Chem., **376**(5), 631–638, **2003**.
- [167] Breen, P.J. und Dehorrocks, W., *Europium(III) luminescence excitation spectroscopy - Inner-sphere complexation of europium(III) by chloride, thiocyanate, and nitrate Ions*, Inorg. Chem., **22**(3), 536–540, **1983**.
- [168] Lis, S. und Choppin, G.R., *Luminescence lifetimes of aqueous europium perchlorate, chloride and nitrate solutions*, Mater. Chem. and Phys., **31**(1-2), 159–161, **1992**.

- [169] De Sa, G.F.; Nunes, L.H.A.; Wang, Z.M.; und Choppin, G.R., *Synthesis, characterization, spectroscopic and photophysical studies of ternary complexes of Eu(III) with 3-aminopyrazine-2-carboxylic acid (Hl) and heterobiaryl ligands (2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline)*, J. Alloys Compd., **196**(1-2), 17–23, **1993**.
- [170] Albin, M. und Horrocks, W.D., *Europium(III) luminescence excitation spectroscopy - Quantitative correlation between the total charge on the ligands and the  ${}^7F_0$ - ${}^5D_0$  transition frequency in europium(III) complexes*, Inorg. Chem., **24**(6), 895–900, **1985**.
- [171] Schaffer, C.E. und Jorgensen, C.K., *The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partly covalent bonding*, Inorg. Nucl. Chem., **8**, 143–148, **1958**.
- [172] Steppert, M.; Cisarova, I.; Fanghänel, T.; Geist, A.; Lindqvist-Reis, P.; Panak, P.; Stepnicka, P.; Trumm, S.; und Walther, C., *Complexation of europium(III) by bis(dialkyltriazinyl)bipyridines in 1-octanol*, Inorg. Chem., **51**(1), 591–600, **2012**.
- [173] Beele, B.; Bremer, A.; Carpentier, C.; Geist, A.; Müllich, U.; Magnusson, D.; Panak, P.; und Ruff, C., *Separation of long lived radionuclides, in annual report INE*, Techn. Ber., Institute for Nuclear Waste Disposal, **2012**.
- [174] Bremer, A.; Geist, A.; und Panak, P.J., *Complexation of Cm(III) with 6-(5,6-dipentyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine studied by time resolved laser fluorescence spectroscopy*, Dalton Trans., **41**(25), 7582–7589, **2012**.
- [175] Bremer, A.; Ruff, C.M.; Girtt, D.; Müllich, U.; Rothe, J.; Roesky, P.W.; Panak, P.J.; Karpov, A.; Müller, T.J.J.; Denecke, M.A.; und Geist, A., *2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine as a ligand for efficient actinide(III)/lanthanide(III) separation*, Inorg. Chem., **51**(9), 5199–5207, **2012**.
- [176] Ruff, C.M.; Müllich, U.; Geist, A.; und Panak, P.J., *Complexation of Cm(III) and Eu(III) with a hydrophilic 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy*, Dalton Trans., **41**(48), 14.594–14.602, **2012**.
- [177] Skerencak, A., *Spektroskopische und thermodynamische Untersuchungen zur Komplexierung von trivalentem Curium mit anorganischen Liganden bei erhöhten Temperaturen*, Dissertation, **2010**.
- [178] Fanghänel, T.; Neck, V.; und Kim, J.I., *Thermodynamics of neptunium(V) in concentrated salt-solutions. 2. Ion-interaction (pitzer) parameters for Np(V) hydrolysis species and carbonate complexes*, Radiochim. Acta, **69**(3), 169–176, **1995**.
- [179] Fanghänel, T.; Weger, H.T.; Könnecke, T.; Neck, V.; Paviet-Hartmann, P.; Steinle, E.; und Kim, J.I., *Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl)*, Radiochim. Acta, **82**, 47–53, **1998**.



- [180] Langmuir, D., *Aqueous environmental geochemistry*, Prentice Hall, New Jersey, **1997**.
- [181] Kielland, J., *Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions*, J. Am. Chem. Soc., **59**(9), 1675–1678, **1937**.
- [182] Rao, L.F. und Tian, G.X., *The effect of temperature on the complexation of Cm(III) with nitrate in aqueous solutions*, Dalton Trans., **40**(4), 914–918, **2011**.
- [183] Fanghänel, T. und Kim, J.I., *Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines*, J. Alloys Compd., **271**, 728–737, **1998**.
- [184] Beitz, J.V.; Wester, D.W.; und Williams, C.W., *5f state interaction with inner coordination sphere ligands - Es<sup>3+</sup>-ion fluorescence in aqueous and organic phases*, J. Less. Common Met., **93**(2), 331–338, **1983**.
- [185] Brönsted, J.N., *Studies in solubility IV. The principle of the specific interactions of ions*, J. Am. Chem. Soc., **44**(5), 877–898, **1922**.
- [186] Brönsted, J.N., *Calculation of the osmotic and activity functions on solutions of uni-univalent salts*, J. Am. Chem. Soc., **44**(5), 938–948, **1922**.
- [187] Scatchard, G., *Concentrated solutions of strong electrolytes*, Chem. Rev., **19**(3), 309–327, **1936**.
- [188] Guggenheim, E., *Applications of statistical mechanics*, Clarendon Press, Oxford, **1966**.
- [189] Rao, L.F. und Tian, G.X., *Complexation of lanthanides with nitrate at variable temperatures: Thermodynamics and coordination modes*, Inorg. Chem., **48**(3), 964–970, **2009**.
- [190] Guillaumont, R.; Fanghänel, T.; Fuger, J.; Grenthe, I.; Neck, V.; Palmer, D.A.; und Rand, M.H., *Chemical thermodynamics vol. 5. update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*, Elsevier Science Ltd. (Amsterdam), **2003**.
- [191] Alderighi, L.; Gans, P.; Ienco, A.; Peters, D.; Sabatini, A.; und Vacca, A., *Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species*, Coord. Chem. Rev., **184**, 311–318, **1999**.
- [192] Borges, A.S.; Dutra, J.D.L.; Freire, R.O.; Moura, R.T.; Da Silva, J.G.; Malta, O.L.; Araujo, M.H.; und Brito, H.F., *Synthesis and characterization of the europium(III) pentakis(picrate) complexes with imidazolium counteranions: Structural and photoluminescence study*, Inorg. Chem., **51**(23), 12.867–12.878, **2012**.
- [193] Binnemans, K.; VanHerck, K.; und GorllerWalrand, C., *Influence of dipicolinate ligands on the spectroscopic properties of europium(III) in solution*, Chem. Phys. Lett., **266**(3-4), 297–302, **1997**.



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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Spektroskopische und thermodynamische Untersuchung der Komplexierung

von Cm(III) und Eu(III) mit hydrophilen Bis-Triazinylpyridinen

---

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

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

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich ~~wie folgt~~/bislang nicht<sup>1)</sup> an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit: \_\_\_\_\_

---

Hochschule und Jahr: \_\_\_\_\_

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: \_\_\_\_\_

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

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

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

\_\_\_\_\_  
Ort und Datum

\_\_\_\_\_  
Unterschrift

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