

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich – Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht – Karls – Universität

Heidelberg

vorgelegt von:

MSc. Christoph Wagner

aus Neustadt an der Weinstraße

Tag der mündlichen Prüfung: 24.07.2017

Komplexierung von trivalenten Actiniden und
Lanthaniden mit hydrophilen N-Donorliganden zur
Am(III)/Cm(III)- bzw. An(III)/Ln(III)-Trennung

Gutachter: Prof. Dr. Petra J. Panak

Prof. Dr. Thomas Fanghänel

Danksagung

Diese Dissertation entstand im Zeitraum zwischen April 2014 und Mai 2017 am Institut für angewandte physikalische Chemie und dem Institut für nukleare Entsorgung unter Betreuung von Prof. Dr. Petra J. Panak.

Zunächst gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Panak für die exzellente wissenschaftliche Betreuung, die interessante Themenstellung, die konstruktiven Diskussionen sowie die von ihr gewährte Freiheit und Ihre Unterstützung immer wieder neue Experimente, Kooperationen und Projekte angehen zu dürfen.

Außerdem schulde ich Dr. Andreas Geist großen Dank für die vielen hilfreichen Diskussionen und Erklärungen, die stets offene Tür und Integration in die SACSESS Community ohne die viele Projekte meiner Dissertation nicht möglich gewesen wären.

Herrn Prof. Dr. Geckeis, dem Leiter des Instituts für nukleare Entsorgung, gilt ebenfalls mein Dank für das Bereitstellen von großen experimentellen Möglichkeiten und der nahtlosen Eingliederung in sein Institut.

Ein großer Dank gebührt meinem Arbeitskreis, der mit seinem tollen Arbeitsklima die letzten drei Jahre zu einer unvergesslichen Zeit in meinem Leben gemacht hat. Meinen Bürokollegen Nicole, Christian und Martin sei für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen schönen Kaffeepausen, sowie für Rat und Tat während der gesamten Zeit dieser Arbeit gedankt.

Herrn Udo Müllich gebührt großer Dank für das Einlernen in die Kunst der Flüssig-Flüssig Extraktion und für seine synthetischen Arbeiten, die die Grundlage meiner Dissertation darstellen.

Herrn Dr. Michael Trumm danke ich vielmals für die Durchführung der quantenchemischen Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit, sowie für die ausgezeichnete und stets motivierende Zusammenarbeit.

Meinen Kooperationspartnern Peter Kaufholz, Andreas Wilden, Guisepe Modolo, Eros Mossini, Chad Edwards, Irenka Herdzyk-Koniecko, Jerzy Narbutt aus dem EU-Forschungsprojekt SACSESS danke ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit. Zudem sei dem Projektkoordinator Dr. Stéphane Bourg für die Koordination des SACSESS-Projekts gedankt.

Außerdem möchte ich an dieser Stelle Frau Cornelia Walschburger, Herrn Frank Geyer, Frau Tanja Kisely, Herrn Markus Fuss, Herrn Dr. Dieter Schild und Herrn Dr. Nicolas Fink für die Messungen und Einweisungen bei ICP-MS, α -Spektrometrie, γ -Spektroskopie, XPS und XRD danken. Weiterhin sei Herrn Dr. Andreas Bauer für die Unterstützung bei meinen Arbeiten mit hohen Americium Konzentrationen und den reibungslosen Betrieb des Kontrollbereichs des INE gedankt.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meiner Familie und meiner Freundin Vanessa, die mich stets unterstützt haben. Ohne diese besonderen Menschen wäre meine Arbeit nicht möglich gewesen.

Kurzzusammenfassung

In einigen Ländern wird anstelle der direkten Endlagerung von abgebrannten Kernbrennstoffen die Rezyklierung der enthaltenen Actiniden erwogen, um die Menge an wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen zu verringern. Dies bedingt die selektive Abtrennung der Actiniden aus den abgebrannten Kernbrennstoffen. Einen wichtigen Schritt stellt dabei die Abtrennung der trivalenten Actiniden (An(III)) Am(III) und Cm(III) dar, die durch die Anwesenheit der chemisch ähnlichen trivalenten Spaltlanthaniden (Ln(III)) erschwert wird. Hydrophile N-Donor-Liganden werden in der Flüssig-Flüssig-Extraktion eingesetzt, um diese Trennung zu erreichen. Dabei dienen sie als An(III)- oder Am(III)-selektive Komplexbildner zur Rückextraktion aus organischen Phasen, die mit An(III) und Ln(III) beladen sind. Trotz ihrer hervorragenden Selektivität ist die Koordinationschemie dieser Komplexbildner nicht hinreichend bekannt. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Komplexierung von An(III) und Ln(III) mit hydrophilen N-Donor-Liganden mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), Absorptionsspektroskopie, vibronischer Seitenbandspektroskopie und Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht.

Im Zuge der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) durch den Am(III)-selektiven Komplexbildner $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ (Tetranatrium-3,3',3'',3'''-([2,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat) wurde die Bildung der $[\text{M}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_n]^{(4n-3)-}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cm(III), Eu(III)}$; $n = 1, 2$) mittels TRLFS identifiziert und deren konditionale Stabilitätskonstanten in verschiedenen Medien bestimmt, wobei unabhängig vom verwendeten Medium die Cm(III)-1:2-Komplexe zwei Größenordnungen höhere Stabilitätskonstanten aufweisen. Dabei wurde ein starker Einfluss der Ionenstärke auf die Stöchiometrie und Stabilität der gebildeten Komplexe festgestellt, der auf eine Stabilisierung des pentaanionischen $[\text{M}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes bei steigender Ionenstärke zurückzuführen ist. Thermodynamische Studien der Cm(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Komplexierung zeigten zudem, dass die Protonenkonzentration des Mediums einen Einfluss auf die Hydratation besitzt, was in stärker negativen Reaktionsenthalpien in aciden Medien resultiert. Mittels Absorptionsspektroskopie wurde die Bildung des $[\text{Am}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes quantifiziert. Dieser weist im Vergleich zu den analogen Cm(III)-Komplexen einen um $\Delta \log \beta_2(\text{Am(III)-Cm(III)}) = 0.2$ größeren Wert der konditionalen Stabilitätskonstanten auf, was mit den aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion abgeleiteten Trennfaktoren sehr gut übereinstimmt ($SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} \approx 1.6$).

Durch Flüssig-Flüssig-Extraktion im SO₃-Ph-BTBP/TODGA-System (N,N,N',N'-tetra-n-octyl-diglycolamid) wurden die Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III) und der Ln(III) bei variierenden Salpetersäure-, SO₃-Ph-BTBP-Konzentrationen und Temperaturen untersucht. Dabei wurde die Abtrennung des Am(III) mit Trennfaktoren von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.6-3.0$ und $SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}}$ bis zu 1100 demonstriert. Auch hohe Eu(III)-Konzentrationen von 2-15 mmol/L oder mehrwöchiger Kontakt mit HNO₃ beeinträchtigen nicht die Selektivität des SO₃-Ph-BTBP/TODGA-Systems. Die radiolytische Zersetzung von SO₃-Ph-BTBP bei α -Dosen >10 kGy limitiert jedoch dessen mehrfache Rezyklierung.

Im Falle von SO₃-Ph-BTPhen (Tetranatrium-3,3',3'',3'''-((1,10-phenanthrolin-2,9-diyl)bis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat) sind die koordinierenden Pyridinstickstoffe des SO₃-Ph-BTBP durch ein Phenantrolingerüst in der *cis*-Stellung präorganisiert, was bei lipophilen Derivaten zu höheren Komplexstabilitäten führt. Wie TRLFS-Studien mit SO₃-Ph-BTPhen und SO₃-Ph-BTBP in wässriger Lösung bei pH 3 zeigen, hat diese Präorganisation jedoch keine signifikante Auswirkung auf die Stabilität der gebildeten Komplexe. Aufgrund des niedrigeren pK_s-Werts von SO₃-Ph-BTPhen sind die Werte für log β_2 in aciden Medien höher als bei SO₃-Ph-BTBP. Die Selektivität der Komplexbildner bleibt jedoch vergleichbar.

Des Weiteren wurden die durch den decadentaten, Am(III)-selektiven Komplexbildner H₄TPAEN (N,N,N',N'-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]ethylendiamin) mit Cm(III) und Eu(III) gebildeten 1:1-Komplexe mittels TRLFS charakterisiert. Die Differenz der konditionalen Stabilitätskonstanten $\Delta \log \beta_1 = 1.9$ stimmt sehr gut mit dem aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion abgeleiteten Trennfaktor überein ($SF_{\text{Eu(III)/Cm(III)}} \approx 100$). Als Triebkraft der Komplexierungsreaktion wurde die stark positive Reaktionsentropie identifiziert.

Bei PTD ((2,6-Bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin) handelt es sich um einen neutralen, CHON-kompatiblen Komplexbildner, dessen 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe mit Cm(III) und Eu(III) in wässriger Lösung bei pH 3 und in 0.44 mol/L HNO₃ charakterisiert wurden. Die dabei beobachtete Differenz der konditionalen Stabilitätskonstanten der Cm(III)-Komplexe in den verschiedenen Medien von $\Delta \log \beta_3 = 4$ resultiert neben Ionenstärkeeffekten und der konkurrierenden Komplexierung durch Nitrat hauptsächlich aus der Protonierung von PTD. Als Ursache für den geringen experimentell ermittelten Cm(III)/Eu(III)-Trennfaktor des PTD/TODGA-Systems ($SF(\text{experimentell})_{\text{Eu(III)/Cm(III)}} \approx 200$ vs. $SF(\text{berechnet})_{\text{Eu(III)/Cm(III)}} \approx 1000$) wurde die Bildung niedriger koordinierter Spezies bei der Extraktion nachgewiesen.

Anhand der Untersuchung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs von über 20 Eu(III)-BT(B)P/BTPhen-Komplexen wurde eine Korrelation zwischen der Verschiebung der 7F_0 -Emissionsbande und der Anzahl der koordinierten N-Donoren erstellt, die es ermöglicht, unbekannte Eu(III)-BT(B)P/BTPhen-Komplexe zu identifizieren. Zudem stellt der starke nephelauxetische Effekt in den untersuchten Komplexen einen eindeutigen Beweis für einen kovalenten Anteil in der Eu(III)-N-Donor-Bindung dar.

Die im Rahmen dieser Dissertation erhaltenen Ergebnisse tragen maßgeblich zum fundamentale Verständnis der Komplexierung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden mit hydrophilen N-Donor-Liganden bei und stellen daher einen wichtigen Beitrag für die Entwicklung neuer Prozesse zur Rezyklierung der An(III) dar.

Abstract

The implementation of actinide recycling processes is considered in several countries, aiming at the reduction of long-term radiotoxicity and heat load of used nuclear fuel. This requires the separation of the actinides from the fission and corrosion products. The separation of the trivalent actinides (An(III)) Am(III) and Cm(III), however, is complicated by the presence of the chemically similar fission lanthanides (Ln(III)). Hydrophilic N-donor ligands are employed as An(III) or Am(III) selective complexing agents in solvent extraction to strip An(III) or Am(III) from an organic phase loaded with An(III) and Ln(III). Though they exhibit excellent selectivity, the complexation chemistry of these ligands and the complexes formed during solvent extraction are not sufficiently characterized. In the present thesis the complexation of An(III) and Ln(III) with hydrophilic N-donor ligands is studied by time resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS), UV/Vis, vibronic sideband spectroscopy and solvent extraction.

TRLFS studies on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with the Am(III) selective complexing agent $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ (tetrasodium 3,3',3'',3'''-([2,2'-bipyridine]-6,6'-diylbis(1,2,4-triazine-3,5,6-triyl))tetrabenzenesulfonate) revealed the formation of $[\text{M}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_n]^{(4n-3)-}$ complexes ($\text{M} = \text{Cm(III)}, \text{Eu(III)}$; $n = 1, 2$). The conditional stability constants were determined in different media yielding two orders of magnitude larger β_2 -values for the Cm(III) complexes, independently from the applied medium. A strong impact of ionic strength on the stability and stoichiometry of the formed complexes was identified, resulting from the stabilization of the pentaanionic $[\text{M}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ complex with increasing ionic strength. Thermodynamic studies of Cm(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ complexation showed that the proton concentration of the applied medium impacts the hydration, resulting in more negative reaction enthalpies of the complexation in acidic media. Utilizing absorption spectroscopy, the formation of the $[\text{Am}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ complex was quantified. The conditional stability constant of this complex is by $\Delta\log\beta_2 = 0.2$ larger than of the analogous Cm(III) complex. This is in excellent agreement with the separation factor derived from solvent extraction ($SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 1.6$).

Solvent extraction studies were performed in the $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ system (N,N,N',N'-tetraoctyl-diglycolamide) at varied nitric acid concentration, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ concentration and temperature, demonstrating the separation of Am(III) from Cm(III) and the light Ln(III) with separation factors of $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.6\text{-}3.0$ and $SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}}$ up to 1100. Furthermore, the

selectivity of the SO₃-Ph-BTBP/TODGA system is not affected by Eu(III) concentrations of 2 - 15 mmol/L or by hydrolysis after contact with nitric acid for several weeks. Radiolytic degradation occurring at α doses > 10 kGy, however, limits the recycling of SO₃-Ph-BTBP.

In case of SO₃-Ph-BTPhen (tetrasodium 3,3',3'',3'''-((1,10-phenanthroline-2,9-diyl)bis(1,2,4-triazine-3,5,6-triyl))tetrabenzenesulfonate) the coordinating nitrogen atoms of the pyridine moieties of SO₃-Ph-BTBP are fixed in *cis* position by the phenanthroline moiety. This results in increased complex stability for lipophilic derivatives. However, TRLFS studies on SO₃-Ph-BTPhen and SO₃-Ph-BTBP in aqueous solution at pH 3 showed that the preorganization has no significant impact on the stability of the formed complexes. Due to the lower pK_a of SO₃-Ph-BTPhen the log β_2 values in acidic media are higher than for SO₃-Ph-BTBP. The selectivity of the complexing agent, however, remains unaltered.

The Cm(III) and Eu(III) 1:1 complexes formed with the decadentate Am(III) selective complexing agent H₄TPAEN (N,N,N',N'-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]ethylenediamine) were investigated using TRLFS. The conditional stability constants of these complexes differ by 1.9 orders of magnitude. This is in excellent agreement with the separation factor derived from solvent extraction ($SF_{Eu(III)/Cm(III)} \approx 100$). The complexation of M(III) with H₄TPAEN is driven by the high positive reaction entropy.

PTD (2,6-bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridine) is a charge neutral, CHON compatible complexing agent designed for the selective complexation of An(III). 1:1, 1:2 and 1:3 complexes with Cm(III) and Eu(III) were characterized in aqueous solution at pH 3 and in 0.44 mol/L HNO₃. The difference of $\Delta \log \beta_3 = 4$ for the Cm(III) complexes in the different media is primarily caused by the protonation of PTD. Ionic strength effects and the concurring complexation of Cm(III) by nitrate contribute to a lesser extent. In solvent extraction lower separation factors were observed than calculated from the difference of the log β_3 values of Cm(III) and Eu(III) ($SF(\text{experimental})_{Eu(III)/Cm(III)} \approx 200$ vs. $SF(\text{calculated})_{Eu(III)/Cm(III)} \approx 1000$). This was proven to be caused by the presence of lower coordinated species during solvent extraction.

The ⁵D₀ → ⁷F₀ transition of more than 20 Eu(III)-BT(B)P/BTPhen complexes was studied. A correlation between the shift of the ⁷F₀ emission band and the number of coordinating N-donors was established, allowing to easily identify the stoichiometry of Eu(III) N-donor complexes. Furthermore, the strong nephelauxetic effect observed is an excellent proof of a covalent share in the Eu(III)-N-donor bond.

The results obtained in the present thesis represent a valuable contribution to the fundamental understanding of the complexation of trivalent actinides and lanthanides with hydrophilic N-donor ligands and, thus, to the development of new processes for the recycling of An(III).

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Kenntnisstand	4
2.1 Recycling von Actiniden aus abgebrannten Brennelementen	4
2.2 Prozesse zur Abtrennung von Actiniden aus abgebrannten Brennelementen	4
2.3 Abtrennung der dreiwertigen Actiniden durch selektive Komplexbildner	9
2.4 Prozesse zur Trennung von Americium(III) und Curium(III).....	12
2.5 Chemie der Lanthaniden und Actiniden.....	17
2.6 Koordinationschemie der dreiwertigen f-Elementionen	19
2.6.1 Koordinationschemie der dreiwertigen f-Elementionen mit drei- und vierzähligen N-Donor-Liganden	20
2.7 Spektroskopische Eigenschaften des Curium(III)-Ions.....	24
2.8 Spektroskopische Eigenschaften des Europium(III)-Ions	27
2.9 Spektroskopische Eigenschaften des Americium(III)-Ions.....	32
2.10 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie.....	34
2.11 Vibronische Seitenbandenspektroskopie.....	38
3 Experimenteller Teil.....	40
3.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion	40
3.2 Flüssig-Fest-Extraktion	43
3.3 Präparation der TRLFS-Proben.....	43
3.4 Aufbau des TRLF-Spektrometers	44
3.5 pH Messungen.....	45
3.6 Lumineszenzspektroskopische Messungen (Fluorimetrie)	45
3.7 UV/Vis Spektroskopie.....	45
3.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	46
3.9 Pulverdiffraktometrie (XRD)	46
3.10 Rasterelektronenmikroskop mit Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)	46

3.11 Chemikalien und Materialien	47
4 Ergebnisse und Diskussion.....	48
4.1 Komplexierung von An(III) und Ln(III) mit SO ₃ -Ph-BTBP	48
4.1.1 Ionenstärkeinfluss auf die Bildung der Cm(III)-SO ₃ -Ph-BTBP-Komplexe.....	52
4.1.2 Struktur des [Cm(SO ₃ -Ph-BTBP) ₂] ⁵⁻ -Komplexes.....	54
4.1.3 Thermodynamische Daten der Cm(III)/Eu(III)-SO ₃ -Ph-BTBP-Komplexierung....	60
4.1.4 Einfluss des Mediums auf die Fluoreszenzlebensdauer und den Fluoreszenzintensitätsfaktor des [Cm(SO ₃ -Ph-BTBP) ₂] ⁵⁻ -Komplexes	65
4.1.5 Speziation des Am(III)-SO ₃ -Ph-BTBP-Systems mittels UV/Vis	67
4.2 Extraktionseigenschaften des AmSel-Flüssig-Flüssig-Extraktionssystems SO ₃ -Ph- BTBP/TODGA.....	71
4.2.1 Einfluss der Salpetersäurekonzentration auf die Verteilungsverhältnisse der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden im SO ₃ -Ph-BTBP/TODGA-System.....	71
4.2.2 Einfluss der SO ₃ -Ph-BTBP-Konzentration auf die Verteilungsverhältnisse der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden im SO ₃ -Ph-BTBP/TODGA-System.....	74
4.2.3 Spektroskopische Charakterisierung der während der Extraktion gebildeten Cm(III)- und Eu(III)-SO ₃ -Ph-BTBP-Komplexe	78
4.2.4 Bildung heteroleptischer Diglycolamid-SO ₃ -Ph-BT(B)P-Komplexe	79
4.2.5 Temperaturabhängigkeit der Verteilungsverhältnisse im SO ₃ -Ph-BTBP/TODGA- System	87
4.2.6 Löslichkeit der Am(III)- und Ln(III)-SO ₃ -Ph-BTBP-Komplexe	89
4.2.7 Beladung des SO ₃ -Ph-BTBP/TODGA-Systems	93
4.2.8 Hydrolyse- und Radiolysestabilität des SO ₃ -Ph-BTBP/TODGA-Systems.....	95
4.3 Einsatz des AmSel-Extraktionssystems zur säulenchromatographischen Americium(III)/Curium(III)-Trennung	98
4.4 Untersuchung weiterer hydrophiler Komplexbildner zur Trennung von Americium(III) und Curium(III).....	103
4.4.1 Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften des Am(III) selektiven Komplexbildners SO ₃ -Ph-BTPhen.....	103

4.4.2	Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) im EURO-EXAm-Extraktionssystem H ₄ TPAEN/TODGA.....	115
4.5	Komplexierung und Extraktionsverhalten des An(III)-selektiven Komplexbildners PTD	123
4.5.1	Komplexierung von Cm(III) mit PTD in verschiedenen Medien	123
4.5.2	Komplexierung von Eu(III) mit PTD in verschiedenen Medien.....	131
4.5.3	Diskussion der konditionalen Stabilitätskonstanten und Trennfaktoren.....	134
4.5.4	Untersuchung der bei der Extraktion gebildeten Komplexspezies und deren Einfluss auf die Selektivität des PTD/TODGA Systems	136
4.6	Charakterisierung des nephelauxetischen Effekts in Eu(III)-N-Donor-Komplexen anhand des ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ -Übergangs	138
5	Zusammenfassung und Ausblick	144
6	Literaturverzeichnis.....	149
7	Liste der Veröffentlichungen.....	164
7.1	Beiträge in Fachjournalen und Publikationen auf Konferenzen	164
7.2	Vorträge und Poster Präsentationen	165
8	Anhang:	167

Abkürzungsverzeichnis

(ClPh) ₂ PSSH	Bis(chlorophenyl)-dithiophosphinsäure
AmSel	Americium Selective Extraction
An(III)	dreiwertige Actinide
BTBP	6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
BTP	2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridin
BTPhen	2,9-bis-(1,2,4-triazin-3-yl)-phenanthrolin
CyMe ₄ -BTBP	6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]triazin-3-yl)2,2'-bipyridin
COSMO	Conductor-like Screening Model
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIAMEX	Diamide Extraction
DMDOHEMA	N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxy-ethyl)-malonamid
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
EXAm	Extraction of Americium
H ₄ TPAEN	N,N,N',N'-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]ethylendiamin
HDEHP	Bis-2-ethylhexylphosphorsäure
HEDTA	N-(hydroxyethyl)-ethylendiamintriessigsäure
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
K	Kelvin
Ln(III)	dreiwertige Lanthanide
LUCA	Lanthaniden Und Curium Americium Trennung
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PTD	2,6-Bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin
PUREX	Plutonium, Uranium, Reduction, Extraction
REM	Rasterelektronenmikroskop
SACSESS	Safety of actinides separation processes (EU-Forschungsprojekt)

SANEX	Selective Actinide Extraction
SO ₃ -Ph-BTBP	Tetranatrium-3,3',3'',3'''-([2,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat
SO ₃ -Ph-BTP	Tetranatrium-3,3',3'',3'''-(pyridin-2,6-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat
SO ₃ -Ph-BTPhen	Tetranatrium-3,3',3'',3'''-((1,10-phenanthrolin-2,9-diyl)bis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat
SP	Spaltprodukte
TALSPEAK	Trivalent Actinide Lanthanide Separation with Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Komplexes
TBP	Tri- <i>n</i> -butyl-phosphat
TEDGA	N,N,N',N'-tetra-ethyl-diglycolamid
TEHP	Tris(2-ethylhexyl)phosphat
TODGA	N,N,N',N'-tetra- <i>n</i> -octyl-diglycolamid
TRLFS	Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy
TRU	Transuranelemente
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Pulverdiffraktometrie
ZPL	zero phonon line

1 Einleitung und Zielsetzung

Weltweit wird die Kernspaltung zur Erzeugung von Energie genutzt. Dazu sind 449 Reaktorblöcke mit einer Gesamtleistung von 392 GW in 31 Ländern in Betrieb (Stand April 2017).¹ Des Weiteren sind über 60 Reaktoren in Bau.¹ Die Entsorgung der dabei anfallenden abgebrannten Kernbrennstoffe kann auf verschiedene Arten erfolgen. So wurde in Deutschland beschlossen, die abgebrannten Kernbrennstoffe direkt endzulagern. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Rezyklierung der im Kernbrennstoff enthaltenen Actiniden. In dem bisher z.B. in Frankreich verwendeten Verfahren werden Uran und Plutonium durch den PUREX-Prozess (**Plutonium, Uranium, Reduction, Extraction**)² aus den abgebrannten Kernbrennstoffen abgetrennt. Aus diesen werden anschließend neue Mischoxid-Brennelemente (MOX) hergestellt. Dieses Vorgehen hat eine geringere Langzeitwärmeleistung der wärmeentwickelnden radioaktiven Abfälle nach dem Abklingen der Spaltprodukte zur Folge und schont zudem natürliche Uranvorkommen.³

Die Langzeitwärmeleistung kann durch die Rezyklierung der minoren Actiniden Neptunium, Americium und Curium weiter reduziert werden. Die Abtrennung von Neptunium ist im Rahmen eines adaptierten PUREX-Prozesses möglich.⁴ Danach soll die Abtrennung von der dreiwertigen Actiniden (An(III), Americium(III) und Curium(III)) aus dem PUREX-Raffinat erfolgen. Diese Trennung stellt aufgrund der Anwesenheit der chemisch ähnlichen Spaltlanthanidionen (Ln(III)) eine große Herausforderung dar, für die hochselektive Liganden benötigt werden. Um diese Trennung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion zu erreichen, wurden lipophile Extraktionsmittel basierend auf N-Donor-Liganden mit einem Bis-Triazinylpyridin (BTP)-, Bis-Triazinylbipyridin (BTBP)- bzw. Bis-Triazinylphenantrolin (BTPhen)-Grundgerüst entwickelt^{5, 6}, die An(III) mit hoher Selektivität den Ln(III) gegenüber extrahieren können.

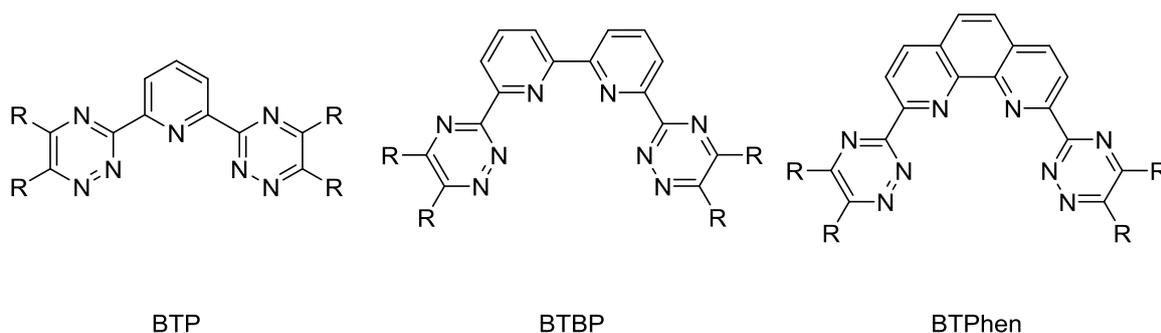
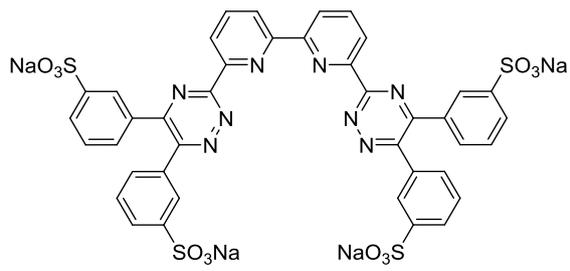


Abbildung 1 Grundstruktur der An(III) selektiven Extraktionsmittel BTP, BTBP und BTPhen

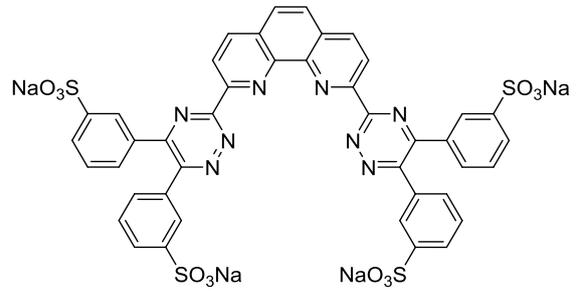
Hydrophile Derivate mit BT(B)P/BTPPhen-Grundstruktur können als selektive Komplexbilder in wässrigen Phasen eingesetzt werden. Dabei dienen sie in der Flüssig-Flüssig-Extraktion in Kombination mit einem Extraktionsmittel ohne An(III)/Ln(III)-Selektivität als Maskierungsmittel für die An(III). Durch die Verwendung solcher Liganden kann daher die Extraktion der An(III) in die organische Phase verhindert bzw. ihre Rückextraktion in die wässrige Phase bewirkt werden.

Da Cm-haltige Kernbrennstoffe aufgrund der hohen Wärmeleistung durch kurzlebige Cm-Isotope sehr schwierig zu handhaben sind, wird neben der Trennung der An(III) von den Ln(III) wird auch die Trennung von Am(III) und Cm(III) erwogen.⁷ Diese Trennung ist allerdings schwieriger als die Trennung von An(III) und Ln(III), da Am(III) und Cm(III) chemisch nahezu identisch sind. Für eine effektive Am(III)/Cm(III)-Trennung werden Extraktionssysteme verwendet, bei denen das Extraktionsmittel in der organischen Phase und ein Komplexbildner in der wässrigen Phase inverse Selektivitäten für die Komplexierung der Metallionen aufweisen. Dies resultiert in der Multiplikation der inversen Trennfaktoren, wodurch für das Gesamtsystem höhere Trennfaktoren erreicht werden.

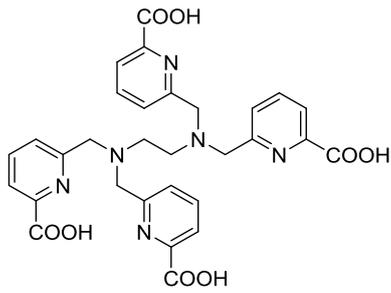
Ziel dieser Arbeit ist zunächst die Charakterisierung der Komplexe hydrophiler N-Donor-Liganden mit trivalenten Actinid- und Lanthanidionen mittels spektroskopischer Methoden (Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie). Dabei sollen die Stöchiometrie, Stabilitätskonstanten und thermodynamische Größen ($\Delta_R H$, $\Delta_R S$ und $\Delta_R G$) für die Bildung der An(III)- und Ln(III)-Komplexe ermittelt werden, um die grundlegenden Koordinationseigenschaften dieser Liganden aufzuklären. Weiterhin sollen die Eigenschaften der Liganden in der Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht werden. Dabei soll der Einfluss der Zusammensetzung der wässrigen Phase, der Temperatur, sowie von Hydrolyse und Radiolyse auf die Verteilung von An(III) und Ln(III) in der Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Liganden wurden für die Am(III)/Cm(III)-Trennung (Tetranatrium-3,3',3'',3'''-([2,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat, SO₃-Ph-BTBP; Tetranatrium-3,3',3'',3'''-[3-(1,10-phenanthrolin-2,9-diyl)-1,2,4-triazin-5,5,6,6-tetrayl]tetrabenzolsulfonat, SO₃-Ph-BTPPhen und N,N,N',N'-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]ethylendiamin, H₄TPAEN) bzw. für die An(III)/Ln(III)-Trennung (2,6-Bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin, PTD) entwickelt.



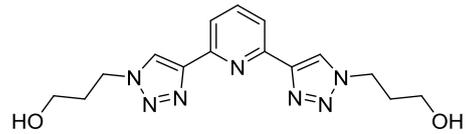
SO₃-Ph-BTBP



SO₃-Ph-BTPhen



H₄TPAEN



PTD

Abbildung 2 Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten hydrophilen Komplexbildner.

2 Kenntnisstand

2.1 Recycling von Actiniden aus abgebrannten Brennelementen

Das Ziel des Recyclings von Actiniden aus abgebrannten Brennelementen ist die Reduktion des Volumens, der Langzeitwärmeleistung und der Langzeitradiotoxizität von wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen. Dies kann durch das Abtrennen von Uran und der Transuranelemente (TRU) und deren darauffolgende Umwandlung durch Spaltung in kurzlebige oder stabile Nuklide in Reaktoren mit schnellen Neutronen erreicht werden.⁸⁻¹⁰ Ein erfolgreiches Implementieren von Prozessen zum Recycling der Actiniden in einen nuklearen Brennstoffkreislauf hätte zwei Vorteile gegenüber der direkten Endlagerung der abgebrannten Kernbrennstoffe: Zum Ersten würde durch die Verringerung des Volumens und der Langzeitwärmeleistung der wärmeentwickelnden radioaktiven Abfälle ein kleineres tiefengeologisches Endlager für diese Abfälle benötigt.^{3,7} Zum Zweiten würde auf Grund der Fertigung von neuen Kernbrennstoffen aus rezyklierten Actiniden geringere Mengen an Natururan benötigt, was den Umfang des Bergbaus zur Gewinnung von Natururan reduzieren würde. Somit könnten die verwendeten Ressourcen effizienter genutzt und Umweltbelastungen durch Minenarbeiten verringert werden.³

2.2 Prozesse zur Abtrennung von Actiniden aus abgebrannten Brennelementen

Bei der Auftrennung der im abgebrannten Kernbrennstoff enthaltenen Elemente bzw. Elementgruppen sind die Actiniden von besonderem Interesse, da sie prozentual einen Großteil der Abfälle darstellen und für die Langzeitwärmeleistung und Langzeitradiotoxizität der abgebrannten Brennelemente verantwortlich sind.¹¹ Zur Abtrennung der Actiniden von den im abgebrannten Kernbrennstoff enthaltenen Spaltprodukten (SP) wurden unter anderem in den USA, Japan, Russland, Südkorea und der EU pyrometallurgische und hydrometallurgische Prozesse entwickelt.^{2, 12-15} Bei den pyrometallurgischen Prozessen erfolgt die Trennung durch Elektrolyse in oder selektive Extraktion aus eutektischen Salzschnmelzen.¹⁶ Thema der vorliegenden Arbeit sind allerdings hydrometallurgische Verfahren. Hier soll die Trennung der Elemente mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion durchgeführt werden. Da diese Dissertation im Rahmen des EU-Forschungsprojekts SACSESS (Safety of actinides separation processes)¹⁷ durchgeführt wurde, werden im Folgenden vor allem europäische Prozesse und Konzepte vorgestellt.

Uran und Plutonium werden aus abgebranntem Kernbrennstoff durch den PUREX-Prozess (**P**lutonium, **U**ranium, **R**eduction, **E**xtraction) abgetrennt. Der PUREX-Prozess ist der einzige industriell angewandte Prozess zur Aufarbeitung von abgebranntem Kernbrennstoff. Dabei wird dieser zunächst in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Nach Filtration und einer Verdünnung zu einer Salpetersäurekonzentration von 2-4 mol/L liegt Uran in der Oxidationsstufe VI und Plutonium in der Oxidationsstufe IV vor.¹⁸ In diesen Oxidationsstufen können beide Elemente durch Extraktion mit Tri-*n*-butyl-phosphat (TBP, siehe Abbildung 3) abgetrennt werden.^{2, 19} Das entstehende Raffinat enthält neben den SP auch die minoren Actiniden, die in den Oxidationsstufen V (Neptunium) bzw. III (Americium, Curium) vorliegen. Durch Oxidation von Neptunium(V) zu Neptunium(VI) ist es möglich, auch Neptunium durch TBP zu extrahieren. Ein Prozess, in dem Uran, Plutonium und Neptunium zusammen aus abgebrannten Kernbrennstoffen abgetrennt werden, wird als advanced PUREX-Prozess bezeichnet.^{4, 20-22}

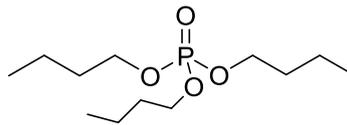


Abbildung 3 Struktur des im PUREX-Prozess verwendeten Extraktionsmittels Tri-*n*-butyl-phosphat (TBP).

Das Raffinat des advanced PUREX-Prozesses enthält die TRU Americium und Curium, die beide in salpetersaurer Lösung als dreiwertige Ionen vorliegen (Am(III) und Cm(III)). Um diese von den ca. 40 weiteren enthaltenen Elementen abzutrennen, wurde zunächst in Frankreich und später auch im Rahmen von EU-Projekten ein Zweistufenprozess entwickelt, der aus den sogenannten DIAMEX- und SANEX-Prozessen besteht.

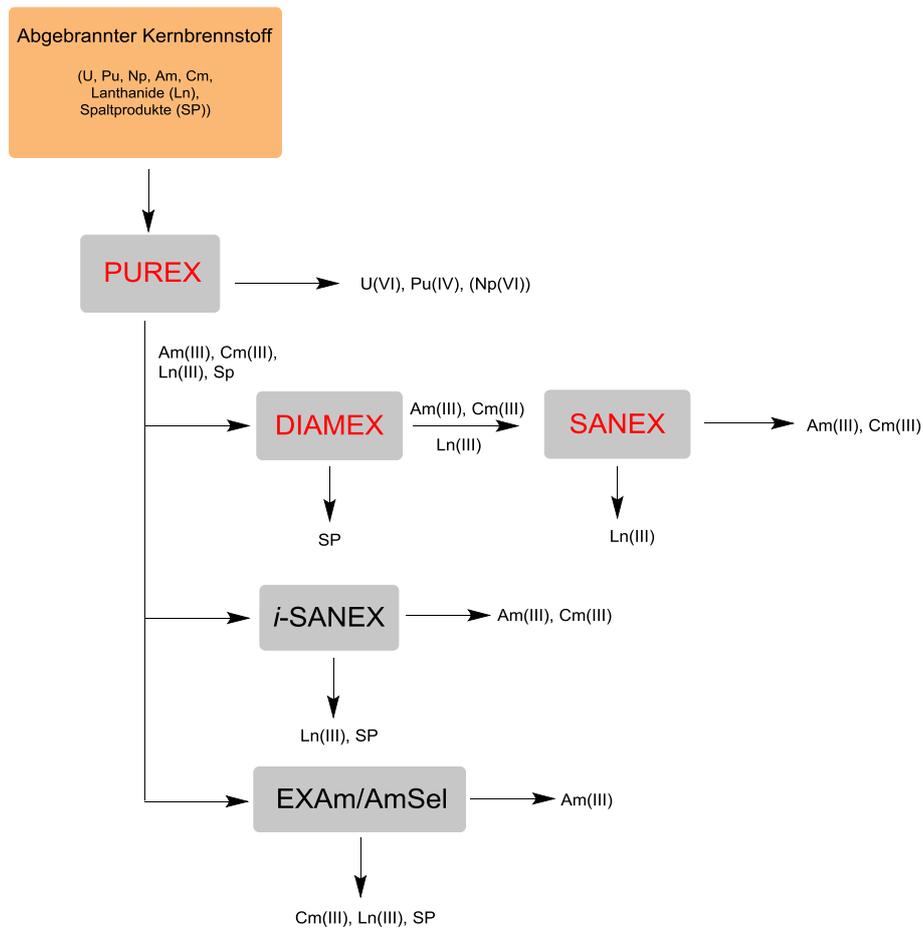


Abbildung 4 Schematische Abfolge der Prozesse zur Abtrennung der Actiniden aus abgebrannten Kernbrennstoffen. Die im aktuellen Kapitel behandelten Prozesse sind rot gekennzeichnet.

Im DIAMEX-Prozess (**D**iamide **E**xtraction) werden Extraktionsmittel mit Diamidfunktionalitäten verwendet, um Am(III) und Cm(III) sowie die chemisch ähnlichen dreiwertigen Lanthaniden Ln(III) zu koextrahieren und somit von den weiteren SP zu trennen.²³⁻²⁸ Später wurde N,N,N',N'-tetra-n-octyl-diglycolamid (TODGA, siehe Abbildung 5) als Extraktionsmittel zur Koextraktion von An(III) und Ln(III) erfolgreich getestet.²⁹⁻³² Die Koordination der extrahierten Metallionen erfolgt bei TODGA über die drei enthaltenen Sauerstoffatome. Da es sich somit um einen O-Donor-Liganden handelt, zeigt er keine Selektivität für An(III) oder Ln(III). Statt dessen ist bei gleicher Ladung der Ionenradius des extrahierten Ions maßgeblich für die Effizienz der Extraktion verantwortlich. Daher werden die schweren, kleineren Ln(III)-Ionen von TODGA besser extrahiert als die leichten, größeren. Außerdem bevorzugt TODGA in geringem Maße die Extraktion des Cm(III)-Ions gegenüber der des 1 pm größeren Am(III)-Ions.^{33, 34}

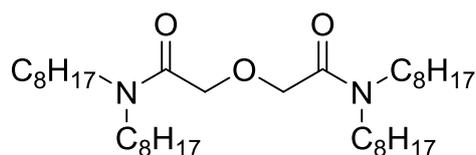
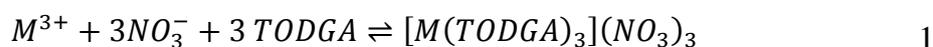


Abbildung 5 Struktur des im DIAMEX-Prozess verwendeten Extraktionsmittels N,N,N',N'-tetra-n-octyl-diglycolamid (TODGA).

Im Zuge der Flüssig-Flüssig-Extraktion bilden sich in der organischen Phase 1:3-Komplexe (M(III):TODGA), wobei drei Nitrat-Anionen koextrahiert werden, um die Ladungsneutralität des Komplexes zu gewährleisten.^{35, 36} Die Reaktionsgleichung für die Extraktion eines dreiwertigen Metallions durch TODGA ist in Gleichung 1 gegeben.



Anhand dieser Gleichung können Einflüsse auf das Extraktionsverhalten von TODGA qualitativ erklärt werden. Mit steigender Salpetersäure- oder Nitratkonzentration in der wässrigen Phase wird das chemische Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben, was einer Begünstigung der Extraktion von M(III) entspricht. Dies bedeutet auch, dass TODGA mindestens millimolare Nitratkonzentrationen zur Extraktion von M(III) benötigt. Bei TODGA handelt es sich um einen effektiven, einfach zu synthetisierenden und sehr radiolysestabilen Liganden. Daher wurden bereits DIAMEX-Prozesstests im Labormaßstab mit PUREX-Raffinaten durchgeführt, welche die sehr gute Eignung von TODGA für einen DIAMEX-Prozess belegen.^{30, 37, 38}

Die anschließende Trennung von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden erfolgt im SANEX-Prozess (**S**elective **A**ctinide **E**xtraction). Notwendig ist diese Trennung auf Grund der hohen Neutroneneinfangsquerschnitte einiger Lanthanide (Cer - Dysprosium), die als Spaltprodukte im Reaktor entstehen.³⁹ Wären diese in neu hergestelltem Brennstoff enthalten, würden sie die Effizienz der Spaltung der Actiniden stark beeinträchtigen. Da die Ln(III) vergleichbare chemische Eigenschaften und sehr ähnliche Ionenradien wie Am(III) und Cm(III) aufweisen, ist eine Trennung nur mit hoch-selektiven Liganden möglich.^{39, 40} Liganden, die über Sauerstoffatome (harte Donoren) an die dreiwertigen Ionen koordinieren, zeigen keine Selektivität.^{41, 42} Im Gegensatz dazu sind Liganden mit weichen Donoren wie Stickstoff oder Schwefel zur Trennung von An(III) von Ln(III) hervorragend geeignet.⁴³ Als weitere Voraussetzung sollten Liganden zur selektiven Extraktion der An(III) in der Lage sein aus salpetersauren Lösungen zu extrahieren, da die wässrige Phase eines Prozesses zur

Abtrennung der An(III) Salpetersäure aus den vorangehenden Prozessen enthalten wird. Weitere Anforderungen an Liganden, die für den SANEX-Prozess eingesetzt werden sollen, sind eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, keine Bildung von Niederschlägen oder dritten Phasen bei der Beladung des Liganden mit hohen M(III)-Konzentrationen, sowie eine hohe Stabilität gegenüber Radiolyse und Hydrolyse. Außerdem sollte der Ligand ausschließlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aufgebaut sein, um eine vollständige und rückstandsfreie Verbrennung zu gewährleisten und entstehende Sekundärabfälle zu minimieren (CHON-Prinzip). N-Donor-Liganden wie Derivate des Bis-Triazinylpyridin (BTP), Bis-Triazinylbipyridin (BTBP) oder Bis-Triazinylphenantrolin (BTPPhen) erfüllen die genannten Bedingungen und wurden daher bereits für Prozesstests im Labormaßstab verwendet.^{5, 6, 44-51} Der Ligand CyMe₄-BTBP (6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]triazin-3-yl)2,2'-bipyridin, siehe Abbildung 6) wurde auf Grund seiner Extraktionseigenschaften zum europäischen Referenzmolekül für den SANEX-Prozess erklärt.^{52, 53}

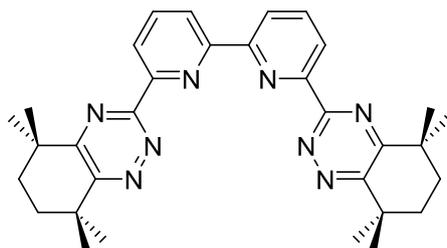


Abbildung 6 Struktur von 6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]triazin-3-yl)2,2'-bipyridin (CyMe₄-BTBP).

2.3 Abtrennung der dreiwertigen Actiniden durch selektive Komplexbildner

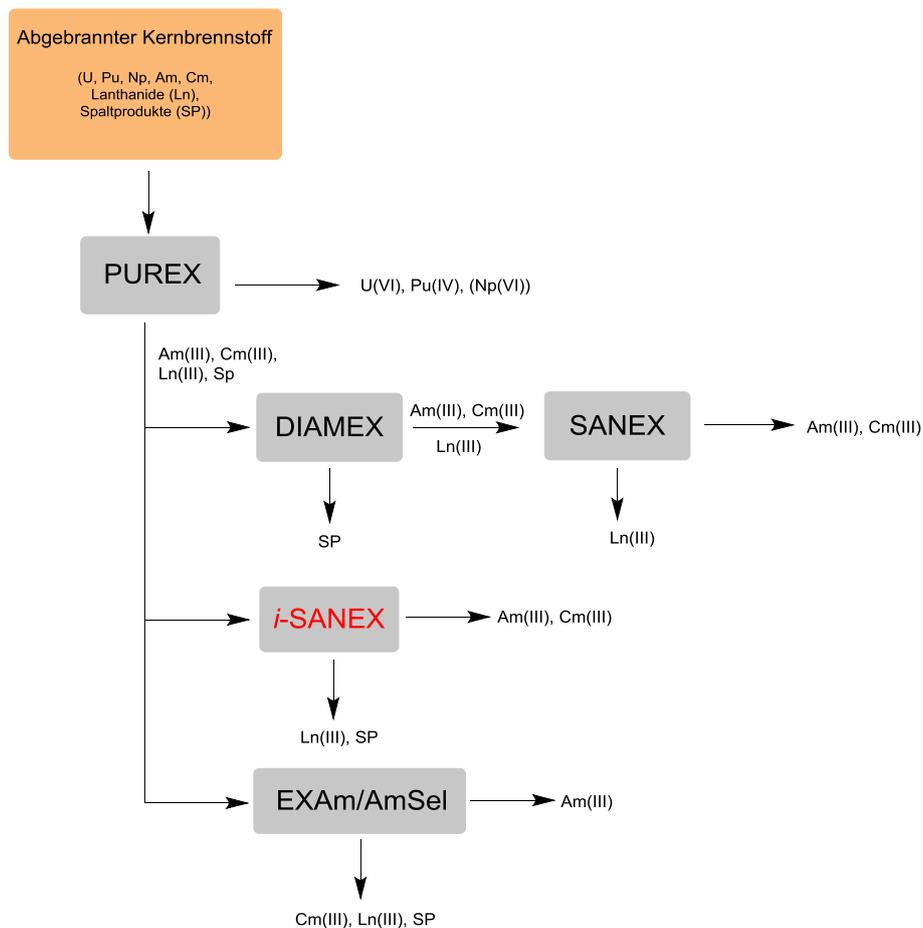


Abbildung 7 Schematische Abfolge der Prozesse zur Abtrennung der Actiniden aus abgebrannten Kernbrennstoffen. Die im aktuellen Kapitel behandelten Prozesse sind rot gekennzeichnet.

In den sechziger Jahren wurde der erste Prozess zur An(III)/Ln(III)-Trennung in den USA entwickelt, in dem wasserlösliche Komplexbildner wesentlich zur Selektivität des Extraktionssystems beitragen. Der TALSPEAK-Prozess⁵⁴ (Trivalent Actinide Lanthanide Separation with Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Komplexes) basiert auf der Extraktion der Ln(III) durch Bis-2-ethylhexylphosphorsäure (HDEHP, siehe Abbildung 8) in die organische Phase, während die An(III) durch den Komplexbildner Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA, siehe Abbildung 8) in der wässrigen Phase zurückgehalten werden. Wie beim SANEX-Prozess müssen auch für die An(III)/Ln(III)-Trennung durch den TALSPEAK-Prozess zunächst die An(III) und Ln(III) aus dem PUREX-Raffinat abgetrennt werden. Ein bedeutender Nachteil des TALSPEAK-Systems ist die starke Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse vom pH-Wert der wässrigen Phase, was eine ständige Kontrolle des pH-Werts erforderlich macht. Außerdem zeigt das TALSPEAK-Extraktionssystem eine langsame Kinetik. Beide Probleme können durch hohe

der Komplexbildungseigenschaften von BTP-Liganden mit Cm(III) und Eu(III) wurde festgestellt, dass BTP-Liganden ihre Selektivität auch in alkoholischen Lösungsmitteln mit hohem Wasseranteil beibehalten.⁶⁰ Daher wurde für den *i*-SANEX-Prozess ein wasserlösliches BTP (SO₃-Ph-BTP, Tetranatrium-3,3',3'',3'''-(pyridin-2,6-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat, siehe Abbildung 9) als Komplexbildner für die An(III)/Ln(III) Trennung entwickelt.³³ Durch Einführen der SO₃-Ph-Gruppen zur Erhöhung der Löslichkeit in wässrigen Medien wird die Selektivität des Grundgerüsts nicht beeinträchtigt, so dass das System aus SO₃-Ph-BTP und TODGA eine ausgezeichnete An(III)/Ln(III)-Selektivität aufweist und darüber hinaus in der Lage ist, aus salpetersauren Lösungen als wässrige Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion zu extrahieren. Daher ist weder ein zweites Extraktionsmittel in der organischen Phase noch die Zugabe von Nitrat erforderlich. Auf Grund seiner hervorragenden Eigenschaften wurde das SO₃-Ph-BTP/TODGA-System für Prozesstests im Labormaßstab eingesetzt, die die sehr gute Selektivität und schnelle Kinetik auch unter Prozessbedingungen zeigen konnten.⁶¹⁻⁶³

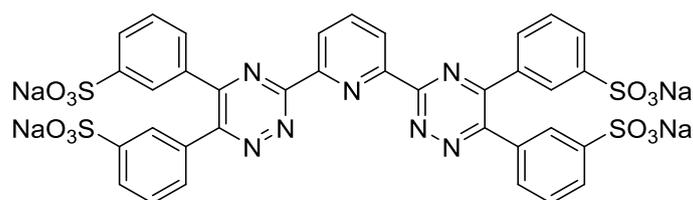


Abbildung 9 Struktur des im innovativen SANEX-Prozess verwendeten Komplexbildners 2,6-Bis(5,6-di(sulfophenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (SO₃-Ph-BTP).

Das für den *i*-SANEX-Prozess entwickelte SO₃-Ph-BTP entspricht jedoch nicht dem in Kapitel 2.2 erläuterten CHON-Prinzip. Daher wurde der Komplexbildner PTD (2,6-Bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin, Abbildung 10) entwickelt.⁶⁴

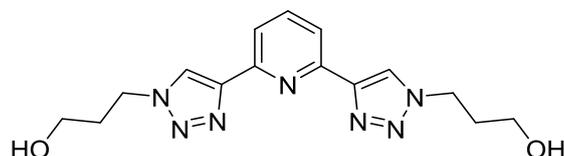


Abbildung 10 Struktur des Komplexbildners PTD.

PTD ist sehr gut wasserlöslich und weist eine exzellente Stabilität gegenüber Hydrolyse und Radiolyse auf. Analog zu SO₃-Ph-BTP können die dreiwertigen Actiniden mittels PTD selektiv aus mit An(III) und Ln(III) beladenen organischen TODGA-Phasen rückextrahiert werden.⁶⁴ Außerdem ist PTD, genau wie SO₃-Ph-BTP, in der Lage, die An(III) in salpetersauren Lösungen selektiv zu komplexieren, weshalb auch für das PTD/TODGA-System kein Nitrat oder zusätzliche Extraktionsmittel für die An(III)/Ln(III)-Trennung

benötigt werden. Daher wäre PTD als CHON-kompatibler Ersatz für $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ geeignet. Der ermittelte Trennfaktor $SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}}$ für das PTD/TODGA-System ist allerdings deutlich kleiner als der für das $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP/TODGA}$ -System ($SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 1000$ für $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP/TODGA}$, $SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 200$ für PTD/TODGA, Definition Trennfaktor siehe Gleichung 8). Außerdem konnte die Zusammensetzung der bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion gebildeten Komplexe mittels Steigungsanalyse auf Grundlage der Extraktionsdaten nicht abschließend geklärt werden. Um die Ursache der geringeren beobachteten Selektivität zu klären und die unter Extraktionsbedingungen gebildeten Komplexe zu charakterisieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit detaillierte laserspektroskopische Untersuchungen an diesem System durchgeführt.

2.4 Prozesse zur Trennung von Americium(III) und Curium(III)

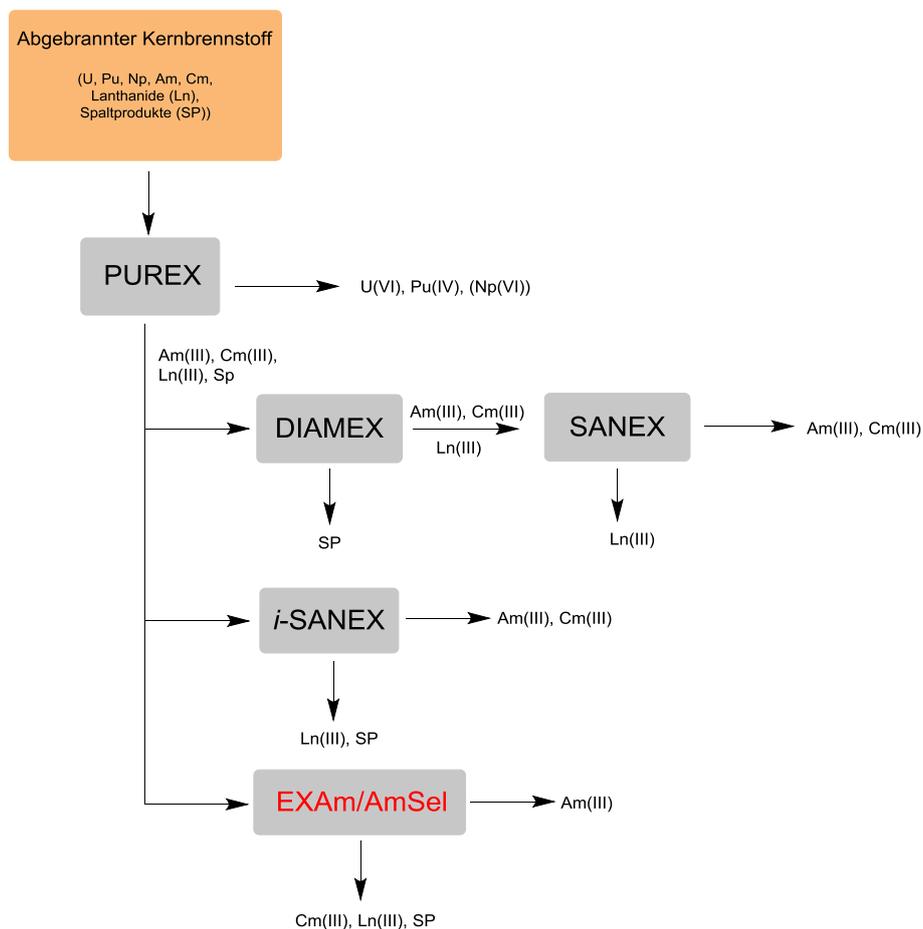


Abbildung 11 Schematische Abfolge der Prozesse zur Abtrennung der Actiniden aus abgebrannten Kernbrennstoffen. Die im aktuellen Kapitel behandelten Prozesse sind rot gekennzeichnet.

Die in abgebrannten Kernbrennstoffen enthaltenen Am-Isotope ^{241}Am und ^{243}Am liefern einen bedeutenden Beitrag zur Langzeitradiotoxizität und Langzeitwärmelastung der Abfälle. Das enthaltene Cm hat hingegen auf Grund der geringen Halbwertszeiten der im

Reaktor entstehenden Nuklide (hauptsächlich ^{242}Cm , ^{243}Cm , ^{244}Cm) keinen signifikanten Einfluss auf die langfristigen Eigenschaften von abgebrannten Kernbrennstoffen.⁶⁵ Allerdings verursachen die kurzlebigen Curiumisotope auf Grund ihrer hohen Aktivität eine starke Wärmeentwicklung und zusätzlich Neutronenstrahlung, was die Brennstoffherstellung erschwert. Daher wird erwogen, Americium und Curium zu trennen und nur Americium in Reaktoren mit schnellen Neutronen zu spalten, während Curium zusammen mit den SP zum Abklingen zwischengelagert und danach der Endlagerung zugeführt wird. Die Trennung von Am und Cm ist allerdings äußerst schwierig, da beide in wässriger Lösung als dreiwertige Ionen mit fast identischen Ionenradien ($\text{Am(III)} = 98 \text{ pm}$, $\text{Cm(III)} = 97 \text{ pm}$) vorliegen.⁴⁰ Eine Möglichkeit, die Trennung von Am und Cm zu erreichen, ist die Oxidation von Am in die Oxidationsstufen IV, V oder VI, während Cm in der Oxidationsstufe III verbleibt. Liegen Am und Cm in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor, unterscheiden sich die chemischen Eigenschaften der Metallionen deutlich, was eine Trennung ermöglicht.⁶⁶⁻⁷⁰ Um diese Oxidation zu bewerkstelligen, werden jedoch starke Oxidationsmittel wie Natriumbismutat benötigt.⁷¹ Hohe Oxidationsstufen von Am sind zudem instabil. Daher konnten alle Prozesse zur Trennung von Am und Cm, die auf der Oxidation von Am basieren, noch nicht erfolgreich umgesetzt werden.^{66, 68, 70, 72}

Eine weitere Möglichkeit zur Trennung von Americium und Curium basiert auf der geringfügigen Selektivität einiger Liganden. So wurde der bisher höchste Trennfaktor $\text{SF}_{\text{Cm(III)/Am(III)}} \approx 8$ für ein Extraktionssystem aus einer synergistischen Mischung von Bis(chlorophenyl)-dithiophosphinsäure ((ClPh)₂PSSH, siehe Abbildung 12) und Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP, siehe Abbildung 12) erzielt.⁷³⁻⁷⁵

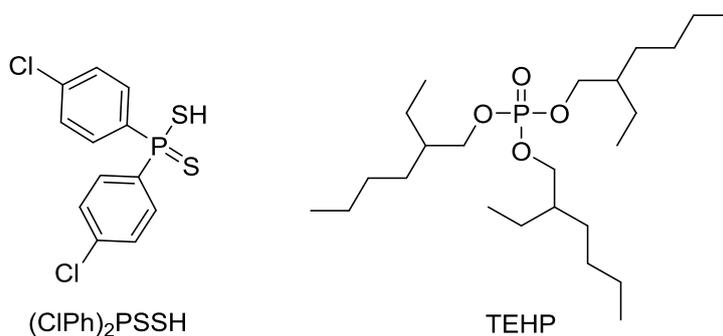


Abbildung 12 Strukturen der in LUCA-Prozess verwendeten Extraktionsmittel Bis(chlorophenyl)-dithiophosphinsäure ((ClPh)₂PSSH) und Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP).

Ein Nachteil dieses LUCA-Prozesses (**L**anthaniden **U**nd **C**urium **A**mericium Trennung) ist, dass zunächst die An(III) und Ln(III) aus dem PUREX-Raffinat durch andere Prozesse wie den DIAMEX-Prozess isoliert werden müssen. Ein wesentlich kompakterer Prozess könnte

durch die direkte Abtrennung von Americium aus dem PUREX-Raffinat erreicht werden. Zu diesem Zweck wurde in Frankreich der EXAm-Prozess (**Ex**traction of **A**mericium) entwickelt. Hierbei werden Americium und die leichten Lanthanide direkt aus dem PUREX-Raffinat durch das Extraktionsmittel DMDOHEMA (N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxyethyl)-malonamid, siehe Abbildung 13) extrahiert, wobei die Selektivität des Extraktionssystems mit Hilfe eines wasserlöslichen Diglycolamid-Liganden (N,N,N',N'-tetraethyl-diglycolamid, TEDGA, Abbildung 13) in der wässrigen Phase erhöht wird.^{7, 65, 76, 77} Dabei wird ein Trennfaktor von $SF_{Am(III)/Cm(III)} \approx 2.5$ erreicht.

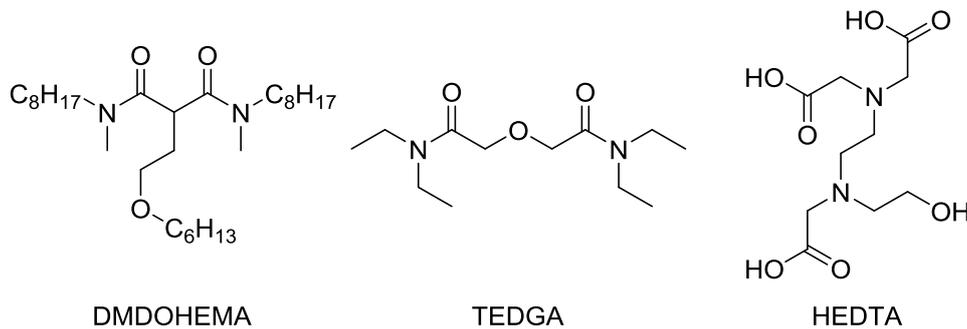


Abbildung 13 Strukturen des im EXAm-Prozess verwendeten Extraktionsmittels N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxy-ethyl)-malonamid (DMDOHEMA) und der Komplexbildner N,N,N',N'-tetra-ethyl-diglycolamid (TEDGA) und N-(hydroxyethyl)-ethylen-diamintriessigsäure (HEDTA).

Die selektive Rückextraktion von Am(III) erfolgt anschließend aus der beladenen organischen Phase durch Komplexbildner wie DTPA oder HEDTA (N-(hydroxyethyl)-ethylen-diamintriessigsäure, siehe Abbildung 13).^{76, 78} Dabei wird HDEHP (Bis(2-ethylhexyl)-hydrogen-phosphat, siehe Abbildung 8) als weiteres Extraktionsmittel in der organischen Phase verwendet, um die Ln(III) in der organischen Phase zu halten. Alternativ zu diesem weiteren Extraktionsmittel könnte der wässrigen Phase während der Am(III)/Ln(III)-Trennung auch größere Mengen NaNO_3 als Aussalzungsmittel zugesetzt werden, was die Menge an sekundären Abfällen jedoch noch weiter steigern würde. Daher ist es sinnvoll, neue Prozesse zur selektiven Abtrennung von Americium aus PUREX-Raffinaten zu entwickeln, die aus salpetersauren wässrigen Phasen durchgeführt werden können und keine weiteren Additive wie Puffer oder Aussalzungsmittel benötigen.

Ein Extraktionssystem, das zur selektiven Abtrennung von Am(III) aus salpetersauren Lösungen in der Lage ist, ist das im Zuge dieser Doktorarbeit untersuchte AmSel-System (**A**mericium **S**elective **E**xtraction). Hier wird in Anlehnung an den *i*-SANEX-Prozess TODGA zur Koextraktion von An(III) und Ln(III) verwendet. Die anschließende selektive

Rückextraktion des Am(III) erfolgt mittels SO₃-Ph-BTBP (Tetranatrium-3,3',3'',3'''-(1,2'-bipyridin]-6,6'-diylbis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat, Abbildung 14).

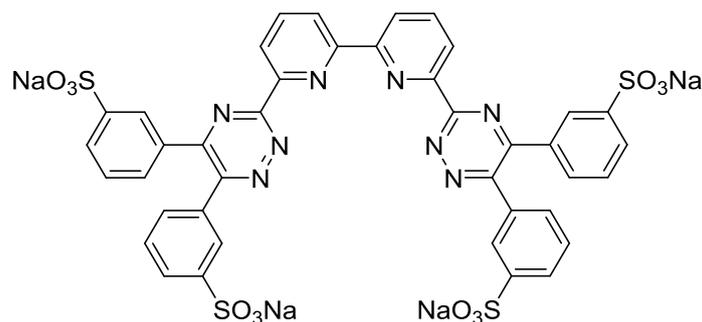


Abbildung 14 Struktur des im AmSel-Prozess verwendeten Komplexbildners SO₃-Ph-BTBP.

Liganden des BTBP-Typs bevorzugen die Komplexierung von Am(III) gegenüber Cm(III), was in einem Trennfaktor von $SF_{Am(III)/Cm(III)} \approx 1.6$ resultiert.⁵³ Durch die Sulfohenyl-Gruppen wird dieser Ligand wasserlöslich und kann zur Rückextraktion aus beladenen organischen Phasen eingesetzt werden kann. Dabei multipliziert sich der Trennfaktor für die Trennung von Am(III) und Cm(III) mit der inversen Selektivität des Extraktionsmittels TODGA in der organischen Phase, welches die Komplexierung von Curium bevorzugt ($SF_{Cm(III)/Am(III)} \approx 1.6$). Dadurch ergibt sich ein Trennfaktor von $SF_{Cm(III)/Am(III)} \approx 2.5 - 3$ für das Gesamtsystem SO₃-Ph-BTBP/TODGA.⁷⁹ Dieser Trennfaktor ist ähnlich dem des EXAm-Prozesses. Die Am(III)/Cm(III)-Trennung durch den AmSel-Prozess erfolgt ohne Zusatz von Puffern aus salpetersauren Lösungen. Zudem wird nur ein Extraktionsmittel in der organischen Phase benötigt, da salpetersaure und damit nitrathaltige, wässrige Phasen für die Am(III)-Abtrennung verwendet werden. Somit ist während der Rückextraktion des Am(III) durch SO₃-Ph-BTBP ausreichend Nitrat für die Komplexierung der Ln(III) durch TODGA vorhanden.

Trotz der guten Selektivität des AmSel-Systems weist das verwendete SO₃-Ph-BTBP einen gewichtigen Nachteil auf. Durch die in den Sulfonylgruppen enthaltenen Schwefelatome entspricht dieser Komplexbildner nicht dem CHON-Prinzip und kann somit nicht rückstandsfrei verbrannt werden. Daher wurde neben dem AmSel-Prozess der EURO-EXAm-Prozess zur selektiven Abtrennung von Am(III) aus PUREX-Raffinaten entwickelt. In diesem Prozess wird analog zum AmSel-Prozess TODGA zur Koextraktion der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden eingesetzt und dann der Komplexbildner H₄TPAEN (N,N,N',N'-tetrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)methyl]ethyldiamin) in der wässrigen Phase zur selektiven Rückextraktion von Am(III) verwendet (Abbildung 15).⁸⁰⁻⁸²

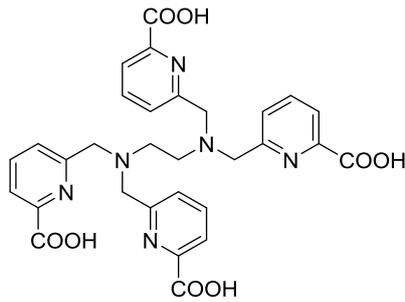


Abbildung 15 Struktur des im EURO-EXAm Prozess verwendeten Komplexbildners H₄TPAEN.

Mit dem H₄TPAEN/TODGA-System konnten Trennfaktoren von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 3.4$ erreicht werden.^{80, 81} Analog zum AmSel-System wurde die Zusammensetzung der unter Extraktionsbedingungen gebildeten Komplexe mittels Steigungsanalyse untersucht. Dabei ergab sich jedoch keine lineare Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der Ligandkonzentration.⁸³ Daher soll die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, um die gebildeten Komplexe zu identifizieren und zu charakterisieren. Diese Daten sind essentiell für die Berechnung der Verteilungsverhältnisse der M(III) im H₄TPAEN/TODGA-System, die für die Planung und Simulation von Prozesstests notwendig sind.

2.5 Chemie der Lanthaniden und Actiniden

Im Periodensystem der Elemente werden die 14 dem Lanthan folgenden Elemente als Lanthanide und in Analogie die 14 dem Actinium folgenden Elemente als Actinide bezeichnet. Diese Elemente nehmen eine Sonderstellung ein, da hier im elektronischen Grundzustand die 4f- (Lanthanide) bzw. 5f- (Actinide) Orbitale sukzessive aufgefüllt werden. Daher werden diese Elementgruppen auch als f-Block zusammengefasst.

Bei den Lanthaniden handelt es sich, mit Ausnahme des Promethiums, um natürlich vorkommende Elemente, die über stabile Isotope verfügen. Die natürlichen Lanthanide sind auch Bestandteil der „Seltenen Erden“, wobei die leichten Lanthanide (Ce - Sm) häufiger vorkommen als die schweren Lanthanide (Gd - Lu).⁸⁴ Die Chemie der Lanthanide wird in wässrigen Lösungen vor allem durch die Bildung dreiwertiger Kationen bestimmt. Ausnahmen von der dreiwertigen Oxidationsstufe sind lediglich Ce(IV) und Eu(II), welche durch die energetisch günstige Elektronenkonfiguration der leeren bzw. halb besetzten f-Schale stabilisiert werden. Die stabilen Oxidationszustände des Lanthans und der Lanthaniden sind in Abbildung 16 (oben) zusammengefasst.

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

			(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						
	(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

Abbildung 16 Oxidationszustände der Lanthanide und des Lanthans (oben) sowie der Actinide und des Actiniums (unten). Stabilste Oxidationszustände sind fett gekennzeichnet, Oxidationszustände, die lediglich im Festkörper oder als Komplex stabilisiert werden können, sind in Klammern aufgeführt.^{40, 85}

Im Gegensatz zu den Lanthaniden sind die Actinide Radioelemente und besitzen keine stabilen Isotope. Bei Thorium und Uran handelt es sich auf Grund ihrer langen Halbwertszeiten (²³²Th $t_{1/2} = 1.4 \cdot 10^{10}$ Jahre, ²³⁸U $t_{1/2} = 4.5 \cdot 10^9$ Jahre, ²³⁵U $t_{1/2} = 7 \cdot 10^8$ Jahre)

dennoch um primordiale Elemente. Actinium und Protactinium treten ebenfalls natürlich auf, allerdings nur als Bestandteile der Zerfallsreihen von $^{235}\text{Uran}$ ($^{231}\text{Proactinium}$ und $^{227}\text{Actinium}$), $^{238}\text{Uran}$ ($^{234}\text{Proactinium}$) und $^{232}\text{Thorium}$ ($^{228}\text{Actinium}$).

Die Unterschiede zwischen den Lanthaniden und Actiniden beruhen auf den unterschiedlichen Eigenschaften der 4f- und 5f-Orbitale. Die 4f-Orbitale besitzen nur eine geringe räumliche Ausdehnung und werden von den 5s- und 5p-Orbitalen effektiv abgeschirmt. Dadurch haben Änderungen des Ligandenfeldes nur geringe Auswirkungen auf die 4f-Orbitale. Die 5f-Orbitale weisen hingegen eine größere räumliche Ausdehnung auf. Dies wird durch zwei Effekte verursacht: Zum ersten führt die höhere Kernladung der Actiniden zu einer Stabilisierung und damit zu einer Kontraktion der 6s- und 6p-Orbitale, da diese die Kernladung am effizientesten abschirmen. Dies führt zu einer Destabilisierung der 5f-Orbitale, was eine räumliche Expansion zur Folge hat. Außerdem müssen bei schweren Elementen, wie den Actiniden, auf Grund der hohen Geschwindigkeiten und der damit verbundenen Massenzunahme der Elektronen relativistische Effekte berücksichtigt werden. Diese Effekte sind bei den 6s- und 6p-Orbitalen ebenfalls größer als bei den 5f-Orbitalen, was zu einer weiteren Stabilisierung und Kontraktion der 6s- und 6p-Orbitale und einer Destabilisierung und räumlichen Expansion der 5f-Orbitale führt. Diese räumliche Expansion der 5f-Orbitale ermöglicht eine stärkere Beteiligung an Bindungen als bei den 4f-Orbitalen.

Aus der energetischen Lage der 5f-Orbitale resultiert bei den frühen Actiniden (Th – Am) eine Vielzahl von stabilen Oxidationsstufen. Der Grund hierfür ist die energetische Nähe der 5f-Orbitale zu den 7s- und 6d-Orbitalen. Diese ermöglicht es, die 5f-Elektronen mit relativ geringem Energieaufwand zu entfernen und so diverse Oxidationszustände zu realisieren.⁸⁶ Die zum Entfernen der f-Elektronen benötigte Energie steigt allerdings auf Grund der stärkeren Kontraktion und der damit verbundenen Stabilisierung der 5f-Orbitale mit steigender Kernladungszahl der Actiniden. Dies hat zur Folge, dass bei den schweren Actiniden (Cm – Lr) der energetische Abstand zwischen den 5f- und den 6d-Elektronen so groß ist, dass die 5f-Elektronen für Redoxprozesse in wässrigen Lösungen nicht mehr zur Verfügung stehen. Daher sind die schweren Actiniden den Lanthaniden deutlich ähnlicher und liegen in wässrigen Lösungen als dreiwertige Ionen vor. Die einzige Ausnahme bildet das Nobelium, welches im Falle des zweiwertigen Ions eine volle 5f-Schale aufweist. Da dies eine deutliche energetische Stabilisierung zur Folge hat, liegt Nobelium in wässrigen Lösungen als No(II) vor. Abbildung 16 (unten) zeigt einen Überblick über die möglichen Oxidationsstufen der Actiniden.

Sowohl bei den Lanthaniden als auch bei den Actiniden führt der Anstieg der Kernladung innerhalb der Reihen zu einer Abnahme des Ionenradius bei konstanter Ladung. Dieser Effekt wird als Lanthanidenkontraktion bzw. Actinidenkontraktion bezeichnet.

2.6 Koordinationschemie der dreiwertigen f-Elementionen

Die in wässrigen Lösungen vorliegenden Aquoionen der frühen dreiwertigen Lanthanid- bzw. Actinidionen (bis Nd(III)/Am(III)) weisen eine Koordinationszahl von 9 auf. Auf Grund der Kontraktion der Ln(III)- und An(III)-Ionen mit steigender Kernladungszahl nimmt die Koordinationszahl für die folgenden Elemente ab. Für die mittleren Lanthanid- und Actinidionen wird ein Gleichgewicht aus 8-facher und 9-facher Koordination beobachtet, für die dreiwertigen Ionen der späten 4f/5f-Elemente ab Dy(III) bzw. Es(III) eine reine 8-fache Koordination.^{87, 88} Die im Zuge dieser Arbeit mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie untersuchten Ionen Eu(III) und Cm(III) bilden im Wesentlichen 9-fach koordinierte Aquoionen mit nur einem geringen Anteil an 8-fach-Koordination.^{89, 90} Diese Aquoionen weisen die Struktur eines überkappten, trigonalen Prismas auf und können auf Grund ihrer hohen Symmetrie als sphärisch beschrieben werden.⁸⁹⁻⁹²

Die Koordinationschemie der An(III)- und Ln(III)-Ionen ist in vielen Fällen vergleichbar. Die Ionen weisen bei gleicher Ladung ähnliche Ionenradien und eine geringe Polarisierbarkeit auf. Daher handelt es sich nach dem HSAB-Konzept (**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases) um harte Pearson-Säuren.⁹³ Diese bilden stabile Komplexe mit harten Pearson-Basen wie dem Fluoridanion oder Liganden, die über Sauerstoffatome koordinieren. Die attraktive Wechselwirkung zwischen dem Metallion und den Liganden basiert in diesen Komplexen hauptsächlich auf der Coulomb-Anziehung. Diese ist eine Funktion des Produkts der Ladungen von Metallion und Ligand dividiert durch den Abstand der beiden zueinander. Daher zeigen Komplexe von An(III) und Ln(III) mit harten Basen bei ähnlichem Ionenradius eine vergleichbare Stabilität. Die dabei geformten Bindungen haben vor allem ionischen Charakter.⁹⁴

Deutliche Unterschiede zeigen sich allerdings in der Koordinationschemie von Ln(III)- und An(III)-Ionen mit Liganden, die weiche Donoratome, wie Stickstoff oder Schwefel, enthalten. Wie nach dem HSAB-Prinzip zu erwarten, binden diese zwar allgemein schwächer als harte Donoren, in vielen Fällen sind die An(III)-Komplexe jedoch deutlich stabiler als die Ln(III)-Homologen. Ein Beispiel für diesen Trend ist die Komplexierung von Am(III) und Nd(III)

mit Carboxylaten und Aminocarboxylaten.⁹⁴ Da beide Metallionen einen nahezu identischen Ionenradius aufweisen, werden im Fall der Carboxylate für beide Metallionen gleiche Stabilitätskonstanten erhalten. Aminocarboxylate stellen aufgrund ihrer koordinierenden Stickstoffe deutlich weichere Donoren dar. Daher zeigen die Am(III)-Komplexe höhere Stabilitätskonstanten als die Nd(III)-Komplexe. Dabei steigt die Differenz zwischen den Stabilitätskonstanten der Am(III)- und Nd(III)-Komplexe mit steigender Anzahl der in den Aminocarboxylaten enthaltenen Stickstoffe.⁹⁴ Als Grund für dieses unterschiedliche Verhalten von An(III) und Ln(III) wird in der Literatur die größere radiale Ausdehnung der 5f-Orbitale und die damit verbundene Möglichkeit, an kovalenten Bindungen teilzuhaben, diskutiert.⁹⁴⁻⁹⁹

2.6.1 Koordinationschemie der dreiwertigen f-Elementionen mit drei- und vierzähligen N-Donor-Liganden

N-Donor-Liganden sollen zur Trennung von dreiwertigen Actinid- und Lanthanidionen in Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren wie dem SANEX-, dem *i*-SANEX- und dem AmSel-Prozess eingesetzt werden (siehe Kapitel 2.2 -2.4, sowie Review⁶ und die dort enthaltenen Referenzen). Zum Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse sind detaillierte Informationen zur Koordinationschemie der An(III)- und Ln(III)-Ionen mit den verwendeten N-Donor-Liganden erforderlich. Im Falle der tridentaten BTP-Liganden wurden die in Lösung auftretenden Komplexe mit diversen Methoden wie UV/Vis-Spektroskopie, zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Massenspektrometrie und EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) untersucht.^{60, 95, 96, 100-107} Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen übereinstimmend die Bildung von $[M(\text{BTP})_3]$ ($M = \text{An(III)}, \text{Ln(III)}$, siehe Abbildung 17) bei extraktionsrelevanten BTP-Konzentrationen ($> 1 \text{ mmol/L}$). Dabei spielt es keine Rolle, ob die Komplexierung in organischen oder wässrigen Medien stattfindet.

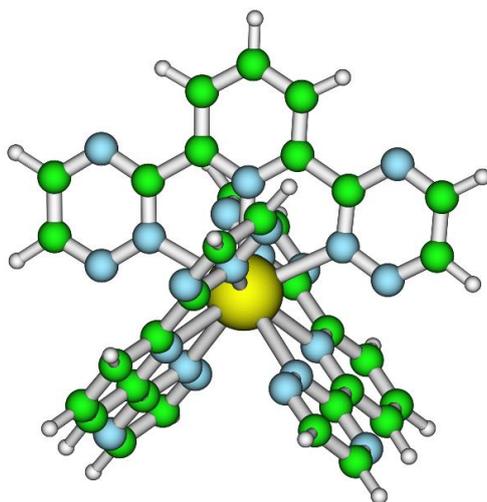


Abbildung 17 Struktur der $[M(\text{BTP})_3]$ -Komplexe ($M = \text{An(III)}, \text{Ln(III)}$). Zentrales Metallion ist in gelb, Kohlenstoffatome in grün, Stickstoffatome in blau und Wasserstoffatome in weiß dargestellt.

Darüber hinaus wurde sowohl in wässrigen als auch in organischen Medien eine bevorzugte Komplexierung der An(III) gegenüber den Ln(III) durch BTP-Liganden beobachtet. So zeigen thermodynamische Untersuchungen, dass die Stabilitätskonstanten der An(III)-Komplexe etwa zwei Größenordnungen höher sind als die der entsprechenden Ln(III)-Komplexe. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Trennfaktoren, die im Zuge der Flüssig-Flüssig-Extraktion beobachtet werden.⁶ Der Grund für die Selektivität der BTP-Liganden ist bisher noch nicht eindeutig geklärt. NMR- und EXAFS-Untersuchungen an An(III)-BTP- und Ln(III)-BTP-Komplexen weisen auf eine stärkere Kovalenz in den Actinid-Stickstoff-Bindungen im Vergleich zu den Lanthanid-Stickstoff-Bindungen hin.⁹⁵⁻⁹⁷

EXAFS-Messungen von Banik *et al.* an verschiedenen An(III)- und Ln(III)-Komplexen mit BTP-Liganden zeigen ähnliche Bindungsabstände zwischen den Metallionen und den koordinierenden Stickstoffatomen.⁹⁵ Innerhalb der An(III)- bzw. der Ln(III)-Serie werden allerdings stark unterschiedliche Trends bezüglich der Bindungslängen beobachtet. Im Falle der Ln(III)-Komplexe kann anhand der Bindungsabstände die Lanthanidenkontraktion nachvollzogen werden. Dies ist bei der Betrachtung der An(III)-Komplexe nicht möglich, da hier die Bindungslängen weitgehend unabhängig vom verwendeten Zentralion sind.⁹⁵ Dies deutet darauf hin, dass im Falle der Ln(III) die Abhängigkeit der Bindungsabstände vom Ionenradius des Ln(III)-Ions auf der hauptsächlich ionischen Interaktionen zwischen dem Metallion und den BTP-Liganden beruht. Der deutlich geringere Einfluss des Ionenradius des verwendeten An(III)-Ions auf die Bindungslänge wird dagegen auf einen höheren kovalenten Anteil in der An(III)-BTP-Bindung zurückgeführt.⁹⁵

Auch NMR-Untersuchungen der Am(III)- und Ln(III)-Komplexe des *n*Pr-BTP und des chemisch verwandten N-Donor-Liganden C5-BPP durch Adam *et al.* weisen auf einen höheren kovalenten Anteil in den Bindungen in An(III)-BTP-Komplexen hin.^{96, 97} Dabei wurden die $[M(nPr-BTP)_3](NO_3)_3^-$ und $[M(C5-BPP)_3](OTf)_3$ -Komplexe mit diamagnetischen und schwach paramagnetischen Ln(III) (Sm(III), Eu(III), Lu(III)) sowie mit dem ebenfalls schwach paramagnetischen Am(III) als Zentralion untersucht. Die dabei beobachteten ¹⁵N-Signale der koordinierenden Stickstoffe in den $[Am(nPr-BTP)_3](NO_3)_3^-$ und $[Am(C5-BPP)_3](OTf)_3$ -Komplexen zeigen sehr große Verschiebungen von etwa 300 ppm, während die ¹⁵N-Signale der nicht koordinierenden Stickstoffe an den erwarteten Positionen beobachtet werden. Ähnliche Verschiebungen wurden in keinem der untersuchten Ln(III)-Komplexe beobachtet. Diese großen Verschiebungen der Signale der koordinierenden Stickstoffe in den Am(III)-Komplexen können nicht auf den schwachen Paramagnetismus von Am(III) zurückgeführt werden. Sie deuten viel mehr auf einen höheren kovalenten Anteil der Am(III)-BTP-Bindungen hin, der Änderungen in der Elektronendichte an den koordinierenden Stickstoffatomen zu Folge hat und damit die beobachteten Verschiebungen der ¹⁵N-Signale verursacht.^{96, 97} Neben diesen experimentellen Ergebnissen bestätigen auch quantenchemische Rechnungen einen höheren kovalenten Anteil in An(III)-N-Donor-Bindungen der untersuchten Ligandsysteme.^{104, 108-110}

Ein weiterer wichtiger Zusammenhang besteht zwischen der Zahl der koordinierenden BTP-Liganden und der Selektivität in der Flüssig-Flüssig-Extraktion. So wurde bei geringen Ligandkonzentrationen mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie und UV/Vis-Spektroskopie die Bildung von 1:1- und 1:2-Komplexen beobachtet.^{100, 101} Diese Komplexe weisen einen deutlich geringeren Unterschied in den Stabilitätskonstanten für An(III)- und Ln(III)-Komplexe auf, was auf eine geringere Selektivität für die Komplexierung von An(III) im Vergleich zu den 1:3 Komplexen schließen lässt.¹⁰¹

Eine Weiterentwicklung der BTP-Liganden stellen die Liganden des BTBP- und BTPhen-Typs dar.^{47, 111} Sie basieren auf einem ähnlichen Grundgerüst, weisen allerdings vier koordinierende Stickstoffdonoratome auf. Daher bilden sie 1:2-Komplexe mit An(III)- und Ln(III)-Ionen (Abbildung 18).

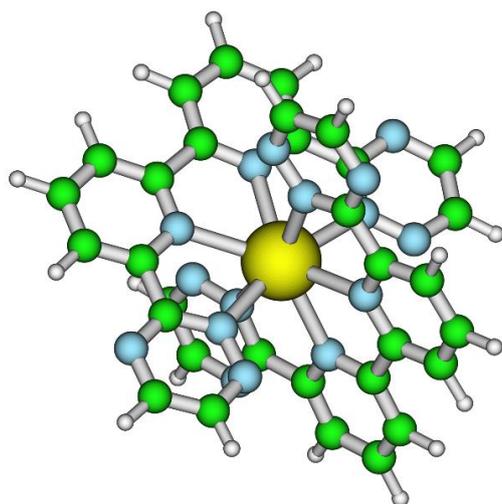


Abbildung 18 Struktur der $[M(\text{BTBP})_2]$ -Komplexe ($M = \text{An(III)}, \text{Ln(III)}$). Zentrales Metallion ist in gelb, Kohlenstoffatome in grün, Stickstoffatome in blau und Wasserstoffatome in weiß dargestellt.

Die Motivation für diese Weiterentwicklung war, dass eine durch Hydrolyse oder Radiolyse verursachte Abnahme der Ligandkonzentration zu einer geringeren Abnahme der Verteilungsverhältnisse bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion führt, wenn statt 1:3-Komplexe mit BTP-Liganden, 1:2-Komplexe mit BTBP/BTPhen-Liganden gebildet werden.⁶ Auch die Komplexe der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden mit den tetradentaten N-Donor-Liganden des BTBP- bzw. BTPhen-Typs wurden mithilfe diverser Methoden charakterisiert.¹¹²⁻¹¹⁶ Analog zu BTP ist die Komplexstöchiometrie unabhängig davon, ob wässrige oder organische Medien verwendet werden. Da zwei tetradentate Liganden allerdings nur acht der neun Koordinationsstellen der An(III)- und Ln(III)-Ionen absättigen, ergeben sich je nach Lösungsmittel deutliche Unterschiede in den Komplexstrukturen. So wurde mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie, Röntgenkristallstrukturanalyse und EXAFS für $[\text{An}(\text{BTBP})_2]$ - bzw. $[\text{An}(\text{BTPhen})_2]$ -Komplexe in Alkoholen mit geringem Wasseranteil die Anwesenheit von Nitrat in der ersten Koordinationssphäre des Metallions nachgewiesen.^{114, 115, 117} In Methanol/Wasser (50 : 50 vol.%) hingegen wurde ein Wasserligand in der ersten Koordinationssphäre des zentralen Metallions beobachtet.¹¹³ Die Struktur der An(III)/Ln(III)-Komplexe des im AmSel-Prozess verwendeten wasserlöslichen $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ wurde im Zuge dieser Arbeit untersucht und die Ergebnisse in Kapitel 4.1.3 diskutiert.

Eine deutliche Parallele zwischen BTP- und BTBP/BTPhen-Liganden zeigt sich bei der Betrachtung der Stabilitätskonstanten der $[M(\text{BTP})_3]$ - und $[M(\text{BTBP}/\text{BTPhen})_2]$ -Komplexe ($M = \text{Cm(III)}, \text{Eu(III)}$) in Lösung. Auch hier werden für Cm(III)-Komplexe etwa zwei Größenordnungen höhere Werte erhalten als für die äquivalenten Eu(III)-Komplexe.^{113, 117}

Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den in Extraktionsexperimenten beobachteten Trennfaktoren.⁶ Die Bildung von 1:1-Komplexen wurde für BTBP/BTPhen-Liganden nur bei sehr niedrigen Ligandkonzentrationen und nur unter speziellen Bedingungen in ausgewählten Medien beobachtet.^{112, 116}

2.7 Spektroskopische Eigenschaften des Curium(III)-Ions

Curium liegt in wässrigen Lösungen als dreiwertiges Ion vor und weist eine halb besetzte f-Schale ($5f^7$) auf. Da diese Elektronenkonfiguration sieben ungepaarten Elektronen entspricht, würde sich bei Anwendung der Russel-Saunders-Kopplung nach den Hundt'schen Regeln ein $^8S_{7/2}$ Grundzustand ergeben.⁸⁹ Da jedoch die Spin-Bahn-Kopplung und die elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen bei Cm(III) in derselben Größenordnung liegen, kann die Russel-Saunders-Kopplung nicht angewendet werden.¹¹⁸ Daher wird die intermediäre Kopplung (Engl. „intermediate coupling“) verwendet. Hierbei ergeben sich die Zustände des Cm(III) aus einer Linearkombination verschiedener Russel-Saunders-Zustände.¹¹⁸ Der elektronische Grundzustand des Cm(III) setzt sich aus 78% $^8S_{7/2}$ und 19% $^6P_{7/2}$ zusammen, weshalb er als $^8S'_{7/2}$ -Zustand bezeichnet wird. Der $^8S'_{7/2}$ Zustand spaltet in vier Niveaus auf, bei denen Aufspaltungen zwischen 6 cm^{-1} und 35 cm^{-1} beobachtet wurden.^{91, 119, 120} Diese geringe Energiedifferenz kann im Zuge der Cm(III)-Spektroskopie bei Raumtemperatur nicht aufgelöst werden.

Das Absorptionsspektrum des Cm(III)-Ions ist in Abbildung 19 dargestellt. Es zeigt eine Vielzahl von scharfen Absorptionsbanden mit geringen Extinktionskoeffizienten, da es sich bei den Absorptionsbanden des Cm(III) um paritätsverbotene f-f-Übergänge handelt. Zur Anregung der Fluoreszenz des Cm(III)-Ions wird meist die intensivste Absorptionsbande bei 25250 cm^{-1} (396.6 nm, F-Zustand) verwendet. Sie weist einen Extinktionskoeffizienten von $55.3\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf.

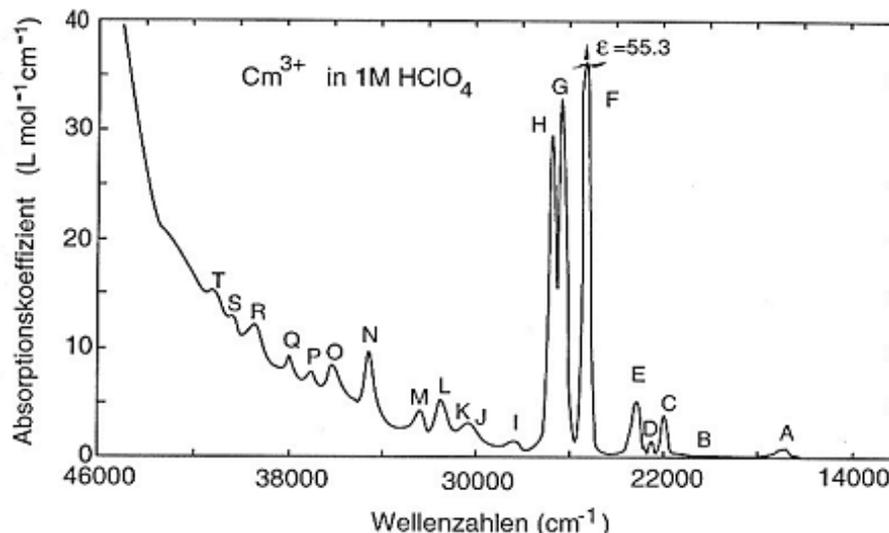


Abbildung 19 Absorptionsspektrum des Cm(III)-Aquoions in 1 mol/L Perchlorsäure.¹²¹ Reproduziert nach Ref.¹²¹ mit Erlaubnis von AIP Publishing.

Ausgehend von diesem angeregten Zustand F erfolgt eine strahlungslose Relaxation in den Zustand A, dem ersten angeregten Zustand des Cm(III) (Abbildung 20). Dieser weist eine ${}^6D'_{7/2}$ Konfiguration auf, wobei neben dem ${}^6D_{7/2}$ - auch der ${}^6P_{7/2}$ -Zustand sowie weitere Zustände beimischen.⁸⁹ Im Falle eines nicht kugelsymmetrischen Ligandenfelds am Cm(III) spaltet der Zustand A in vier Niveaus auf.¹¹⁹ Diese zeigen im Gegensatz zum Grundzustand des Cm(III) eine stärkere Aufspaltungen von bis zu 1100 cm^{-1} .^{89, 119} Daher können die Übergänge aus den verschiedenen Energieniveaus auch bei Raumtemperatur beobachtet werden. Die Besetzung der vier Niveaus erfolgt aufgrund der langen Lebensdauer des Zustands A gemäß der thermischen Gleichgewichtsverteilung der Elektronen nach Maxwell-Boltzmann.¹²² Da Elektronen bei Raumtemperatur allerdings nur über ca. 207 cm^{-1} an thermischer Energie (k_bT bei 298K) verfügen, erfolgt die Emission von Photonen meist aus dem niedrigsten Niveau des angeregten Zustands (A_1 , Abbildung 20). Mit zunehmender Temperatur verfügen mehr Elektronen über eine höhere thermische Energie, so dass auch Emissionen aus höheren Niveaus beobachtet werden können. Die daraus resultierenden Banden werden als „heiße Banden“ bezeichnet. Die bei der Fluoreszenz des Cm(III) involvierten Energiezustände und die für die Fluoreszenz des Cm(III) verantwortlichen Prozesse sind in Abbildung 20 zusammengefasst.^{119, 123}

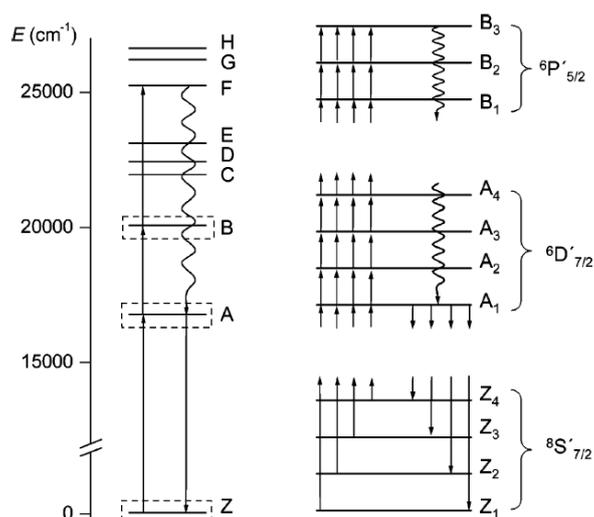


Abbildung 20 links: Schematische Abbildung der Energieniveaus des freien Cm(III) Ions. **Rechts:** Abbildung der Aufspaltung des Cm(III) Grundzustands (Z) und der ersten angeregten Zustände (A,B). Gerade Pfeile nach oben stehen für Anregung, gerade Pfeile nach unten für Emission und wellenförmige Pfeile für strahlungslose Relaxation.¹¹⁹ Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹¹⁹. Copyright 2006 American Chemical Society.

Bei dem Cm(III)-Aquoion handelt es sich um einen in guter Näherung sphärischen Komplex mit neun Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre, was in einer Fluoreszenzbande bei 593.8 nm mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 65 μs resultiert.^{92, 124, 125} Diese hohe Fluoreszenzlebensdauer resultiert aus den geringen Übergangswahrscheinlichkeiten der involvierten, paritätsverbotenen f-f-Übergänge. Die Fluoreszenz von Cm(III) wird dennoch beobachtet, da durch die Wechselwirkung der f-Orbitale mit einem nicht kugelsymmetrischen Ligandenfeld und durch die Kopplung von elektronischen und vibronischen Zuständen das Laportverbot teilweise aufgehoben wird.⁸⁴ Dieser Effekt ist bei den Actiniden aufgrund der größeren radialen Ausdehnung der 5f-Orbitale und der damit verbundenen stärkeren Interaktion mit dem Ligandenfeld stärker ausgeprägt, weshalb bei Cm(III) kleinere Fluoreszenzlebensdauern als bei Eu(III) beobachtet werden (Kapitel 2.8). Werden ein oder mehrere Wassermoleküle durch stärkere Liganden ausgetauscht, führt dies zu einer Änderung des Ligandenfelds am Cm(III). Diese Änderung hat eine stärkere energetische Aufspaltung der Niveaus des angeregten Zustands A zur Folge, woraus eine Absenkung des Niveaus A₁ und eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbande des Cm(III) resultiert. Abbildung 21 stellt den beschriebenen Effekt graphisch dar.

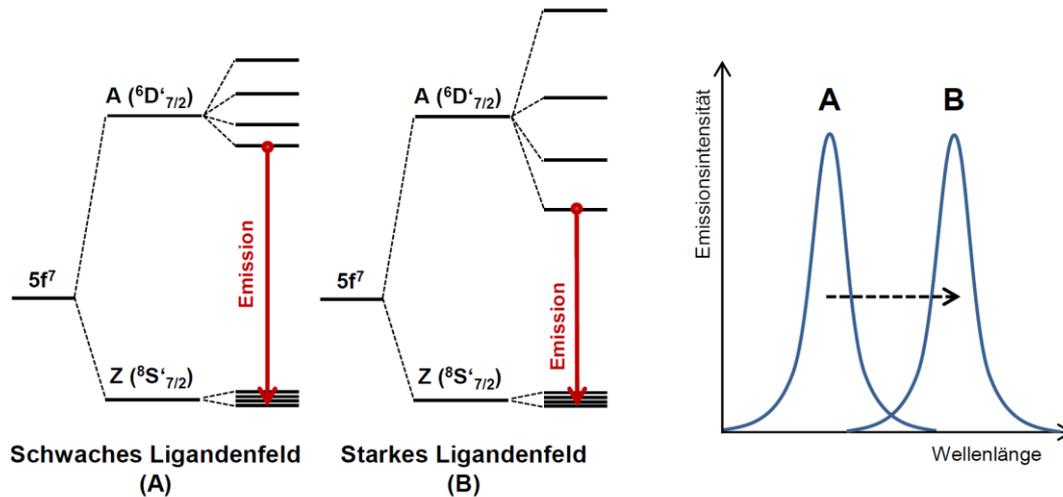


Abbildung 21 Einfluss des Ligandenfelds auf die Emissionsspektren des Cm(III). Reproduziert nach Ref.¹²⁶ mit Genehmigung von Dr. Christian Ruff.

Neben dem Niveau A_1 wird bei einer stärkeren Ligandenfeldaufspaltung auch das Niveau A_2 des angeregten Zustands abgesenkt (Abbildung 21). Gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung populieren in diesen Fällen mehr Elektronen das Niveau A_2 , was zu einer stärkeren Intensität der „heißen Banden“ durch die Koordination von Cm(III) mit einem starken Liganden führt. Dieser Effekt kann zusammen mit der Verschiebung der Fluoreszenzbande des Cm(III) zur Charakterisierung und Quantifizierung der vorliegenden Cm(III)-Spezies genutzt werden.

2.8 Spektroskopische Eigenschaften des Europium(III)-Ions

In wässrigen Lösungen stellt Eu(III) die stabilste Oxidationsstufe des Europiums dar. Daraus folgt im Grundzustand eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}]4f^6$. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung ergibt sich daraus ein 7F -Grundterm, der durch die Spin-Bahn-Kopplung in $2J + 1$ Energieniveaus aufgespalten wird. Die Spin-Bahn-Kopplung kann dabei anhand der Russell-Saunders-Kopplung beschrieben werden. Aus dem 7F_J -Grundterm ergeben sich die Energieniveaus ${}^7F_0 - {}^7F_6$, wobei das 7F_0 -Niveau den Grundzustand des Eu(III) darstellt. Die einzelnen Energieniveaus des 7F_J -Grundterms können durch die Starkaufspaltung in einem Ligandenfeld mit geringer Symmetrie in bis zu $2J + 1$ Sub-Energieniveaus weiter aufgespalten werden.⁸⁷ Diese Aufspaltung ist mit einigen 100 Wellenzahlen jedoch deutlich geringer als die Coulomb-Aufspaltung ($\Delta E \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$) und die Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung ($\Delta E \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Der Grund für diesen geringen Einfluss des Ligandenfelds ist die starke Abschirmung der 4f-Elektronen durch die 5s- und 5p-Elektronen.

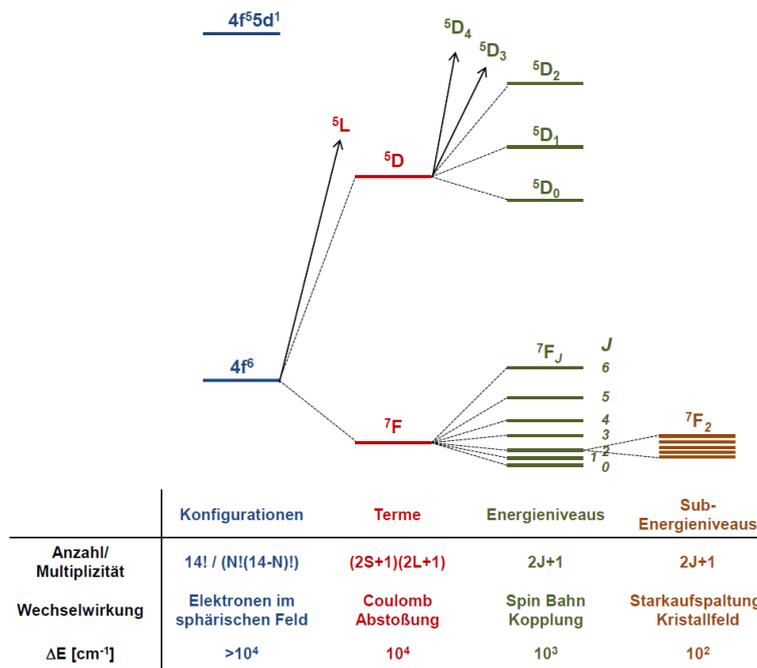


Abbildung 22 Schema der Energieniveaus und deren Aufspaltung im Eu(III)-Ion. N gibt die Anzahl der f-Elektronen an, S ist die Gesamtspinzahl, L die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl und J die Gesamtdrehimpulsquantenzahl. Reproduziert nach Ref.¹²⁶ mit Genehmigung von Dr. Christian Ruff.

Die Absorptionsbanden des Eu(III) sind schmal und haben geringe Extinktionskoeffizienten, da die involvierten 4f-4f-Übergänge paritätsverboten sind.¹²⁷ Bei der TRLFS wird der ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang bei 394 nm zur Anregung des Eu(III) verwendet, welcher die intensivste Bande im Excitationsspektrum darstellt (Abbildung 23). Nach der Anregung des Eu(III) in den 5L_6 -Zustand erfolgt eine strahlungslose Relaxation in den 5D_J -Zustand, dessen Niveaus ${}^5D_{0-4}$ energetisch um über 1000 cm^{-1} aufgespalten sind.^{128, 129} Die thermische Energie von Elektronen beträgt bei Raumtemperatur im Mittel nur 207 cm^{-1} ($k_B T$ bei 298 K), daher ist gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung hauptsächlich das 5D_0 -Niveau besetzt. Die Fluoreszenzemission erfolgt deshalb fast ausschließlich aus dem 5D_0 -Niveau. Aufgrund der geringen Population der ${}^5D_1 - {}^5D_4$ -Niveaus sind Fluoreszenzemissionen aus diesen Niveaus meist nur als heiße Banden mit sehr geringer Intensität zu beobachten.

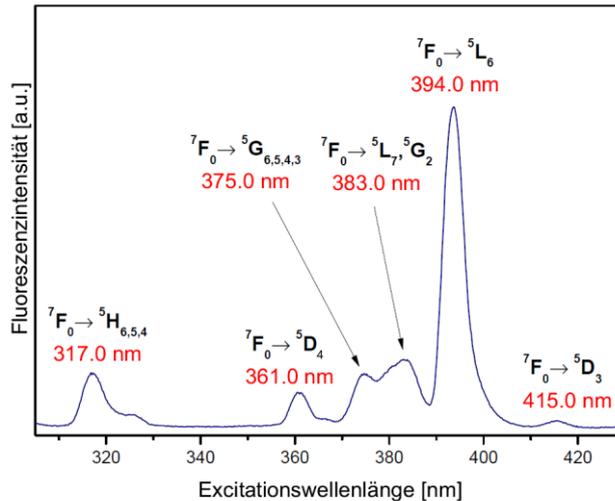


Abbildung 23 Excitationsspektrum von Eu(III) in 0.1 mol/L HClO₄ ([Eu(III)] = 41mmol/L). Reproduziert nach Ref.¹²⁶ mit Genehmigung von Dr. Christian Ruff.

Auf Grund der Aufspaltung des Eu(III)-Grundzustandes werden sieben Emissionsbanden für die Übergänge aus dem angeregten ⁵D₀-Niveau in den ⁷F_J-Grundzustand (J = 0 - 6) beobachtet.¹²⁹ Dabei handelt es sich bei den ⁵D₀ → ⁷F_J-Übergängen um paritätsverbotene f-f-Übergänge, die eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit und daher hohe Fluoreszenzlebensdauern aufweisen. So besitzt das Eu(III)-Aquoion eine Fluoreszenzlebensdauer von 111 μs.^{130, 131} In Abbildung 24 sind die verschiedenen Übergänge des Fluoreszenzprozesses graphisch dargestellt.

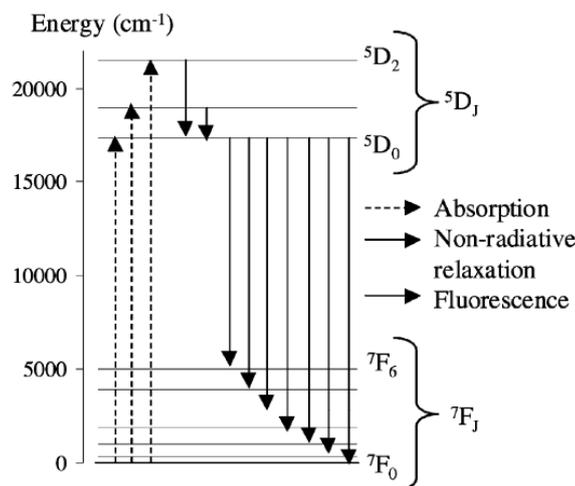


Abbildung 24 Elektronische Übergänge des Fluoreszenzprozesses des Eu(III)-Ions.¹²⁹ Reproduziert nach Ref.¹²⁹ Copyright 2003 mit Erlaubnis von Elsevier.

Die Übergänge in die Niveaus ⁷F₃, ⁷F₅ und ⁷F₆ zeigen nur sehr geringe Intensitäten. Daher werden für Speziationsuntersuchungen die Übergänge in die ⁷F₀-, ⁷F₁-, ⁷F₂- und ⁷F₄- Niveaus verwendet. Generell ändert sich die Position der Eu(III)-Emissionsbanden nur sehr wenig

durch die Komplexierung des Eu(III) und die damit verbundene Änderung des Ligandenfeldes. Dies resultiert aus der starken Abschirmung der 4f-Orbitale durch die vollständig besetzten 5s- und 5p-Orbitale.^{84, 129} Dennoch bietet der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang trotz seiner sehr geringen Intensität eine hervorragende Möglichkeit zur Speziation eines Eu(III)-Systems. Da für beide Zustände $J = 0$ ist, werden sie im Ligandenfeld nicht aufgespalten. Daher weist jede im System vorhandene Spezies eine symmetrische 7F_0 -Emissionsbande auf. Die Energie dieser Emissionsbanden wird von zwei gegenläufigen Effekten beeinflusst. Der nephelauxetische Effekt verursacht eine bathochrome Verschiebung. Er beruht auf einer geringeren Elektron-Elektron-Abstoßung auf Grund einer Expansion der f-Orbitale, die durch eine Aufspaltung der 5D - und 7F -Terme bei der Komplexierung von Eu(III) verursacht wird.¹³² Da dieser Effekt auf der Interaktion der Elektronen des Eu(III) mit dem koordinierenden Liganden beruht, wird die Stärke des nephelauxetischen Effekts als Maß für die Kovalenz in einer Eu(III)-Ligand-Bindung betrachtet.¹³³⁻¹³⁵ Gleichzeitig führt die Zunahme der Stark-Aufspaltung des 7F_1 -Niveaus zu einer hypsochromen Verschiebung der 7F_0 -Bande. Dieser Effekt wird jedoch selten und meist nur in Festkörpern beobachtet, da er oftmals von dem deutlich stärkeren nephelauxetischen Effekt überlagert wird.^{136, 137} Da die Energie des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs in wässrigen Lösungen somit von der Stärke des nephelauxetischen Effekts bestimmt wird, ist die Energie der 7F_0 -Bande charakteristisch für das Ligandenfeld am Eu(III), was Rückschlüsse auf die koordinierenden funktionellen Gruppen erlaubt. Dieser Zusammenhang wurde von Choppin *et al.* zur Etablierung von Gleichung 2 verwendet, welche die Verschiebung der 7F_0 -Emissionsbande relativ zur 7F_0 -Bande des Aquoions mit der Anzahl an O-Donoratomen in der ersten Koordinationssphäre des Eu(III) korreliert.¹³⁸

$$CN_L = 0.237 \cdot \Delta\nu + 0.628 \quad 2$$

$$\Delta\nu = \nu([Eu(soln)]) - \nu([Eu(complex)]) \quad \text{in } [cm^{-1}]$$

$$CN_L = \text{number of coordinating donor atoms}$$

Neben der Energie ist auch die Intensität der 7F_0 -Bande abhängig von der Koordinationsumgebung des Eu(III). Befindet sich das Metallion in einer hochsymmetrischen Koordinationsumgebung mit Inversionszentrum ist der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang verboten, was eine sehr geringe Intensität der 7F_0 -Bande zu Folge hat. Der Verlust des Inversionszentrums resultiert dagegen in einer deutlichen Steigerung der Fluoreszenzintensität.

Die Charakterisierung von Eu(III)-Komplexen ist auch anhand der 7F_1 - und 7F_2 -Bande möglich. Bei dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang handelt es sich um einen magnetischen Übergang.

Dieser unterliegt nicht dem Laporte-Verbot, weshalb die 7F_1 -Bande eine hohe Intensität aufweist, die weitestgehend unabhängig von der Symmetrie des Ligandenfelds ist. Im Gegensatz zum ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang ist die Intensität der Emissionsbande des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs stark von der Symmetrie des Ligandenfelds am Eu(III) abhängig. Eine Erniedrigung der Symmetrie, beispielsweise durch Austausch eines Wassermoleküls durch einen Liganden, führt zu einer starken Zunahme der Fluoreszenzintensität der 7F_2 -Bande. Daher gehört der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang zu den sogenannten hypersensitiven Übergängen, die auch für andere Lanthanide (Nd(III), Sm(III), Dy(III), Ho(III), Er(III) oder Tm(III)) beobachtet werden.^{127, 139, 140} Anhand des Intensitätsverhältnisses der ${}^7F_2/{}^7F_1$ -Banden können Informationen über die untersuchten Komplexe erhalten werden. Die 7F_1 -Bande dient dabei als interne Referenz, deren Intensität konstant bleibt, während die hypersensitive 7F_2 -Bande Rückschlüsse auf die Symmetrie zulässt. Das Intensitätsverhältnis ($I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$) im D_{3h} -symmetrischen Aquoion beträgt 2.0. Durch Komplexierung mit beispielsweise *t*Bu-C2-BTBP ändert es sich auf 0.26 für den $[Eu(tBu-C2-BTBP)_2]$ -Komplex.¹¹³ Somit kann das Intensitätsverhältnis der ${}^7F_2/{}^7F_1$ -Banden zur Identifizierung der vorliegenden Eu(III)-Spezies verwendet werden.

Neben der Zunahme der Fluoreszenzintensität der 7F_2 -Bande führen Änderungen des Ligandenfelds am Eu(III) auch zu einer Aufspaltung der 7F_1 - und 7F_2 -Bande in maximal $2J + 1$ Niveaus. Obwohl die einzelnen Übergänge in Lösung bei Raumtemperatur nicht vollständig aufgelöst werden, können die Änderungen der Aufspaltungsmuster der 7F_1 - und 7F_2 -Bande ebenfalls zur Charakterisierung der vorliegenden Komplexe verwendet werden.

Auch die 7F_4 -Bande des Eu(III) kann zur Speziation von Eu(III)-Verbindungen genutzt werden. Ähnlich wie bei der 7F_1 - und 7F_2 -Bande verursachen Änderungen des Ligandenfelds am Eu(III), die durch den Austausch von Wassermolekülen durch Liganden in der ersten Koordinationssphäre des Eu(III) verursacht werden, charakteristische Aufspaltungen und Intensitätsänderungen der Energieniveaus des 7F_4 -Zustands. Maximal ist dabei eine Aufspaltung in neun Niveaus ($2J + 1$, $J = 4$) möglich. Somit resultiert für jede im System vorliegende Eu(III)-Spezies eine 7F_4 -Bande mit einem charakteristischen Aufspaltungsmuster, das vom Ligandenfeld bzw. der Symmetrie des Komplexes abhängt. Auch im Festkörper kann die 7F_4 -Bande zur Bestimmung der Symmetrie der untersuchten Eu(III)-Spezies verwendet werden. Mit Hilfe von polarisationsabhängigen Messungen kann anhand des beobachteten Aufspaltungsmusters durch gruppentheoretische Betrachtungen die Punktgruppe des

vorliegenden Komplexes identifiziert werden.^{141, 142} Hierfür müssen polarisationsabhängige Messungen an Einkristallen durchgeführt werden.¹⁴³

Die Emissionsbanden des Eu(III) und ihre relativen Intensitäten sind für das Aquoion in Abbildung 25 dargestellt.

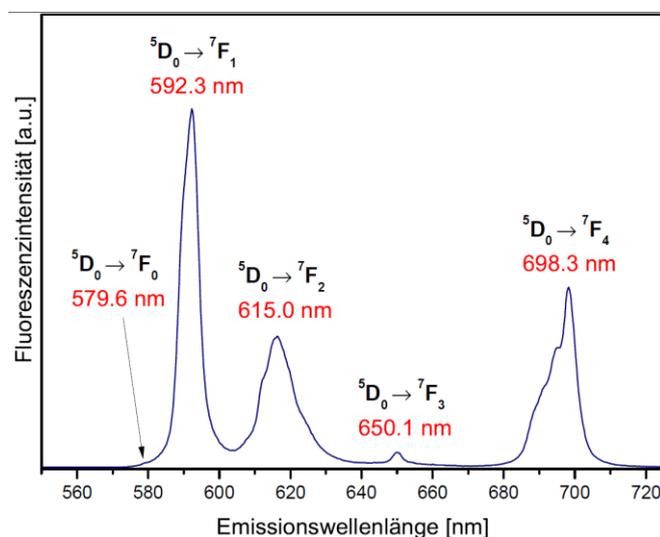


Abbildung 25 Emissionsspektrum der 7F_0 - bis 7F_4 -Banden des Eu(III) in 10 mmol/L $HClO_4$ ($[Eu(III)] = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Reproduziert nach Ref.¹²⁶ mit Genehmigung von Dr. Christian Ruff.

Der Begriff Fluoreszenz bezeichnet laut Definition die spontane Emission von Photonen unter Erhalt des Gesamtspins.¹⁴⁴ Bei den im Falle des Eu(III) ablaufenden Prozessen handelt es sich allerdings um verbotene Prozesse, bei denen Spinumkehr stattfindet, was den Grund für die langen Fluoreszenzlebensdauern darstellt. Laut Definition handelt es sich daher nicht um Fluoreszenz- sondern um Lumineszenzprozesse. In der Literatur wird die Lumineszenz von Eu(III) jedoch als Fluoreszenz bezeichnet,⁹⁰ daher wird diese Konvention im Rahmen dieser Dissertation beibehalten. Dies gilt ebenso für die Lumineszenzprozesse von Cm(III) und Am(III).

2.9 Spektroskopische Eigenschaften des Americium(III)-Ions

Americium steht im Periodensystem der Elemente unterhalb des Europiums, weshalb dreiwertiges Americium und Europium ähnliche elektronische Strukturen aufweisen. Aus der $[Rn]5f^6$ -Grundzustandskonfiguration von Am(III) ergibt sich wie bei Eu(III) ein 7F_0 -Grundzustand. Aufgrund der im Falle des Am(III) deutlich stärkeren Spin-Bahn-Kopplung weisen die Zustände und Übergänge des Am(III) allerdings andere Energien und Übergangswahrscheinlichkeiten auf. So resultiert die intensivste Bande im Absorptionsspektrum des Am(III) aus dem $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ -Übergang. Für das Am(III)-Aquoion

wird diese Bande bei einer Wellenlänge von 503.2 nm (19873 cm^{-1}) beobachtet und weist einen Extinktionskoeffizienten von $387\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf (siehe Abbildung 26), während der entsprechende Übergang des Eu(III)-Aquoions (394 nm, 25380 cm^{-1}) lediglich einen Extinktionskoeffizienten von $2.8\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ besitzt. Diese sehr intensive Absorptionsbande des Am(III) zeigt eine deutliche Verschiebung bei Änderungen des Ligandenfelds von Am(III) und kann daher zur Speziation von Am(III)-Komplexen in Lösung verwendet werden.^{95, 145-148}

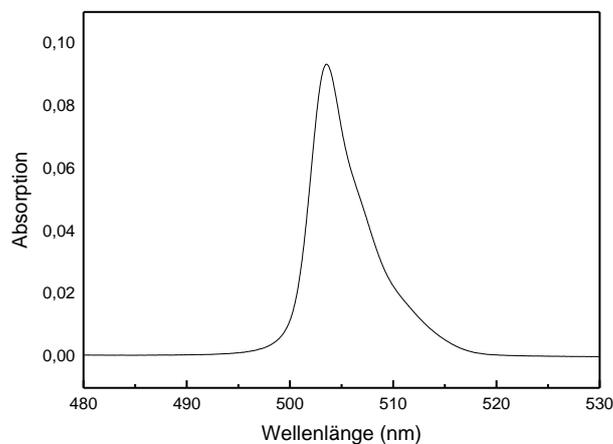


Abbildung 26 Absorptionsspektrum des ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergangs von Am(III) in 0.5 mol/L HNO_3 . $[\text{Am(III)}] = 2.4 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$.

Die Fluoreszenz des Am(III)-Ions kann ebenfalls zur Charakterisierung von Am(III)-Komplexen verwendet werden.^{149, 150} Die Aufspaltung der Niveaus des 7F_J -Grundterms ist im Falle von Am(III) allerdings aufgrund der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung deutlich größer als im Falle von Eu(III). Der 7F_6 -Zustand von Am(III) weist daher mit ca. 12500 cm^{-1} eine deutlich höhere Energie als der 7F_6 -Zustand von Eu(III) (ca. 5000 cm^{-1}) auf.^{123, 129} Daraus folgt eine Überlagerung des angeregten 5D_0 -Zustands durch den 7F_6 -Zustand des Am(III)-Grundterms, so dass keine Fluoreszenz aus dem 5D_0 -Zustand auftritt. Stattdessen werden Übergänge aus dem 5D_1 -Zustand beobachtet.

Wie bei Eu(III) wird zur Anregung des Am(III) der intensive ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang genutzt (siehe Abbildung 27). Nach strahlungsloser Relaxation in den 7D_1 -Zustand erfolgt die Emission in die Niveaus des 7F_J -Grundzustandes.

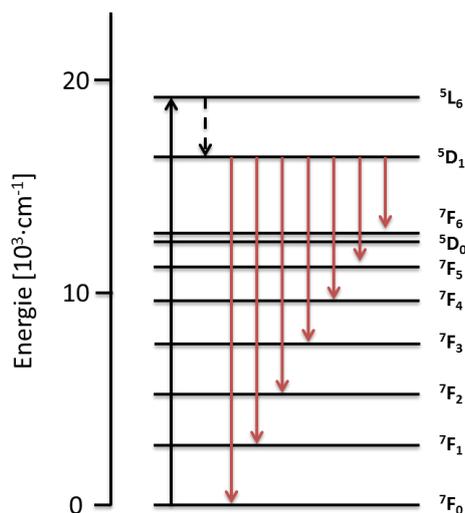


Abbildung 27 Elektronische Übergänge des Fluoreszenzprozesses des Am(III)-Ions. Durchgezogener schwarzer Pfeil kennzeichnet die Anregung, gestrichelte Pfeile bedeuten strahlungslose Relaxation und rote Pfeile Fluoreszenz. Energieniveaus aus Ref¹²³.

Die Energielücke zwischen dem emittierenden Niveau des angeregten Zustands und den Niveaus des Grundzustands ist bei Am(III) deutlich kleiner als bei Cm(III) und Eu(III). Das hat eine Rotverschiebung der Emissionsbanden und wesentlich kürzere Fluoreszenzlebensdauern zur Folge. Das Am(III)-Aquoion hat in wässriger Lösung eine Fluoreszenzlebensdauer von ≤ 40 ns.¹⁴⁹ Diese kurzen Lebensdauern haben experimentelle Einschränkungen zur Folge. Eine effektive Diskriminierung von Raman-Streuung und organischer Fluoreszenz ist nicht möglich. Dadurch wird beispielsweise die Emissionsbande des ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs von der Ramanbande der Streckschwingungen des Wassers überlagert und ist mittels Fluoreszenzspektroskopie nicht zugänglich. Somit sind Speziationsuntersuchungen von Am(III)-Komplexen auf die ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergänge beschränkt. Diese zeigen Emissionsbanden bei 690 nm bzw. 840 nm. Dabei ist vor allem die 7F_1 -Bande auf Grund ihrer höheren Intensität für spektroskopische Untersuchungen sehr gut geeignet. Im Zuge der Komplexbildung von Am(III) zeigt diese Emissionsbande eine bathochrome Verschiebung sowie eine Änderung in der Form und Intensität.

2.10 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (time resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS) ist eine hochsensitive Speziationsmethode, die bereits in der Vergangenheit zur Untersuchung der Koordinationschemie von f-Elementen mit großem Erfolg eingesetzt wurde. Die Nachweisgrenzen liegen dabei bei $[Cm(III)] = 5 \cdot 10^{-13}$ M, $[Eu(III)] = 5 \cdot 10^{-12}$ M.¹⁵¹ Für Speziationsuntersuchungen von Cm(III) werden Konzentrationen von 10^{-9} mol/L- 10^{-7} mol/L verwendet, was bei der Handhabung des Cm(III) einen großen

Vorteil gegenüber weniger sensitiven Methoden wie der herkömmlichen Fluorimetrie darstellt.⁸⁹

Mittels TRLFS können Emissionsspektren, Excitationsspektren und Fluoreszenzlebensdauern aufgenommen werden, um Informationen über die Koordinationsumgebung der vorliegenden Metallionen zu erhalten. Zur Messung von Emissionsspektren wird die Fluoreszenz des untersuchten Metallions in einem festgelegten Wellenlängenbereich aufgezeichnet. Dabei werden die Anregungswellenlänge und die Delayzeit konstant gehalten. Die Messung von Excitationsspektren erfolgt durch die Aufnahme von Emissionsspektren als Funktion der Excitationswellenlänge, wobei die Intensität der Emissionsspektren auf die Energie des zur Excitation verwendeten Laserstrahls normiert werden muss. Aus der ermittelten Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ergibt sich das Excitationsspektrum. Die im Excitationsspektrum beobachteten Übergänge entsprechen denen des UV/Vis-Spektrums, die Excitationsspektroskopie ist jedoch um mehrere Größenordnungen sensitiver. Aus den Emissions- und Excitationsspektren können durch Auswertung von Lage, Form, Aufspaltung und Intensität der beobachteten Banden Rückschlüsse auf die Koordinationsumgebung des untersuchten Metallions gezogen werden.

Zur Messung von Fluoreszenzlebensdauern werden Emissionsspektren in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen der Excitation des untersuchten Metallions und der Detektion des Fluoreszenzsignals gemessen, wobei Anregungswellenlänge und Laserenergie konstant gehalten werden. Anhand der Fluoreszenzintensität als Funktion der Verzögerungszeit wird die Fluoreszenzlebensdauer ermittelt. Die Intensität als Funktion der Zeit folgt für eine Metallionenspezies einem monoexponentiellen Zerfallsgesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-k_{obs}t} = I_0 \cdot e^{-t/\tau}, \tau = \frac{1}{k_{obs}} \quad 3$$

I_0 gibt die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt $t = 0$ an. Die Fluoreszenzlebensdauer (τ) kann direkt aus der beobachteten Zerfallskonstante (k_{obs}) der Fluoreszenzintensität bestimmt werden, da sie als die Reziproke der Zerfallskonstante definiert ist. Die Messung von Fluoreszenzlebensdauern bietet eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der Koordinationsumgebung fluoreszierender Metallionen in wässrigen Systemen, da sie Rückschlüsse auf die Anzahl der koordinierenden Liganden zulässt. Dies basiert auf der Konkurrenz zwischen der Relaxation der angeregten Zustände von Cm(III) und Eu(III) durch

die Emission von Photonen und der strahlungslosen Desaktivierung durch Schwingungsrelaxation.

Der angeregte Zustand von Cm(III) und Eu(III) liegt ca. 17000 cm^{-1} über dem Grundzustand. Aus diesem Zustand ist ein effizienter Energieübertrag über den vierten Oberton der OH-Schwingung bei ca. 13000 cm^{-1} auf Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre möglich. Diese strahlungslose Relaxation führt zu einer Reduktion der Quantenausbeuten von Cm(III)- und Eu(III)-Spezies mit Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre und zu kürzeren Fluoreszenzlebensdauern. Wird Wasser durch die Komplexierung eines Liganden verdrängt, ergibt sich durch die geringere Anzahl an OH-Oszillatoren eine verringerte strahlungslose Relaxation. Daraus folgt ein Anstieg der Fluoreszenzlebensdauer der Komplexspezies im Vergleich zum Aquoion.¹²⁵ Dieser Effekt wurde im Besonderen für Mischungen aus H₂O und D₂O untersucht.^{130, 152} Da der Grundzustand der OD-Schwingung eine um den Faktor $\sqrt{2}$ geringere Energie aufweist als der OH-Schwingungsgrundzustand müsste die Übertragung von Energie aus dem angeregten Zustand von Cm(III) oder Eu(III) über den sechsten Oberton der OD-Schwingung erfolgen, was sehr unwahrscheinlich ist. Da so kein effizienter Energieübertrag möglich ist, werden in D₂O weitaus größere Quantenausbeuten und längere Fluoreszenzlebensdauern von Cm(III) und Eu(III) erhalten ($\tau(\text{Cm(III)})$ in H₂O = 65 μs , $\tau(\text{Cm(III)})$ in D₂O = 1300 μs ; $\tau(\text{Eu(III)})$ in H₂O = 111 μs , $\tau(\text{Eu(III)})$ in D₂O = 1900 μs).¹³¹ Die geschilderten Prozesse sind in Abbildung 28 schematisch dargestellt.

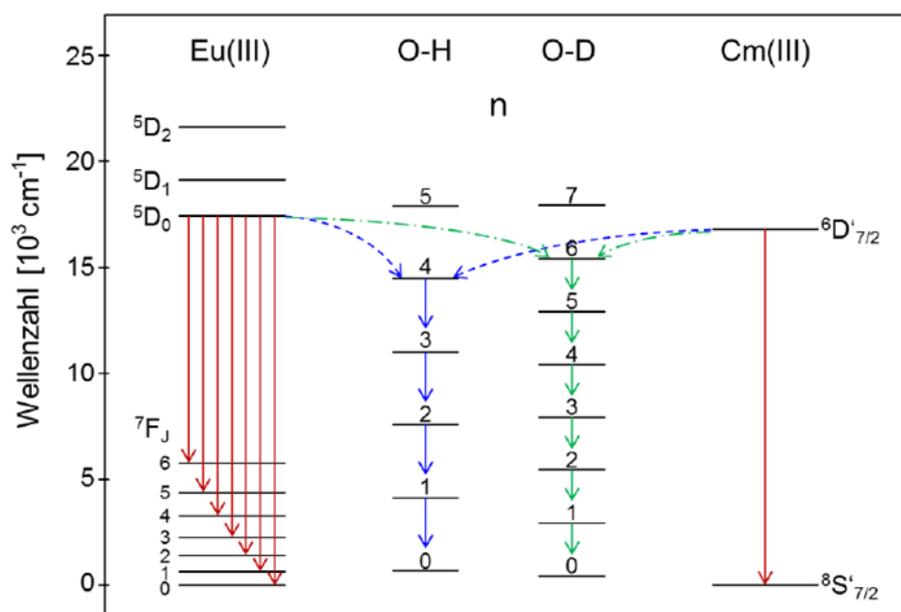


Abbildung 28 Schematische Abbildung der bei der strahlungslosen Relaxation von Cm(III) und Eu(III) involvierten Energieniveaus für die Energieüberträge auf H₂O und D₂O. Reproduziert nach Ref.¹⁵³ mit Genehmigung von Dr. Antje Bremer.

Der Zusammenhang zwischen der Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre des Metallions und der beobachteten Fluoreszenzlebensdauer wird für Cm(III) und Eu(III) durch die Gleichungen 4 und 5 beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass diese für H₂O und D₂O ermittelten Gleichungen auch auf andere Ligandsysteme übertragen werden können. Aus diesem Grund können sie auch zur Berechnung der Anzahl der Wassermoleküle in der Koordinationssphäre einer Cm(III)- bzw. Eu(III)-Komplexspezies verwendet werden und ermöglichen somit die Bestimmung der vorliegenden Koordinationsstöchiometrie.¹²⁵

$$Cm(III): n(H_2O) \pm 0.5 = 0.65 \cdot k_{obs} - 0.88 \quad 4$$

$$Eu(III): n(H_2O) \pm 0.5 = 1.07 \cdot k_{obs} - 0.62 \quad 5$$

Die Gleichungen 4 und 5 können jedoch nur angewandt werden, wenn im untersuchten System die strahlungslose Desaktivierung von Cm(III) bzw. Eu(III) ausschließlich durch den Energietransfer auf OH-Schwingung von Wassermolekülen stattfindet. Es gibt jedoch weitere Prozesse, die die Fluoreszenz von Cm(III)/Eu(III) beeinflussen können. Bei Cm(III)- oder Eu(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit einem π -System, kann der angeregte Triplett-Zustand dieses π -Systems mit den angeregten Zuständen von Cm(III)/Eu(III) wechselwirken, falls der Triplett-Zustand eine vergleichbare Energie aufweist.¹⁵⁴ Wie bei der

strahlungslosen Relaxation durch den Energietransfer auf OH-Schwingungen führt auch diese Wechselwirkung zu einer Verkürzung der beobachteten Fluoreszenzlebensdauer der Cm(III)/Eu(III)-Spezies. So wird für den $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})_3]^{9-}$ -Komplex eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 201.6 \mu\text{s}$ ermittelt, obwohl keine Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) enthalten sind und somit nach Gleichung 4 eine Fluoreszenzlebensdauer von über $1000 \mu\text{s}$ zu erwarten wäre.^{101, 126} Gleichzeitig kann die Interaktion der angeregten Zustände von Cm(III) und Eu(III) mit dem π -System koordinierter Liganden auch zu einer Steigerung der Fluoreszenzintensität führen. Dabei werden Photonen vom π -System des Liganden absorbiert und Energie aus dem angeregten Triplett-Zustand des Liganden in einen angeregten Zustand des koordinierten Metallions übertragen, was in sehr hohen relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren $\text{FI} = \frac{\text{Fluoreszenzintensität(Komplex)}}{\text{Fluoreszenzintensität (Aquoion)}}$ resultiert („antenna effect“).^{126, 154}

2.11 Vibronische Seitenbandenspektroskopie

Die vibronische Seitenbandenspektroskopie wird zur Untersuchung der direkten Umgebung lumineszierender Metallionen eingesetzt.¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ Die dabei beobachteten Emissionsbanden resultieren aus Übergängen in angeregte Schwingungsniveaus des Metallions als Folge von Dipoländerungen des Ligandenfeldes während der Vibration. Die involvierten Energieniveaus und Prozesse sind am Beispiel des Cm(III)-Ions (Anregung bei 396.6 nm) in Abbildung 29 gezeigt.

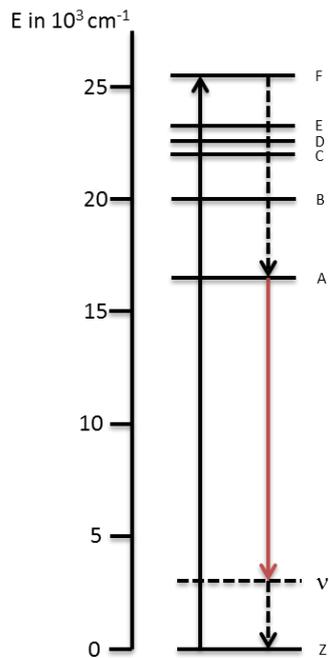


Abbildung 29 Elektronische Übergänge bei der Emission von vibronischen Seitenbanden des Cm(III). Schwarzer Pfeil steht für Absorption, gestrichelte Pfeile für strahlungslose Relaxation und der rote Pfeil für die Emission.

Nach der Absorption der Anregungsenergie, die zur Population des angeregten F-Zustandes führt, erfolgt strahlungslose Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand A. Von hier aus erfolgt die Fluoreszenzemission in einen vibronisch angeregten Zustand des elektronischen Grundzustandes von Cm(III). Darauf folgt strahlungslose Relaxation in den energetischen Grundzustand. Die beobachtete Fluoreszenz ist gegenüber der Hauptemissionsbande (auch zero phonon line, ZPL) um die Energie des angeregten Schwingungszustandes erniedrigt. Daher kann diese Energie aus der Differenz der Energie der ZPL und der beobachteten vibronischen Seitenbande berechnet werden.

$$E(\text{Vibration}) = E(\text{ZPL}) - E(\text{vibronische Seitenbande}) \quad 6$$

3 Experimenteller Teil

3.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Flüssig-Flüssig-Extraktionsversuche wurden, soweit nicht anders angegeben, stets nach dem folgenden allgemeinen Schema durchgeführt:

Wässrige Phasen bestanden aus einer konstanten Konzentration an Komplexbildner (im AmSel-System 20 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$, 1 mmol/L bei $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$, 5 mmol/L bei H_4TPAEN und 80 mmol/L bei PTD) in verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen oder verschiedenen Konzentrationen des Komplexbildners in konstanter Salpetersäurekonzentration. Zudem enthielt jede Probe ca. 1 kBq $^{241}\text{Am(III)}$, $^{154}\text{Eu(III)}$ und falls angegeben $^{244}\text{Cm(III)}$. Zur Untersuchung des Extraktionsverhaltens von Y(III) , La(III) und der gesamten Lanthanidenreihe wurden Extraktionsexperimente mit 6 mg/L Y(III) , La(III) – Lu(III) durchgeführt. Y(III) , La(III) – Lu(III) wurden als Nitratsalze eingewogen. Für Untersuchungen mittels TRLFS wurde 10^{-7} mol/L $^{248}\text{Cm(III)}$ in der wässrigen Phase statt der Mischung aus An(III) und Ln(III) verwendet. Organische Phasen bestanden stets aus 0.2 mol/L TODGA + 5% vol 1-Octanol Kerosin (Exxsol D80 oder TPH).

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden jeweils 500 μl wässrige und organische Phase in einem 2 ml Schraubdeckelgläschen zusammengegeben und für 30 min bei 2500 rpm geschüttelt. Anschließend wurden die Phasen durch Zentrifugation getrennt (2 min bei 6000 rpm) und je 300 μl der wässrigen und organischen Phase in ein γ -Messröhrchen überführt. Zur Präparation der Proben für α -Spektroskopie und ICP-Massenspektrometrie wurden die organischen Phase mit 3 ml 0.5 mol/L Ammoniumglykolat (pH 4) rückextrahiert, die wässrigen Phasen mit 2.7 ml 0.5 mol/L Ammoniumglykolat (pH 4) verdünnt. Die erhaltenen Verdünnungen wurden direkt für die α -Spektroskopie verwendet. Proben für ICP-MS wurden durch Verdünnung von 50 μl 0.5 mol/L Ammoniumglykolat Lösung in 4.95 ml suprapure 2% HNO_3 erhalten.

Untersuchung des $\text{Ln(III)-SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ Niederschlags (Kapitel 4.1.7)

Zur Analyse der Niederschläge, die sich in Gegenwart von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ und hohen Ln(III) -Konzentrationen bilden, wurde durch das Zusammengeben von 70 μl einer 0.4 mol/L $\text{Nd(NO}_3)_3$ -Lösung in Wasser zu 150 μl einer wässrigen 67 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Lösung ein

Niederschlag ausgefällt. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet.

Beladungsexperimente (Kapitel 4.1.8)

Zur Untersuchung von Beladungseffekten wurden je 500 µl einer organische Phase (0.2 mol/L TODGA in Exxsol D 80 + 5% vol. Oktanol) durch Extraktion aus 500 µl 3 mol/L HNO₃ mit je 1 kBq ²⁴¹Am(III), ²⁴⁴Cm(III), ¹⁵⁴Eu(III) sowie inaktivem Eu(III) (2 mmol/L – 66 mmol/L) beladen. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt. 399 µl der beladenen organischen Phase wurden danach mit je 399 µl einer wässrigen Phase (20 mmol/L SO₃-Ph-BTBP in 0.36 mol/L HNO₃) kontaktiert, um die Rückextraktion von Am(III) im Zuge des AmSel-Prozesses zu simulieren. Dabei ergab sich durch die Freisetzung von koextrahierter Salpetersäure eine Salpetersäurekonzentration von 0.5 mol/L in der wässrigen Phase. Die weitere Vorgehensweise entsprach dem allgemeinen Schema, wobei die zur Verdünnung verwendeten Volumina angepasst wurden.

Löslichkeit von Am(III)-SO₃-Ph-BTBP Komplexen und α-Radiolyseuntersuchungen (Kapitel 4.1.7 und 4.1.9)

Die Löslichkeit der Am(III)-SO₃-Ph-BTBP Komplexe wurde durch Rückextraktion einer mit Am(III) beladenen organischen Phase (0.2 mol/L TODGA in Exxsol D 80 + 5% vol. Oktanol) untersucht. Die Beladung erfolgte durch das Kontaktieren von 500 µl einer wässrigen Phase bestehend aus 600 mg/L Am(III) (2.5 mmol/L) in 3.0 mol/L HNO₃ mit 500 µl der organischen Phase. Die Phasen wurden 5 min geschüttelt, zentrifugiert (2 min bei 6000 rpm) und 400 µl der organischen Phase abgenommen. Die beladene organischen Phase wurde anschließend mit 400 µl einer 20 mmol/L SO₃-Ph-BTBP-Lösung in 0.36 mol/L HNO₃ kontaktiert, 5 Minuten geschüttelt und zentrifugiert (2 min bei 6000 rpm). Durch die Freisetzung koextrahierter Salpetersäure ergab sich dabei eine HNO₃-Konzentration von 0.5 mol/L in der wässrigen Phase. Die Am(III)-Konzentrationen von Äquivalenten der wässrigen und organischen Phase wurden durch γ-Spektroskopie bestimmt. Dafür wurde die wässrige Phase um den Faktor 10⁶ und die organische Phase um den Faktor 10⁵ verdünnt. Auf Grund der hohen α-Aktivität in der Probe wurde diese aufbewahrt und über einem Zeitraum von drei Monaten zur Untersuchung der radiolytischen Stabilität des AmSel-Systems gegenüber α-Strahlung verwendet.

Hydrolyse- und Oxidationsstabilität des AmSel-Systems (Kapitel 4.1.9)

Die Stabilität von SO₃-Ph-BTBP gegenüber Hydrolyse und Oxidation durch Salpetersäure wurde mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht. Dabei wurden je 2 ml wässrige (20 mmol/L SO₃-Ph-BTBP in 0.5 mol/L bzw. 2.0 mol/L HNO₃) und organische Phase (0.2 mol/L TODGA in Exxsol D 80 + 5% vol. Oktanol) verwendet. Die Experimente enthielten je ca. 1 kBq/ml ²⁴¹Am(III) und ¹⁵⁴Eu(III). Die Proben wurden über einen Zeitraum von 63 Tagen aufbewahrt und die Verteilungsverhältnisse von ²⁴¹Am(III) und ¹⁵⁴Eu(III) als Funktion der Zeit bestimmt. Vor jeder Messung wurden die Proben 30 min geschüttelt, zentrifugiert und je 100 µl der wässrigen und organischen Phase entnommen. Die Konzentrationen der enthaltenen Elemente wurden mittels γ-Spektroskopie bestimmt.

Die durch Flüssig-Flüssig-Extraktion erhaltenen Daten werden in dieser Arbeit in entsprechenden Diagrammen als Verteilungsverhältnisse D dargestellt. Diese sind definiert als der Quotient der Konzentration eines Metallions M(III) in der organischen und wässrigen Phase:

$$D(M(III)) = \frac{c(M(III))_{org}}{c(M(III))_{wsrg}} \quad 7$$

Aus den Verteilungsverhältnissen zweier Metallionen (A(III),B(III)) kann der Trennfaktor (separation factor, *SF*) für diese berechnet werden. Er ist definiert als Quotient der Verteilungsverhältnisse der untersuchten Metallionen:

$$SF_{A(III)/B(III)} = \frac{D(A(III))}{D(B(III))} \quad 8$$

Außerdem kann ein zu erwartender Trennfaktor aus den Stabilitätskonstanten für die Komplexierung der untersuchten Metallionen berechnet werden. So gilt für die allgemeine Komplexierungsreaktion der Metalle A(III) und B(III) mit dem Extraktionsliganden L:



$$\beta = \frac{c(ML)}{c(M(III)) \cdot c(L)} \quad 10$$

$$SF_{A(III)/B(III)} = \frac{\beta(AL)}{\beta(BL)} = \log(\beta(AL) - \beta(BL)) = e^{\frac{-\Delta\Delta G}{RT}} \quad 11$$

3.2 Flüssig-Fest-Extraktion

Flüssig-Fest-Extraktionsversuche wurden mit einem auf Harz immobilisierten organischen Liganden (TODGA) und einer wässrigen Phase durchgeführt. Die Experimente wurden stets nach folgendem Schema durchgeführt:

Eine definierte Menge von ca. 25 mg des kommerziell erhältlichen Harzes Eichrom, DGA resin (0.38 g/ml TODGA, Partikelgröße 50 – 100 µm) wurde in 500 µl der als wässrige Phase verwendeten HNO₃ (0.15 – 1 mol/L) zur Equilibration für eine Stunde bei 6000 rpm geschüttelt. Die equilibrierte Probe wurde zentrifugiert, um das fein verteilte Harz aus dem Deckel des Probengefäßes zu entfernen. Nach Zentrifugation wurden 500 µl einer SO₃-Ph-BTBP-Lösung in HNO₃ (0.15 – 1 mol/L) mit einer definierten Aktivität an ²⁴¹Am(III) und ²⁴⁴Cm(III) (je 1.4 kBq/ml) zu dem in HNO₃ equilibrierten Harz gegeben und für weitere zwei Stunden geschüttelt. Anschließend wurde erneut zentrifugiert und die wässrige Phase mittels eines Spritzenfilters (2.7 µm Porengröße) vom Harz getrennt. Die verbleibende Aktivität in der wässrigen Phase wurde mittels γ- und α-Spektroskopie (siehe bei Flüssig-Flüssig-Extraktion) bestimmt. Die auf dem Harz gebundene Aktivität wurde aus der Differenz der zugegebenen und der in der wässrigen Phase verbliebenen Aktivität berechnet.

Die so erhaltenen Ergebnisse werden in dieser Arbeit als Verteilungsverhältnisse (K_d) zwischen flüssiger und fester Phase dargestellt. Diese sind für ein Metallion M(III) folgendermaßen definiert:

$$K_d = \frac{\frac{c_{\text{absorbiert}}(M(III))}{m_{\text{Harz}}}}{\frac{c_{\text{gelöst}}(M(III))}{V_{\text{flüssige Phase}}}} \quad 12$$

3.3 Präparation der TRLFS-Proben

Zur Herstellung der Cm(III)-Proben für die TRLFS wurden 4.7 µl einer 2.12·10⁻⁵ mol/L Cm(III)-Lösung in 995 µl des verwendeten Lösungsmediums gegeben, woraus eine

Startkonzentration von 10^{-7} mol/L Cm(III) resultierte. Die Isotopenverteilung der Cm(III)-Stammlösung betrug in Massenprozent: ^{248}Cm 89.7%, ^{246}Cm 9.4%, ^{243}Cm 0.4%, ^{244}Cm 0.3%, ^{245}Cm und ^{247}Cm je 0.1%. Zur Präparation der Eu(III)-Proben wurden 4.7 bzw. 0.47 μl einer 1.07 mmol/L Eu(III) Lösung in 995 bzw. 999 μl des verwendeten Lösungsmediums gegeben, was in einer Startkonzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ bzw. $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L resultierte.

Für einphasige Titrationsexperimente wurden Ligandlösungen mit verschiedenen Konzentrationen (0.1 mol/L – 10^{-6} mol/L) hergestellt und schrittweise zu den M(III)-Lösung gegeben. Dabei wurden die Konzentrationen so gewählt, dass die Änderung des Gesamtvolumens möglichst gering gehalten wurde. Vor der Messung wurden Equilibrationszeiten eingehalten, welche in Vorversuchen bestimmt wurden. Die Messung der Cm(III)/Eu(III)-Fluoreszenz erfolgte in SUPRASIL[®]-Quarzglasküvetten (Hellma Analytics, 10 mm·10 mm).

3.4 Aufbau des TRLF-Spektrometers

Das TRLF-Spektrometer (Abbildung 30) bestand aus einem Nd:YAG-Pumplaser (Continuum Surelite Laser) und einem durchstimmbaren Farbstofflaser (NARROWscan D-R Dye Laser). Der Nd:YAG-Laser arbeitete mit einer Frequenz von 10 Hz bei 355 nm und pumpte den im Farbstofflaser verwendeten Laserfarbstoff Exalite 398 (391-404 nm). Die Anregung des Cm(III)-Ions erfolgte bei einer Wellenlänge von 396.6 nm, die des Eu(III)-Ions bei 394.0 nm. Das Fluoreszenzsignal wurde über ein Quarzfaserkabel in einen Spektrographen (Shamrock 303i) geleitet und mit Hilfe eines Gitters mit 1199 Linien/mm spektral zerlegt. Die Detektion des Signals erfolgte durch eine ICCD-Kamera (iStar Gen III, ANDOR), in die ein digitaler Delaygenerator integriert war. Bei den Messungen von Cm(III) und Eu(III) wurden kurzlebige Fluoreszenz von organischen Liganden, Rayleigh- und Ramanstreuung mithilfe einer Delay-Zeit von 1.0 μs zwischen Anregung und Detektion diskriminiert. Die Aufnahme der vibronischen Seitenbanden von Cm(III) erfolgte durch das sequentielle Aufzeichnen mehrere Fluoreszenzspektren, bei denen die Zentralwellenlänge des Fluoreszenzspektrums sukzessive um 10 nm zu höheren Wellenlängen verschoben wurde. Anschließend wurden die gemessenen Emissionsspektren ohne Normierung zusammengesetzt. Das so erhaltene Gesamtspektrum der Cm(III)-Emission enthielt den gesamten Cm(III)-Seitenbanden relevanten Wellenlängenbereich (630 nm – 820 nm).

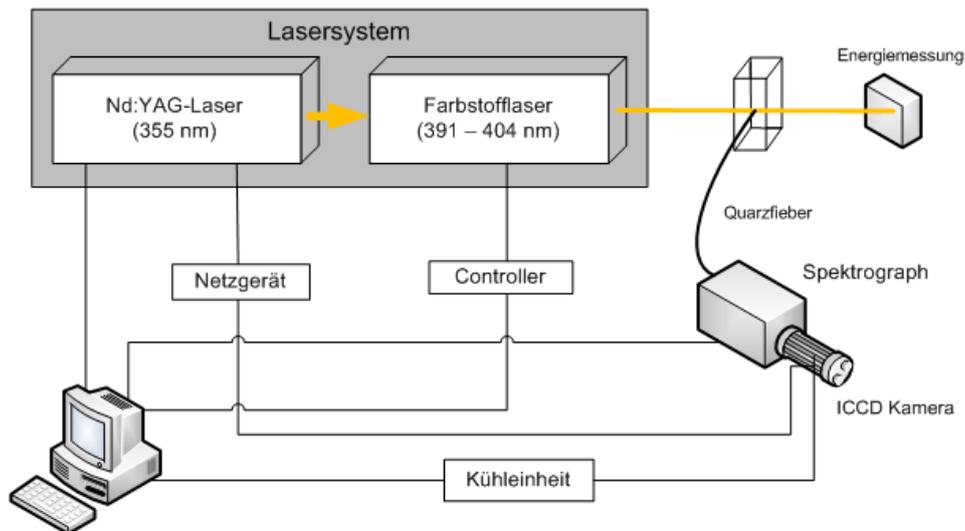


Abbildung 30 Aufbau des TRLFS Spektrometers. Reproduziert nach Ref.¹²⁶ mit Genehmigung von Dr. Christian Ruff.

3.5 pH Messungen

pH-Werte wurden mit einer Glas-Kombinationselektrode der Firma Ross (Orion, pH-Meter: Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit drei Pufferlösungen mit pH = 1.0, 3.0 und 5.0.

3.6 Lumineszenzspektroskopische Messungen (Fluorimetrie)

Neben Fluoreszenzmessungen mittels der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie wurde auch konventionelle Fluorimetrie durchgeführt. Dafür wurde ein Aminco-Bowman 2 Fluorimeter mit einer 150 W Xenonlampe als Lichtquelle verwendet. Auf Grund des kontinuierlichen Spektrums der Lichtquelle kann bei diesem Gerät die Anregungswellenlänge im Bereich von ca. 200 – 800 nm variiert werden. Allerdings kann die Emissionsintensität immer nur bei einer Wellenlänge gemessen werden, weshalb zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren der relevante Bereich gescannt werden muss. Zudem ist das Detektionssystem wesentlich weniger empfindlich als das der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie. Daher sind die Messungen deutlich zeitaufwändiger und liefern eine geringere Auflösung als äquivalente Messungen mittels TRLFS. Der Vorteil dieses Geräts liegt jedoch in der einfachen Variation der Excitationswellenlänge und der Möglichkeit über die Excitationswellenlänge zu scannen.

3.7 UV/Vis Spektroskopie

Die Messung von Absorptionsspektren erfolgte mit einem Agilent Cary 6000i Spektrophotometer.

Für die Präparation der $^{243}\text{Am(III)}$ -Proben wurde eine $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L } ^{243}\text{Am(III)}$ -Stammlösung in 0.5 mol/L HNO_3 hergestellt. Von dieser Lösung wurden $600 \mu\text{l}$ auf ein Gesamtvolumen von 2 ml verdünnt, um eine $^{243}\text{Am(III)}$ -Konzentration von $7.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ in der Quarzglasküvette zu erhalten. Die Konzentration des Am(III) wurde anhand des bekannten Extinktionskoeffizienten für das Am(III)-Aquoion ($387 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) verifiziert.¹⁵⁹

3.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Charakterisierung der in $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Lösungen mit hohen Lanthanidkonzentrationen auftretenden Niederschläge wurde ein PHI 5000 Versa Probe II (ULVAC-PHI Inc.) Röntgenphotoelektronenspektrometer mit einer monochromatischen Al K α (1486.6 eV) Röntgenquelle verwendet. Die durch das Entfernen von Elektronen während der XPS-Messung erzeugte positive Ladung auf der Oberfläche der untersuchten Probe wurde durch einen Strahl niedrig energetischer Elektronen (1.1 eV) ausgeglichen. Überschüssige Elektronen wurden durch einen niederenergetischen Ar $^+$ -Stahl (8 eV) entfernt, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten. Der Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem Analysator betrug 45° . Bei Übersichtsspektren wurde eine Leistung der Röntgenquelle von 33 W und eine Passierenergie von 187.85 eV am Analysator verwendet. Für hochaufgelöste Spektren war die Passierenergie 23.5 eV. Die Energiekalibration des Spektrometers erfolgte anhand der Elementarlinien von Kupfer und Gold (monochromatische Röntgenstrahlung Al K α : Cu 2p $_{3/2}$ bei 932.62 eV und Au 4f $_{7/2}$ bei 83.96 eV).¹⁶⁰ Die Analyse der erhaltenen Daten wurde mittels des ULVAC-PHI Multi Pak Programm (Version 9.6) durchgeführt.

3.9 Pulverdiffraktometrie (XRD)

Für die Pulverdiffraktometrie wurde ein Bruker D8 advanced Diffraktometer mit einer Kupferanode einem energiedispersivem Detektor (SOL-X) verwendet.

3.10 Rasterelektronenmikroskop mit Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Die REM-EDX-Messungen erfolgte mit einem FEI QUANTA 650 FEG Mikroskop mit einem Everhart-Thornley-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 3.43 keV.

3.11 Chemikalien und Materialien

Alle verwendeten Chemikalien wurden aus dem Chemikalienbestand des Instituts für Nukleare Entsorgung entnommen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. SO₃-Ph-BTBP und TODGA wurden nach Literatur^{31, 161} synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Ionenchromatographie charakterisiert. Die Analytik bestätigte die hohe Reinheit des verwendeten SO₃-Ph-BTBPs. SO₃-Ph-BTPhen, PTD, TEDGA und wurden nach Literaturvorschriften^{31, 64, 162} hergestellt und von Kooperationspartnern im Rahmen des EU-Projekts SACSESS bereitgestellt.

Bei dem zur Verdünnung der Proben verwendeten Wasser handelt es sich um MilliQ-Wasser (Millipore, Billerica; USA; 18.2 MΩcm). Salpetersäure und Perchlorsäure wurden in Uvasol-Qualität eingesetzt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Komplexierung von An(III) und Ln(III) mit SO₃-Ph-BTBP

Erste grundlegende Untersuchungen zu SO₃-Ph-BTBP als Am(III)-selektives Komplexierungsmittel im AmSel-Prozess zur Abtrennung von Am(III) aus PUREX-Raffinaten wurden im Rahmen der Masterarbeit¹⁶³ durchgeführt. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion im SO₃-Ph-BTBP/TODGA-System wurden hohe Trennfaktoren zwischen Am(III) und Eu(III) ($SF_{Eu(III)/Am(III)} = 50 - 1200$) sowie ein Trennfaktor von $SF_{Cm(III)/Am(III)} = 2 - 3.2$ zwischen Cm(III) und Am(III) in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration erhalten. Diese Trennfaktoren zeigen die sehr hohe Selektivität von SO₃-Ph-BTBP für die Komplexierung der An(III) gegenüber den Ln(III) und einen für die Entwicklung eines Am(III)-selektiven Prozesses ausreichend großen Am(III)/Cm(III)-Trennfaktor. Zudem wurden Flüssig-Flüssig-Extraktionsversuche bei verschiedenen SO₃-Ph-BTBP-Konzentrationen durchgeführt, um mittels Steigungsanalyse die in der wässrigen Phase gebildeten SO₃-Ph-BTBP-Komplexe zu identifizieren. Dabei wurde eine Steigung von -1.3 erhalten, was auf die Bildung von 1:1-Komplexen in der wässrigen Phase hinweist¹⁶³. Bei lipophilen BTBP-Liganden wurde jedoch die Bildung von 1:2-Komplexen bei der Extraktion nachgewiesen.^{115, 117} Daher wurden die von Cm(III) und Eu(III) mit SO₃-Ph-BTBP gebildeten Komplexe mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) identifiziert und charakterisiert.¹⁶⁴

Erste TRLFS-Untersuchungen wurden in 10⁻³ mol/L HClO₄ durchgeführt. Die dabei gemessenen Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration sind exemplarisch in Abbildung 31 gezeigt.

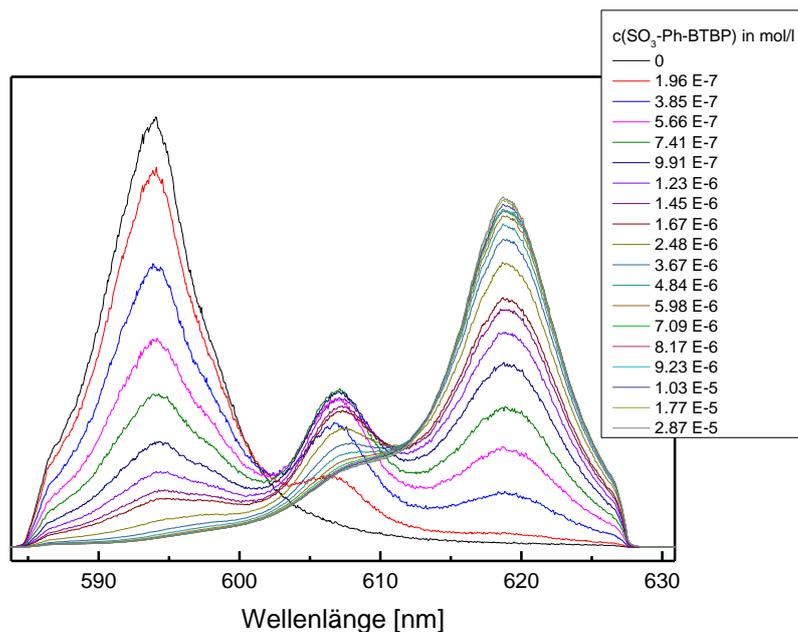


Abbildung 31 Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentration in 10^{-3} mol/L HClO_4 .¹⁶³ Reproduziert nach Ref.¹⁶⁴ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

In Abwesenheit von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ zeigt das Cm(III)-Emissionsspektrum die Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions bei 593.8 nm.¹²⁴ Mit steigender $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentration werden zwei weitere Emissionsbanden bei 607.1 nm bzw. 619.0 nm beobachtet. Diese wurden anhand von Steigungsanalysen dem $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})]^-$ - und dem $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplex zugeordnet. Die Spektren dieser Komplexe sind in Abbildung 32 links dargestellt.

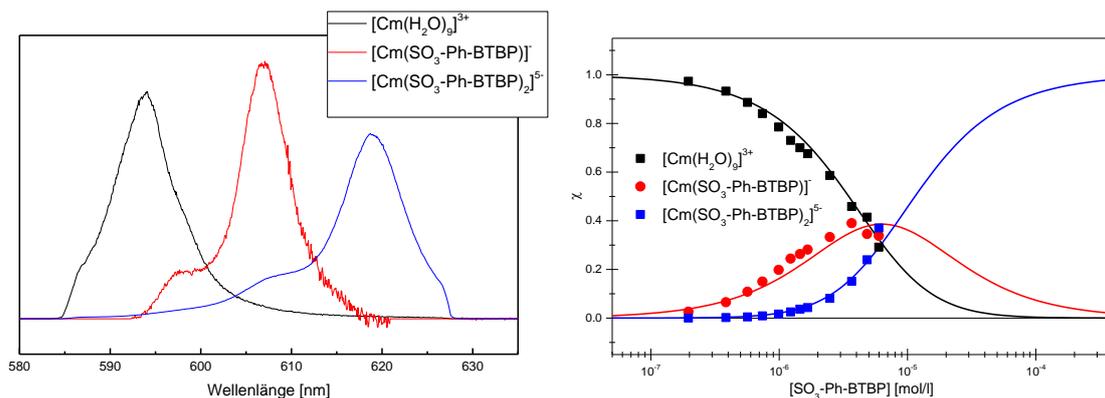


Abbildung 32 links: Spektren des Cm(III)-Aquoions und der $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_n]^{(4n-3)-}$ -Komplexe ($n = 1, 2$).¹⁶³ **Rechts:** Speziesverteilung von Cm(III) als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentration in 10^{-3} mol/L HClO_4 . Punkte stellen gemessene Daten dar, Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta_1 = 5.3$ und $\log\beta_2 = 10.4$.¹⁶³ Reproduziert nach Ref.¹⁶⁴ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Anhand dieser Spektren und der relativen Fluoreszenzintensitätsfaktoren der Cm(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Komplexe wurden die Anteile der verschiedenen Cm(III)-Spezies im System als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentration berechnet (Abbildung 32 rechts). Die erhaltene

Speziation zeigt bei niedrigen $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentrationen bis 10^{-6} mol/L die hauptsächliche Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})]$ -Komplexes. Bei $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentrationen größer 10^{-5} mol/L dominiert der $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplex.

Die Bildung des 1:1- und des 1:2-Komplexes (M(III) : $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$) wurde für Cm(III) und Eu(III) nachgewiesen und die konditionalen Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe aus der Speziation berechnet (Tabelle 1). Die dabei erhaltenen Werte für β_2 der Cm(III)- und Eu(III)-1:2-Komplexe weisen einen Unterschied von zwei Größenordnungen auf. Der daraus nach Gleichung 11 berechnete Trennfaktor $SF_{\text{Eu(III)/Cm(III)}} \approx 100$ ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnissen der Flüssig-Flüssig-Extraktion.^{79, 163, 164}

Komplexierungsstudien von Cm(III) und Eu(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ unter extraktionsrelevanten Bedingungen (0.5 mol/L Salpetersäure) liefern konditionale Stabilitätskonstanten für die Bildung der 1:2-Komplexe, welche um drei Größenordnungen geringer sind, als die in 10^{-3} mol/L HClO_4 erhaltenen Werte (Tabelle 1). Da sich die beiden untersuchten Bedingungen (10^{-3} mol/L HClO_4 und 0.5 mol/L HNO_3) in Bezug auf die Protonenkonzentration, die Konzentration des koordinierenden Nitratanions und die Ionenstärke unterscheiden, wurde der Einfluss dieser Effekte getrennt untersucht. Dafür wurden die konditionalen Stabilitätskonstanten der Cm- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Komplexe in verschiedenen Medien bestimmt. 0.5 mol/L NaClO_4 in 10^{-3} mol/L HClO_4 wurde verwendet, um den Effekt der Ionenstärke zu untersuchen. In 0.5 mol/L NaNO_3 in 10^{-3} mol/L HClO_4 wurde der Effekt des Nitrat-Anions und in 0.5 mol/L HClO_4 der Effekt der Protonenkonzentration quantifiziert. Dabei zeigte die Protonenkonzentration den größten Einfluss auf die konditionale Stabilitätskonstante des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes. Dies wird durch den pK_s -Wert des $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ von 2.2 ± 0.2 erklärt, aufgrund dessen $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in 0.5 molaren Säuren zu ca. 99% protoniert vorliegt.

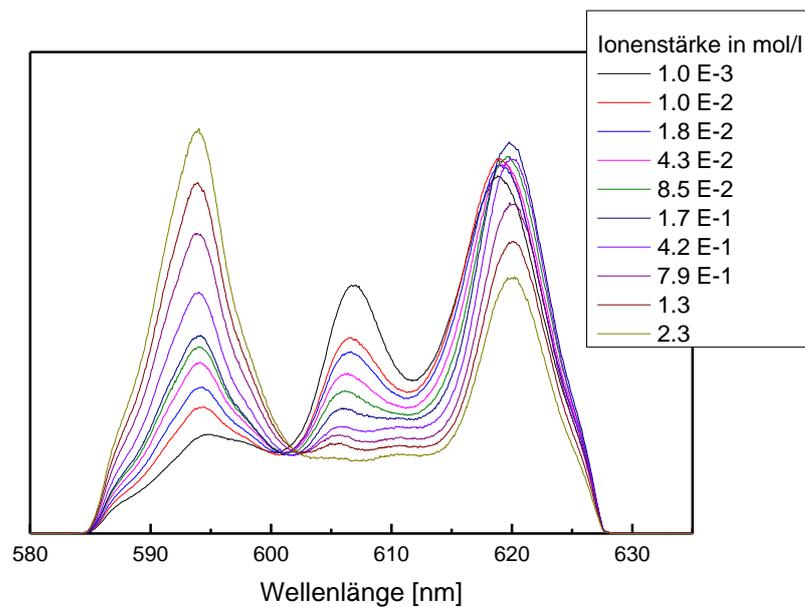
Tabelle 1 Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe mit SO₃-Ph-BTBP in verschiedenen Medien.¹⁶³ Reproduziert nach Ref.¹⁶⁴ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

M(III)	Medium	logβ₁	logK₂	logβ₂
Cm	10 ⁻³ mol/L HClO ₄	5.3 ± 0.2	5.1 ± 0.2	10.4 ± 0.3
Cm	0.5 mol/L HNO ₃	-	-	7.3 ± 0.2
Cm	0.5 mol/L NaClO ₄ in 10 ⁻³ mol/L HClO ₄	-	-	9.7 ± 0.2
Cm	0.5 mol/L NaNO ₃ in 10 ⁻³ mol/L HClO ₄	-	-	9.4 ± 0.2
Cm	0.5 mol/L HClO ₄	-	-	8.5 ± 0.3
Eu	10 ⁻³ mol/L HClO ₄	4.9 ± 0.2	3.5 ± 0.2	8.4 ± 0.3
Eu	0.5 mol/L HNO ₃	1.8 ± 0.3	3.6 ± 0.3	5.4 ± 0.5

Neben dem Einfluss auf die konditionalen Stabilitätskonstanten zeigt die Konzentration des Hintergrundelektrolyten auch einen Einfluss auf die beobachtete Speziation. Für Cm(III) wurde bei einer Ionenstärke von 0.5 mol/L ausschließlich die Bildung des 1:2-Komplexes beobachtet, während in 10⁻³ mol/L HClO₄ der 1:1- und der 1:2-Komplex auftraten. Dieser Effekt soll im Rahmen der Dissertation weiter untersucht werden. Zudem sollen thermodynamische Daten zur Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit SO₃-Ph-BTBP erhoben und die Struktur der gebildeten Komplexe charakterisiert werden. Außerdem sollen die Speziationsuntersuchungen auf die Komplexbildung von Am(III) mit SO₃-Ph-BTBP ausgeweitet, sowie der Einfluss von Temperatur, Radiolyse und Metallionenkonzentration auf die Extraktion von Am(III), Cm(III) und den stabilen Ln(III) im AmSel-Extraktionssystem untersucht werden.

4.1.1 Ionenstärkeeinfluss auf die Bildung der Cm(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexe

Es konnte bereits gezeigt werden, dass das verwendete Medium einen starken Einfluss auf die Speziation und die konditionalen Stabilitätskonstanten der Komplexbildung von Cm(III) mit SO₃-Ph-BTBP hat.¹⁶³ So wird in 0.5 mol/L Mineralsäuren oder Salzlösungen die Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)]⁻-Komplexes unterdrückt. Dies wurde auf den Einfluss der steigenden Ionenstärke zurückgeführt, die den höher geladenen [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplex gegenüber dem weniger geladenen [Cm(SO₃-Ph-BTBP)]⁻-Komplex stabilisiert. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde die Komplexbildung von Cm(III) mit SO₃-Ph-BTBP in Abhängigkeit der Ionenstärke untersucht. Dazu wurden Cm(III)-Proben mit verschiedenen SO₃-Ph-BTBP-Konzentrationen in 10⁻³ mol/L HClO₄ präpariert und die Ionenstärke durch Zugabe von NaClO₄ schrittweise erhöht.¹⁶⁴ Die dabei erhaltenen Cm(III)-Emissionsspektren sind in Abbildung 33 gezeigt.



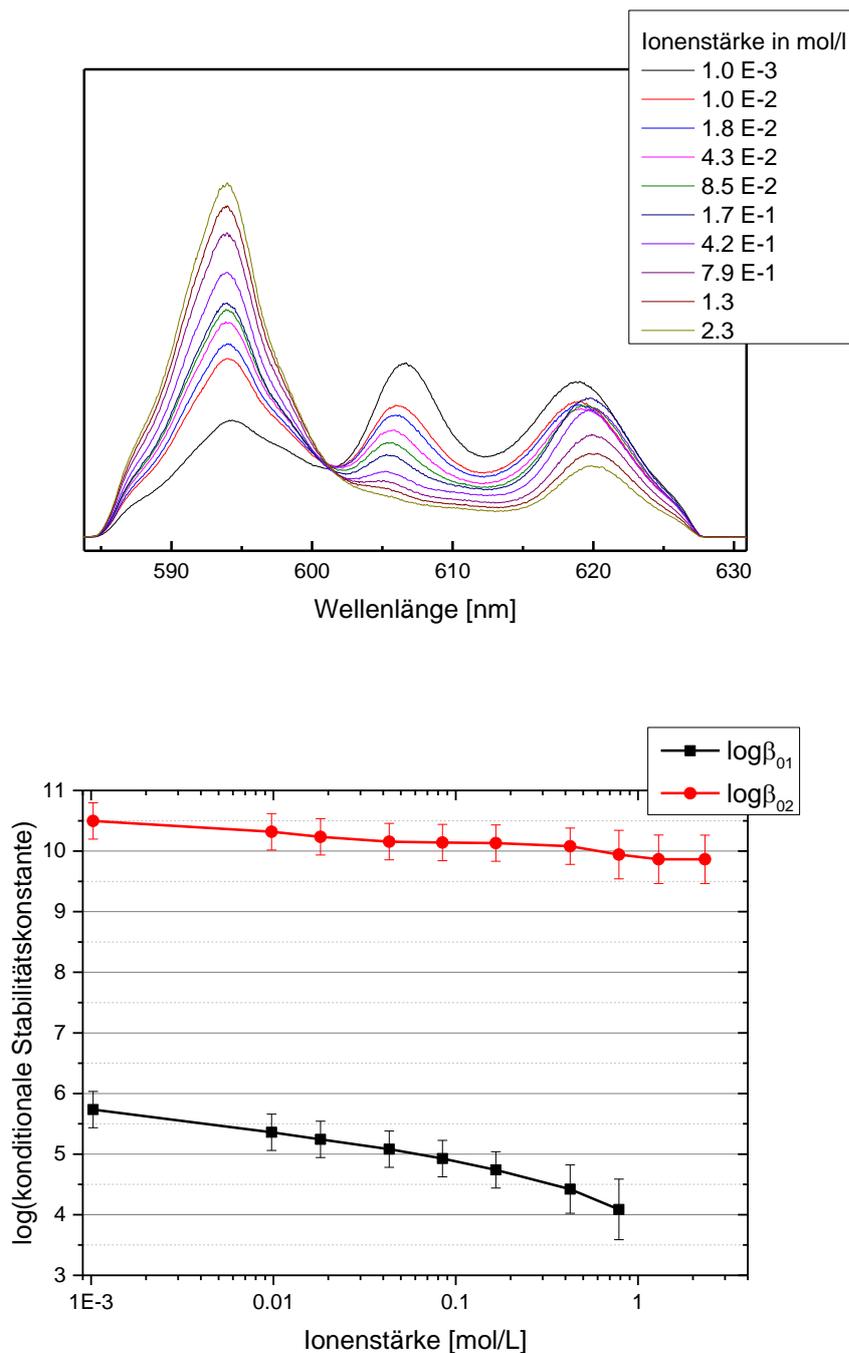


Abbildung 33 Oben, Mitte: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit SO₃-Ph-BTBP bei steigender Ionenstärke. [Cm(III)] = 10⁻⁷ mol/L, **Oben:** [SO₃-Ph-BTBP] = 1.19·10⁻⁶ mol/L, **Mitte:** [SO₃-Ph-BTBP] = 7.64·10⁻⁷ mol/L. **Unten:** Konditionale Stabilitätskonstanten für die Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)]⁻- und des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplexes als Funktion der Ionenstärke. Reproduziert nach Ref.¹⁶⁴ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Mit steigender Ionenstärke nimmt die Intensität der Emissionsbande des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)]⁻-Komplexes bei 607 nm ab. Daraus folgt eine Abnahme der Konzentration des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)]⁻-Komplexes mit steigender Ionenstärke und eine Abnahme der konditionalen Stabilitätskonstante für dessen Bildung um 1.5 Größenordnungen (Abbildung 33, unten). Dieses Ergebnis bestätigt die Hypothese, wonach der weniger geladene [Cm(SO₃-

Ph-BTBP)]⁻-Komplex durch einen Anstieg der Ionenstärke destabilisiert wird. Die Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplexes ist hingegen durch mehrere Effekte beeinflusst. So nimmt der Anteil des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplexes mit steigender Ionenstärke zunächst zu, um nach einem Maximum bei 0.17 mol/L NaClO₄ wieder abzunehmen. Der Anstieg spricht dabei für eine zunehmende Stabilisierung des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplexes gegenüber dem [Cm(SO₃-Ph-BTBP)]⁻-Komplex mit steigender Ionenstärke. Allerdings nimmt die beobachtete konditionale Stabilitätskonstante des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplexes kontinuierlich mit steigender Ionenstärke um insgesamt 0.8 Größenordnungen im untersuchten Konzentrationsbereich ab (Abbildung 33, unten). Dies wird durch den gleichzeitig zunehmenden Anteil des Cm(III)-Aquoions verursacht und ist durch den Einfluss der Ionenstärke auf die Aktivität von SO₃-Ph-BTBP zu erklären, die mit steigender Ionenstärke abnimmt.¹⁶⁴

4.1.2 Struktur des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplexes

Die Struktur der 1:2-Komplexe der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden mit BTBP-Liganden wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Für das Metallion wurden Koordinationszahlen von 8 bis 10 ermittelt, wobei sich die experimentellen Ergebnisse in Abhängigkeit des verwendeten BTBP-Derivats, des Lösungsmittels und der angewandten analytischen Methoden unterscheiden.^{112, 113, 115, 117, 165} Gründe hierfür sind die unterschiedlich starke Koordination von An(III) und Ln(III) durch Nitrat in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels, der unterschiedliche Wassergehalt der Proben, Unterschiede zwischen der Struktur der BTBP-Komplexe im Festkörper und in Lösung, sowie die Genauigkeit der angewandten Methoden.

Die Struktur des wasserlöslichen [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplexes wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals mithilfe spektroskopischer und in Kooperation mit der Theoriarbeitsgruppe des INE mit quantenchemischen Methoden untersucht.¹⁶⁶ Denkbar sind drei Strukturen des Cm(III)-SO₃-Ph-BTBP-1:2-Komplexes [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂(H₂O)_n]⁵⁻ (n = 0,1,2) mit den Koordinationszahlen 8 bis 10, die auf DFT/BH-LYP¹⁶⁷-Niveau mit Hilfe des TURBOMOLE Softwarepakets¹⁶⁸ untersucht wurden.¹⁶⁶ Zur Beschreibung des Cm(III)-Ions wurde ein effektives Kernpotential (ECP60MWB¹⁶⁹) mit zugehörigen Basissätzen auf triple zeta-Niveau verwendet. Alle weiteren Atome wurden durch def-TZVP-Basissätze beschrieben. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 34 dargestellt.

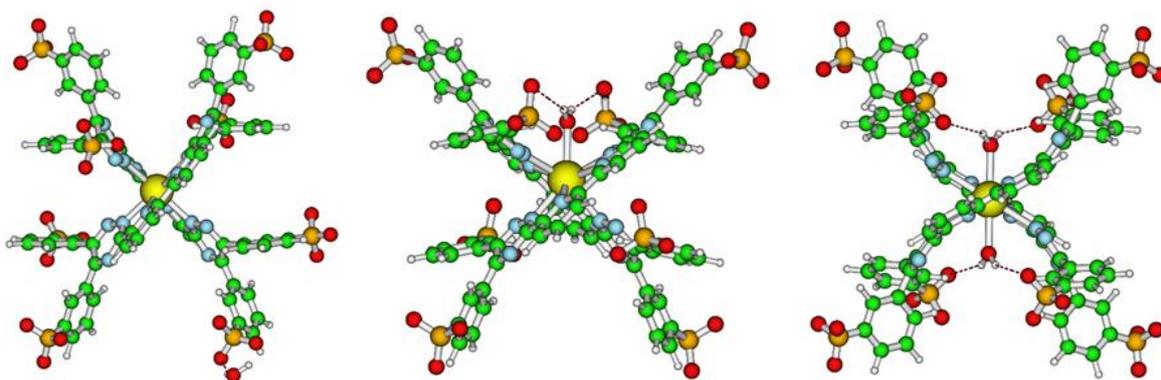
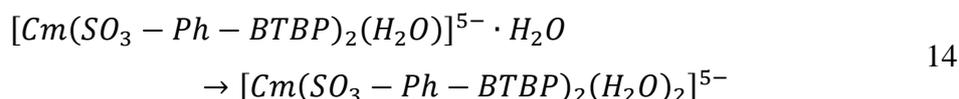


Abbildung 34 Optimierte Strukturen des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -**(links)**, $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ -**(mitte)**, $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{5-}$ -**(rechts)** Komplexes. Farbgebung: Curium gelb, Kohlenstoff grün, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Schwefel orange und Wasserstoff weiß. Reproduziert nach Ref.¹⁶⁶ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Die Strukturen der 8-fach bis 10-fach koordinierten Spezies $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{5-}$ ($n = 0,1,2$) bilden Minima auf der Potentialhyperfläche. Um eine quantitative Aussage über die Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) zu erhalten, wurde die freie Reaktionsenthalpie (ΔG) für die schrittweise Koordination von Wasser in der ersten Koordinationssphäre des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes gemäß folgender Reaktionen berechnet:



Dazu wurde die Differenz der Bindungsenergien (ΔE) für die schrittweise Koordination von Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) auf RIMP2/def-TZVP-Niveau¹⁷⁰ berechnet. Um die freien Reaktionsenthalpien zu erhalten, wurden thermodynamische Korrekturen zur Berücksichtigung der Nullpunktsenergie (ΔE_{ZP}) und weiterer Schwingungsenergien in der harmonischen Näherung ($\Delta E_{\text{vib}} = \Delta E_{\text{ZP}} + \Delta H^0 - T\Delta S^0$) sowie der Solvatationsenergie (ΔE_{solv}) durchgeführt.

Die Berechnung der Solvatationsenergie erfolgte durch das Kontinuumsmodell COSMO¹⁷¹. Dabei sollte eine erste Hydratationshülle aus Wassermolekülen explizit beschrieben werden, während die weiter entfernten Solvensmoleküle durch ein Kontinuum beschrieben werden. Dies ist nötig da das Kontinuumsmodell die Bildung von Wasserstoffbrücken insbesondere zu

anionischen Verbindungen wie dem $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplex nur unzureichend beschreibt. Auf Grund der Größe des Systems konnte allerdings keine erste Hydratationshülle berücksichtigt werden. Dies kann zu Fehlern bei der Berechnung der Solvatationsenergie des untersuchten Systems führen. Die Berechnung von ΔG ergibt sich damit nach $\Delta G = \Delta E + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{solv}}$. Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Energien sowohl mit (ΔG) als auch ohne Berücksichtigung ($\Delta E + \Delta E_{\text{vib}}$) der thermodynamischen und Solvenskorrekturen.

Tabelle 2 Für die Reaktionen nach Gleichung 13 und 14 berechnete Energien. Daten Publiziert in Ref.¹⁶⁶.

	Gleichung 13 [kJ/mol]	Gleichung 14 [kJ/mol]
ΔE	-48.5	-7.4
$\Delta E + \Delta E_{\text{vib}}$	-35.9	15.7
ΔG	-57.4	-14.7

Für die Koordination eines Wassermoleküls in dem $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplex sind alle berechneten Energien deutlich negativ. Dies zeigt, dass die Bildung des 9-fach koordinierten Komplexes $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ gegenüber dem 8-fach koordinierten $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplex energetisch begünstigt ist. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit Literaturangaben überein, nach denen Cm(III) in wässrigen Lösungen eine 9-fach Koordination bevorzugt.^{89, 124} Für die Koordination eines weiteren Wassermoleküls zum 10-fach koordinierten $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{5-}$ -Komplex sind die berechneten Werte der Bindungsenergie und der freien Reaktionsenthalpie negativ, während der Wert für die Bindungsenergie mit Nullpunkts- und vibronischer Korrektur ohne Nutzung von COSMO einen positiven Wert zeigt. Die berechneten Werte sind außerdem deutlich kleiner als bei der Koordination eines Wassermoleküls, weshalb über die mögliche Koordination eines zweiten Wassermoleküls in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) keine definitive Aussage getroffen werden kann. Die hier durchgeführte theoretische Studie bestätigt jedoch definitiv die Koordination mindestens eines Wassermoleküls in dem $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{5-}$ -Komplex ($n = 0,1,2$).¹⁶⁶

Diese Voraussage wurde experimentell durch Untersuchung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{5-}$ -Komplexes in H_2O - und D_2O -Lösungen überprüft. Dafür wurden die Fluoreszenzlebensdauern des Komplexes in beiden Medien bestimmt. Allerdings kann die Fluoreszenzlebensdauer des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{5-}$ -Komplexes nicht anhand der Kimura-Gleichung¹⁵² mit der Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre

von Cm(III) korreliert werden, da es sich bei SO₃-Ph-BTBP um einen sogenannten „quencheden“ Liganden handelt. Das bedeutet, dass durch Wechselwirkung der angeregten Zustände von Cm(III) mit dem angeregten Triplettzustand des π-Systems von SO₃-Ph-BTBP strahlungslose Relaxation auftritt. Dies führt zu kürzeren Fluoreszenzlebensdauern als nach der Kimura-Gleichung zu erwarten wären. Hinweise auf eine Koordination von H₂O bzw. D₂O in der ersten Koordinationssphäre des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂(H₂O)_n]⁵⁻-Komplexes können dennoch aufgrund der stark unterschiedlichen Quencheffekte von H₂O und D₂O auf die Fluoreszenz von Cm(III) erhalten werden. So wird ein deutlicher Unterschied in der Fluoreszenzlebensdauer des Cm(III)-1:2-Komplexes erwartet, wenn sich ein oder mehrere H₂O- bzw. D₂O-Moleküle in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) befinden. Die Fluoreszenzintensität als Funktion der Delayzeit und die daraus berechneten Fluoreszenzlebensdauern des Cm(III)-1:2-Komplexes in H₂O und D₂O sind in Abbildung 35 gezeigt.

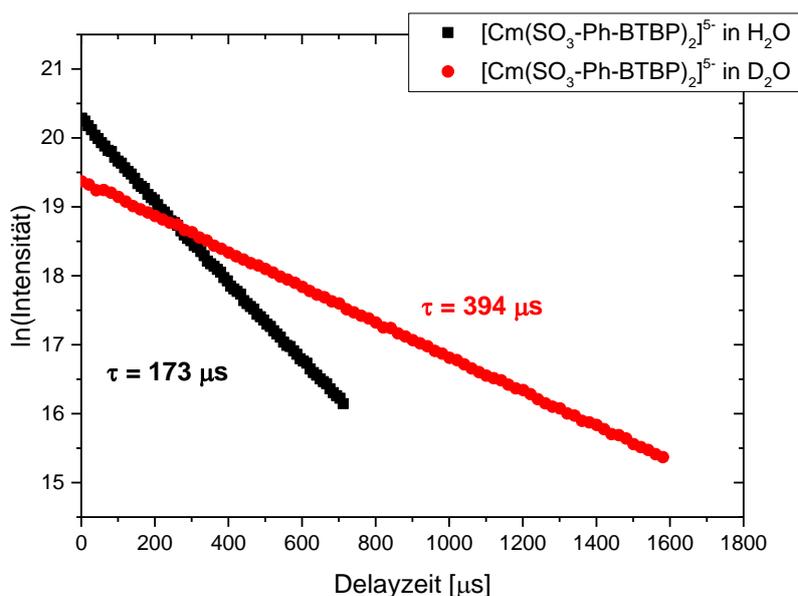


Abbildung 35 Logarithmische Auftragung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Delayzeit und Fluoreszenzlebensdauern τ für den [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplex in H₂O und D₂O. Reproduziert nach Ref.¹⁶⁶ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Die Fluoreszenzlebensdauer des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂(D₂O)_n]⁵⁻-Komplexes ist mit 394 μ s deutlich länger als die Fluoreszenzlebensdauer des Cm(III)-1:2-Komplexes in H₂O (173 μ s). Dieser Unterschied der Fluoreszenzlebensdauern in den verschiedenen verwendeten Medien wird durch die im Vergleich zu D₂O stark ausgeprägten vibronischen Quencheffekte von H₂O in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) verursacht und belegt somit eindeutig die

Anwesenheit von H₂O- bzw. D₂O-Molekülen in dem [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂(H₂O)_n]⁵⁻-Komplex.¹⁶⁶

Neben der Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern wurde die vibronische Seitenbandenspektroskopie zur Untersuchung der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) im [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂(H₂O)_n]⁵⁻-Komplex verwendet. Dabei wurden die Emissionsspektren der Seitenbandenregion von Cm(III) in H₂O und D₂O aufgenommen. Aus den beobachteten Seitenbanden wurde die Energie der involvierten Schwingungszustände bestimmt und mit Hilfe von mittels DFT/BP86 berechneten Vibrationsspektren (Abbildung 38) zugeordnet. Die in H₂O beobachteten vibronischen Seitenbanden sind in Abbildung 36 dargestellt.

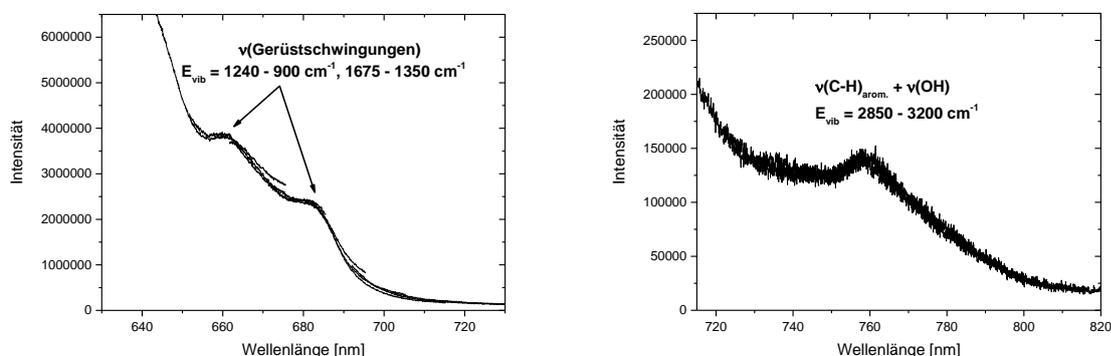


Abbildung 36 Cm(III)-Emissionsspektren der vibronischen Seitenbanden des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂(H₂O)_n]⁵⁻-Komplexes in 10⁻³ mol/L HClO₄. [Cm(III)] = 10⁻⁷ mol/L, [SO₃-Ph-BTBP] = 2.99·10⁻⁴ mol/L. Reproduziert nach Ref.¹⁶⁶ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Die Cm(III)-Emissionsspektren zeigen im Bereich von 640 nm bis 820 nm drei breite Emissionsbanden auf einer abfallenden Basislinie. Ursache dieser Basislinie ist die Hauptemissionsbande des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂(H₂O)_n]⁵⁻-Komplexes bei 618.5 nm, die aufgrund ihrer Intensität in Form einer abfallenden Basislinie bis zu 800 nm beobachtet wird. Die Banden bei 660 nm und 685 nm entsprechen Schwingungsenergien von 1240 – 800 cm⁻¹ bzw. 1675 – 1350 cm⁻¹ und können anhand der berechneten Vibrationsspektren Gerüstschwingungen des Komplexes zugeordnet werden. Die dritte beobachtete Emissionsbande bei 760 nm entspricht einer Schwingungsenergie von 2850 – 3200 cm⁻¹. Nach Abbildung 38 kann diese Schwingungsenergie sowohl Gerüstschwingungen des Komplexes als auch Schwingungen von Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) zugeordnet werden. Um eine Differenzierung dieser Schwingungen zu ermöglichen, wurden die vibronischen Seitenbanden des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂(H₂O)_n]⁵⁻-Komplexes in D₂O untersucht, da in diesem Fall die Schwingungsenergien von D₂O nicht von

Gerüstschwingungen des Komplexes überlagert werden. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 37 gezeigt.

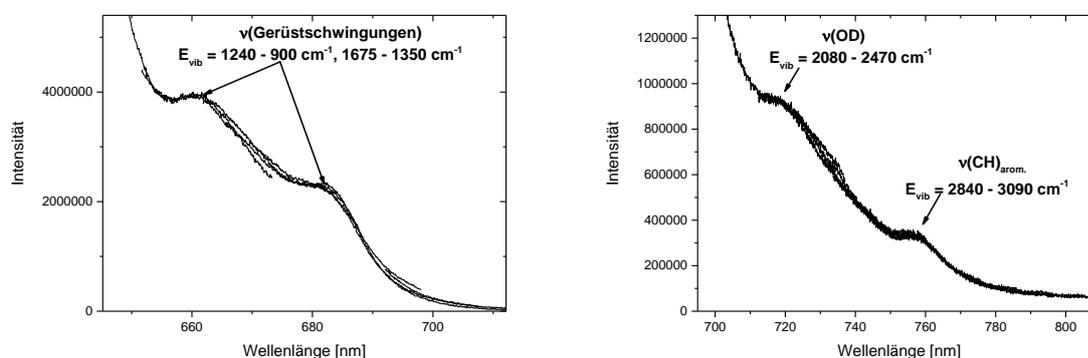


Abbildung 37 Cm(III)-Emissionsspektren der vibronischen Seitenbanden des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{D}_2\text{O})_n]^{5-}$ -Komplexes in 10^{-3} mol/L DClO_4 in D_2O . $[\text{Cm}(\text{III})] = 10^{-7}$ mol/L, $[\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}] = 5.75 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Reproduziert nach Ref.¹⁶⁶ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Die Emissionsspektren des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes in D_2O zeigen vier Emissionsbanden in der für vibronische Seitenbanden relevanten Region. Wie in H_2O können die Banden bei 660 nm, 685 nm und 760 nm Gerüstschwingungen des Komplexes zugeordnet werden. Die ausschließlich in D_2O beobachtete Emissionsbande bei 720 nm entspricht einer Schwingungsenergie von $2080 - 2470 \text{ cm}^{-1}$ und resultiert aus der D_2O -Streckschwingung (Abbildung 38). Dies bestätigt die Koordination von D_2O in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) und steht in sehr guter Übereinstimmung mit den beobachteten Fluoreszenzlebensdauern und den quantenchemischen Berechnungen.¹⁶⁶

Anhand der quantenchemischen und spektroskopischen Ergebnissen konnte somit die Koordination von Wasser in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) im $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplex eindeutig belegt werden. Die Anzahl der Wassermoleküle konnte allerdings nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Da jedoch Cm(III) in Lösungen eine 9-fache Koordination bevorzugt, ist die Koordination eines Wassermoleküls deutlich wahrscheinlicher.

Auf Grund der stark unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften von wässrigen und organischen Lösungsmitteln sind die hier erhaltenen Ergebnisse nicht direkt auf lipophile Systeme übertragbar. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die 9-fach-Koordination von Cm(III) in BTBP-Komplexen nicht durch sterische Ansprüche der BTBP-Liganden behindert wird und somit auch in lipophilen Systemen bevorzugt wird.

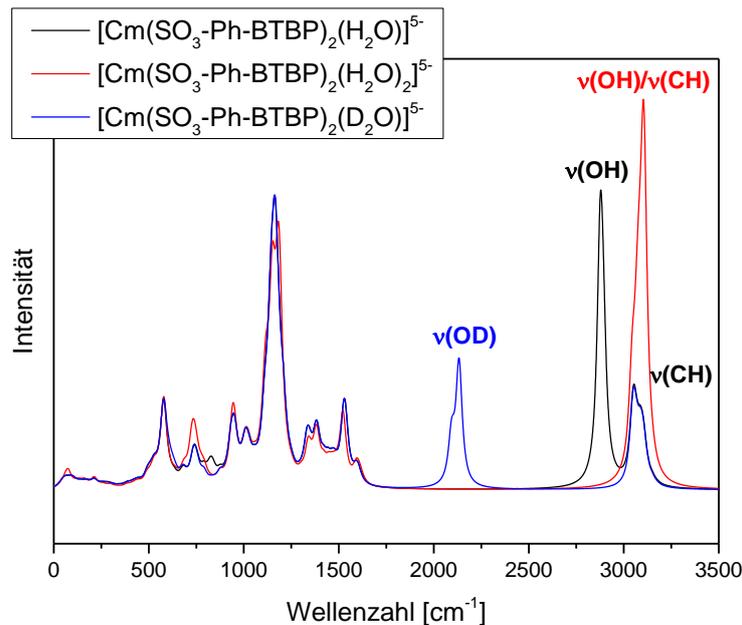


Abbildung 38 Mittels DFT/BP86 berechnetes Vibrationsspektrum der $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ und $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{5-}$ Komplexe. Reproduziert nach Ref.¹⁶⁶ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

4.1.3 Thermodynamische Daten der Cm(III)/Eu(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexierung

Die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit SO₃-Ph-BTBP wurde bisher ausschließlich bei Raumtemperatur untersucht. Kenntnisse über den Temperatureinfluss auf die Komplexierungseigenschaften von SO₃-Ph-BTBP sind jedoch wichtig für das Verständnis der im AmSel-Prozess bei erhöhten Temperaturen ablaufenden Reaktionen. Zudem tragen thermodynamische Daten zum grundlegenden Verständnis der Komplexierungsreaktion von Cm(III) und Eu(III) durch SO₃-Ph-BTBP bei. Daher wurden temperaturabhängige TRLFS-Messungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit SO₃-Ph-BTBP durchgeführt und thermodynamische Daten in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt.

Abbildung 39 zeigt die flächennormierten Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Gegenwart von SO₃-Ph-BTBP mit steigender Temperatur von 10°C - 55°C in 0.5 mol/L HNO₃. Wie in den vorangegangenen Titrationsexperimenten¹⁶³ liegen unter diesen Bedingungen das Cm(III)-Aquoion und der Cm(III)-Mononitrato-Komplex mit Emissionsbanden bei 594.6 nm und 597.2 nm¹⁷² sowie der $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplex mit einem Emissionsmaximum bei 620.1 nm vor. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Emissionsbande des 1:2-Komplexes ab, während die Emissionsbanden des Cm(III)-Aquoions und des Mononitrato-Komplexes an Intensität gewinnen. Die mit steigender Temperatur verminderte

Komplexierung von Cm(III) durch SO₃-Ph-BTBP in 0.5 mol/L HNO₃ weist folglich auf eine exotherme Reaktion hin.

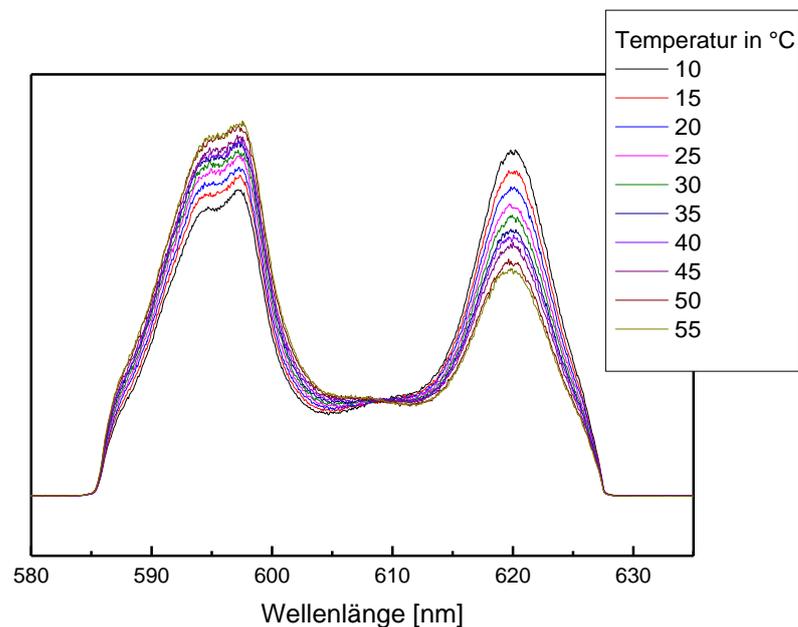


Abbildung 39: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit SO₃-Ph-BTBP als Funktion der Temperatur (10°C - 55°C) in 0.5 mol/L HNO₃. [Cm(III)] = 10⁻⁷ mol/L, [SO₃-Ph-BTBP] = 1.9·10⁻⁵ mol/L.

Durch Peakentfaltung wurden unter Berücksichtigung der FI-Faktoren die Konzentrationen der vorliegenden Spezies und die daraus ermittelten Stabilitätskonstanten als Funktion der Temperatur bestimmt. Um die thermodynamischen Daten ($\Delta_R H$, $\Delta_R S$ und $\Delta_R G$) zu erhalten, wurden die logarithmischen Stabilitätskonstanten $\ln \beta_2$ gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Daraus ergibt sich eine Gerade, aus der mittels der integrierten Van't-Hoff-Gleichung (Gleichung 15) $\Delta_R H$ aus der Steigung und $\Delta_R S$ aus dem y-Achsenabschnitt bestimmt werden (Abbildung 40).

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad 15$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 16$$

Durch diese Vorgehensweise wurden thermodynamische Daten der Komplexierung von Cm(III) mit SO₃-Ph-BTBP für alle in der Masterarbeit¹⁶³ verwendeten Medien bestimmt (Tabelle 1, weitere Spektren im Anhang). Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 3 gegeben.

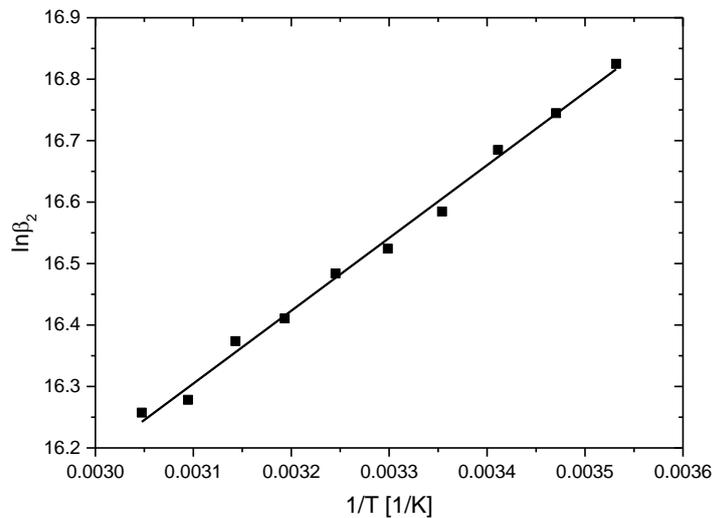


Abbildung 40 Logarithmische Auftragung der Stabilitätskonstanten der Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes in 0.5 mol/L HNO_3 als Funktion der inversen Temperatur. $[\text{Cm}(\text{III})] = 10^{-7}$ mol/L, $[\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}] = 1.9 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Tabelle 3 Reaktionsenthalpien, Reaktionsentropien und freie Reaktionsenthalpien (bei 298 K) für die Komplexbildung von Cm(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in den verschiedenen Medien. Die Werte für $\Delta_{\text{R}}H$, $\Delta_{\text{R}}S$ und $\Delta_{\text{R}}G$ beziehen sich jeweils auf die direkte Bildung des untersuchten Komplexes nach Gleichung 17.

Medium	$\Delta_{\text{R}}H_1$ [kJ/mol]	$\Delta_{\text{R}}H_2$ [kJ/mol]
10^{-3} mol/L HClO_4	11.0 ± 1.8	1.3 ± 2.1
0.5 mol/L HNO_3	-	-8.8 ± 2.8
0.5 mol/L NaClO_4	-	11.5 ± 2.0
0.5 mol/L NaNO_3	-	6.0 ± 3.5
0.5 mol/L HClO_4	-	-17.7 ± 3.2

Medium	$\Delta_{\text{R}}S_1$ [J/(mol*K)]	$\Delta_{\text{R}}S_2$ [J/(mol*K)]
10^{-3} mol/L HClO_4	146 ± 14	204 ± 18
0.5 mol/L HNO_3	-	108 ± 11
0.5 mol/L NaClO_4	-	221 ± 13
0.5 mol/L NaNO_3	-	198 ± 14
0.5 mol/L HClO_4	-	105 ± 12

Medium	$\Delta_R G_1$ [kJ/mol] (298 K)	$\Delta_R G_2$ [kJ/mol] (298 K)
10^{-3} mol/L HClO ₄	-32.6 ± 4.5	-59.5 ± 5.8
0.5 mol/L HNO ₃	-	-41.0 ± 4.3
0.5 mol/L NaClO ₄	-	-54.4 ± 4.4
0.5 mol/L NaNO ₃	-	-52.9 ± 5.5
0.5 mol/L HClO ₄	-	-49.0 ± 4.8

Die thermodynamischen Daten bestätigen den ausgeprägten Einfluss des Lösungsmittels auf die Komplexierung von Cm(III) durch SO₃-Ph-BTBP, der bereits bei der Ermittlung der konditionalen Stabilitätskonstanten festgestellt wurde. So wird die Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)]⁻-Komplexes nur bei pH 3 ohne Zugabe eines Hintergrundelektrolyts beobachtet. Daher konnten nur in 10^{-3} mol/L HClO₄ thermodynamische Daten zu diesem Komplex erhoben werden. $\Delta_R H_1$ hat einen Wert von 11.0 kJ/mol, $\Delta_R S_1$ einen Wert von 146 J/(mol·K). Die endotherme Reaktionsenthalpie bei der Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)]⁻-Komplexes kann durch den dominierenden Energiebedarf für das partielle Entfernen der Hydrathülle des Metallions und des SO₃-Ph-BTBP während der Komplexierungsreaktion erklärt werden. Dies wird durch die hohe positive Reaktionsentropie für die Bildung des 1:1-Komplexes unterstützt, die die treibende Kraft für die Reaktion darstellt.

Deutlich wird der Einfluss des Mediums auf die Komplexierung von Cm(III) durch SO₃-Ph-BTBP bei der Betrachtung der Reaktionsenthalpie für die Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplexes ($\Delta_R H_2$). In Medien mit hoher Protonenkonzentration (0.5 mol/L HNO₃/HClO₄) handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Dagegen ist die Bildung des 1:2-Komplexes unabhängig vom Hintergrundelektrolyt (10^{-3} mol/L HClO₄, 0.5 mol/L NaClO₄, 0.5 mol/L NaNO₃) bei pH 3 endotherm. Eine Erklärung für die Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie von der Protonenkonzentration ist deren Einfluss der auf die Stabilität der Hydrathülle von SO₃-Ph-BTBP und des Metallions. Diese wird bei hohen Protonenkonzentrationen geschwächt, wodurch bei der Koordination von Cm(III) weniger Energie für das Entfernen von Wassermolekülen aus den Hydrathüllen benötigt wird. Daraus resultieren stärker negative Reaktionsenthalpien für die Komplexierungsreaktion. Auch die Reaktionsentropien variieren je nach verwendetem Medium. So verdoppelt sich $\Delta_R S_2$ von ca. 100 J/(mol·K) in 0.5 molaren Säuren auf ca. 200 J/(mol·K) in Medien bei pH 3, was ebenfalls auf die schwächere Hydratation in Medien mit hoher Protonenkonzentration zurückzuführen ist.

Anhand von $\Delta_R G_2$ wurden konditionale Stabilitätskonstanten für die Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes bei 298 K berechnet (Tabelle 4). Diese stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten aus den Titrationsexperimenten bei Raumtemperatur.¹⁶³

Tabelle 4 Vergleich der konditionalen Stabilitätskonstanten berechnet aus $\Delta_R G_2$ und bestimmt aus monophasigen Titrationen bei Raumtemperatur¹⁶³ für die Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes in den verschiedenen Medien.

Medium	$\log\beta_2$ (Ref ¹⁶³) (298 K)	$\log\beta_2$ (aus $\Delta_R G_2$) (298 K)
10^{-3} mol/L HClO ₄	10.4 ± 0.3	10.4 ± 0.4
0.5 mol/L HNO ₃	7.3 ± 0.2	7.2 ± 0.3
0.5 mol/L NaClO ₄	9.7 ± 0.2	9.5 ± 0.3
0.5 mol/L NaNO ₃	9.4 ± 0.2	9.3 ± 0.3
0.5 mol/L HClO ₄	8.5 ± 0.3	8.6 ± 0.4

Analog zu den TRLFS-Untersuchungen der temperaturabhängigen Komplexbildung von Cm(III) mit SO₃-Ph-BTBP wurden Experimente mit Eu(III) durchgeführt. Die dabei erhaltenen Emissionsspektren sind in Abbildung 41 dargestellt. Eine quantitative Auswertung dieser Spektren ist allerdings auf Grund der starken Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsfaktoren und den daraus resultierenden Fehlern nicht möglich. Dennoch weist die Komplexbildung von Eu(III) mit SO₃-Ph-BTBP ähnliche Eigenschaften wie die analoge Reaktion von Cm(III) auf. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Komplexbildung von Eu(III) durch SO₃-Ph-BTBP bei pH 3 zu, was auf eine endotherme Reaktion hinweist. In 0.5 mol/L HNO₃ nimmt die Komplexbildung von Eu(III) mit steigender Temperatur hingegen ab, was auf einen exothermen Prozess zurückgeführt werden kann. Außerdem ist an der geringen Änderung der Spektren mit steigender Temperatur zu erkennen, dass die Reaktionsenthalpie nur kleine absolute Werte aufweist, was ebenfalls in einer gewissen Analogie zu der Cm(III)-Komplexbildung steht.

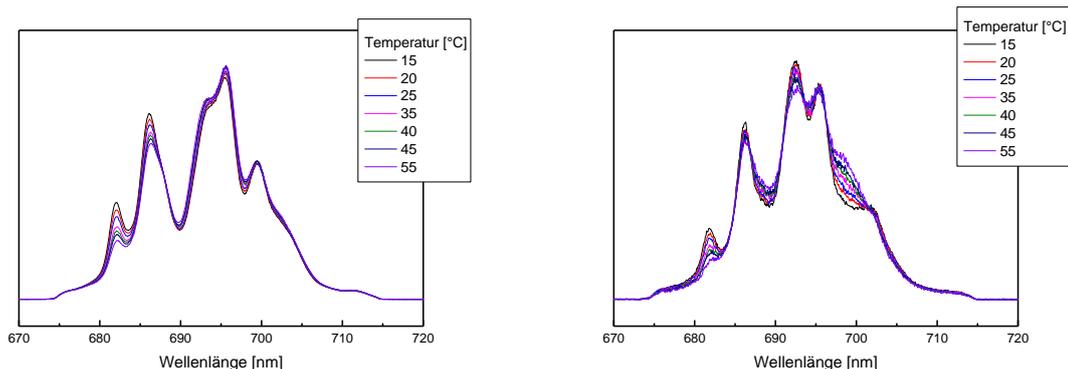


Abbildung 41: Flächennormierte Fluoreszenzspektren der Eu(III)- 7F_4 -Bande für Eu(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ mit steigender Temperatur. **Links** in 1 mmol/L HClO_4 (pH = 3). $[\text{Eu(III)}] = 5 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $[\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}] = 7.19 \cdot 10^{-5}$ mol/L. **Rechts** in 0.5 mol/L HNO_3 . $[\text{Eu(III)}] = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $[\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}] = 6.95 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

4.1.4 Einfluss des Mediums auf die Fluoreszenzlebensdauer und den Fluoreszenzintensitätsfaktor des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes

Im Rahmen der Bestimmung der konditionalen Stabilitätskonstanten des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes in verschiedenen Medien (Tabelle 1)¹⁶³, wurden auch die Fluoreszenzlebensdauern und Fluoreszenzintensitätsfaktoren (FI-Faktoren) in Abhängigkeit des Mediums untersucht. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 Fluoreszenzlebensdauern und Fluoreszenzintensitätsfaktoren¹⁶³ des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes in den untersuchten Medien.

Medium	Fluoreszenzlebensdauer [μs]	Fluoreszenzintensitätsfaktor
0.5 mol/L HNO_3	162 ± 10	160 ± 30
0.5 mol/L HClO_4	165 ± 12	130 ± 25
10^{-3} mol/L HClO_4 , pH 3	173 ± 12	110 ± 20
0.5 mol/L NaClO_4 , pH 3	184 ± 14	95 ± 19
0.5 mol/L NaNO_3 , pH 3	179 ± 13	67 ± 13

Die Fluoreszenzlebensdauer des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes ist in allen Medien deutlich kürzer als der anhand der Kimura-Gleichung errechnete Wert von 346 μs .¹²⁵ Dies wird durch Quencheffekte des $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Liganden verursacht und wurde bereits bei anderen N-Donor-Liganden beobachtet.^{101, 113, 126, 163} Das Medium hat dabei unter Berücksichtigung des Fehlers nur einen geringen Einfluss auf die Fluoreszenzlebensdauer des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes. In 0.5 molaren Mineralsäuren ist die

Fluoreszenzlebensdauer geringfügig kürzer als bei pH 3 bzw. in Salzlösungen bei pH 3. Dies deutet auf kleine Änderungen der Struktur des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes durch den Einfluss des Mediums hin.

Die FI-Faktoren des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes haben in 0.5 mol/L $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ größere Werte als in 10^{-3} mol/L HClO_4 , insbesondere in Anwesenheit von verschiedenen Hintergrundelektrolyten (0.5 mol/L NaClO_4 , 0.5 mol/L NaNO_3). Damit zeigen die FI-Faktoren einen inversen Trend zu den Fluoreszenzlebensdauern des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes (Tabelle 5).¹⁶³ Höhere FI-Faktoren treten somit in Medien auf, in denen kürzere Fluoreszenzlebensdauern bestimmt werden. Der Grund hierfür ist, dass sowohl die FI-Faktoren als auch der Quencheffekt auf die Cm(III)-Fluoreszenz durch $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ durch Wechselwirkungen der angeregten Zustände von Cm(III) mit dem angeregten Triplett-Zustand des π -Systems von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ verursacht werden. Daher führen die geringen Strukturänderungen des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes in den verschiedenen Medien zu einem leicht unterschiedlich effizienten Energieübertrag zwischen den involvierten Niveaus, die die Änderungen der Fluoreszenzlebensdauern und FI-Faktoren verursachen.

4.1.5 Speziation des Am(III)-SO₃-Ph-BTBP-Systems mittels UV/Vis

Der AmSel-Prozess dient der Abtrennung von Am(III) aus PUREX-Raffinaten und damit der Trennung von Am(III) und Cm(III). Bisher wurde jedoch ausschließlich Cm(III) aufgrund der hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften für Speziationsuntersuchungen verwendet. Um Unterschiede in der Komplexierung von Am(III) und Cm(III) mit SO₃-Ph-BTBP aufzuklären und zu quantifizieren, wurde eine monophasige Titration von Am(III) mit SO₃-Ph-BTBP in 0.5 mol/L HNO₃ durchgeführt und mittels UV/Vis untersucht. Die erhaltenen Absorptionsspektren sind in Abbildung 42 dargestellt.

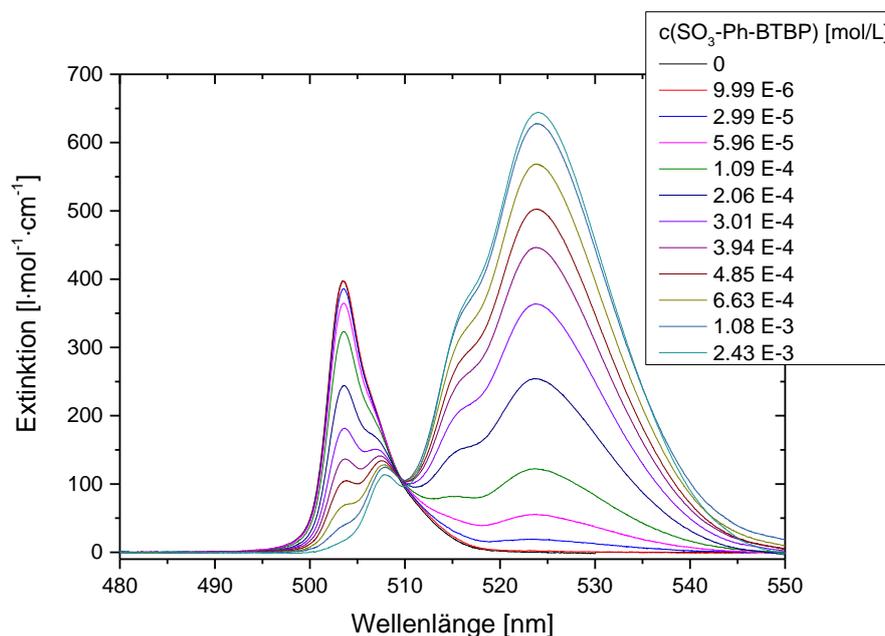


Abbildung 42 Absorptionsspektren von Am(III) als Funktion der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration in 0.5 mol/L HNO₃, [Am(III)]_{ini} = 7.2·10⁻⁵ mol/L.

Vor der Zugabe von SO₃-Ph-BTBP wird eine Absorptionsbande bei 503.4 nm mit einer Schulter bei 507.2 nm beobachtet. Diese Absorptionsbande resultiert aus einer Mischung von Am(III)-Aquoion und dem [Am(NO₃)(H₂O)₈]²⁺-Komplex. Mit steigender SO₃-Ph-BTBP-Konzentration tritt eine zweite Absorptionsbande bei 523.9 nm mit zwei Schultern bei 516.4 nm und 507.9 nm auf. Diese Absorptionsbande erreicht einen Anteil von 50% am Gesamtspektrum bei einer SO₃-Ph-BTBP-Konzentration von 2.06·10⁻⁴ mol/L und stellt bei höheren Konzentrationen die dominierende Bande im Absorptionsspektrum des Am(III) dar. Die starke bathochrome Verschiebung dieser Absorptionsbande deutet auf ein starkes Ligandenfeld am Am(III) hin, was die Komplexierung von Am(III) mit N-Donor-Liganden wie SO₃-Ph-BTBP bestätigt. Zur Analyse der Absorptionsspektren wurden die Einzelkomponentenspektren der auftretenden Am(III)-Spezies entfaltet und damit die Anteile

der Am(III)-Komplexe als Funktion der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration bestimmt. Die Spektren der verschiedenen Am(III)-Spezies und die erhaltene Speziation sind in Abbildung 43 dargestellt.

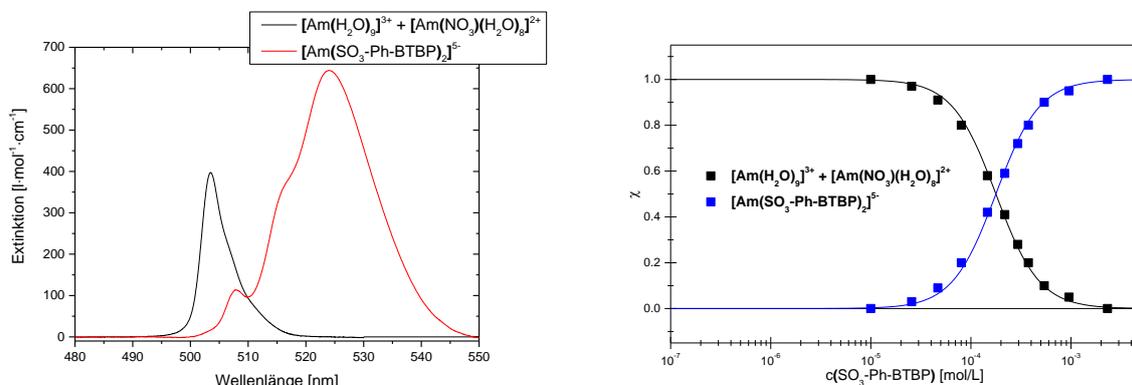


Abbildung 43 links: Spektren von $[\text{Am}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + [\text{Am}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ und $[\text{Am}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$. **Rechts:** Speziesverteilung von Am(III) als Funktion der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration in 0,5 mol/L HNO₃. Punkte stellen die gemessenen Daten dar, Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta_2 = 7,5$.

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (Gleichung 18) kann aus den ermittelten Konzentrationen der verschiedenen Spezies die konditionale Stabilitätskonstante für die Komplexierung von Am(III) mit SO₃-Ph-BTBP in 0,5 mol/L HNO₃ berechnet werden. Außerdem ist es möglich, mit Hilfe von Gleichung 19 die Stöchiometrie der gebildeten Am(III)-Komplexspezies zu bestimmen.



$$\beta_n = \frac{c(ML_n)}{c(M) \cdot c(L)^n} \quad 18$$

$$\log \frac{c(ML_n)}{c(M)} = n \log c(L) + \log \beta_n \quad 19$$

Laut Gleichung 19 ergibt eine Auftragung des Konzentrationsverhältnisses $\log \frac{c(ML_n)}{c(M)}$ gegen den Logarithmus der Ligandkonzentration eine Gerade mit der Steigung n , wobei n die Anzahl der komplexierten Liganden angibt. Abbildung 44 zeigt diese Auftragung. Dabei ergibt sich eine Steigung von 1,9, so dass der gebildete Komplex als $[\text{Am}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 644 \pm 15 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ identifiziert werden kann.

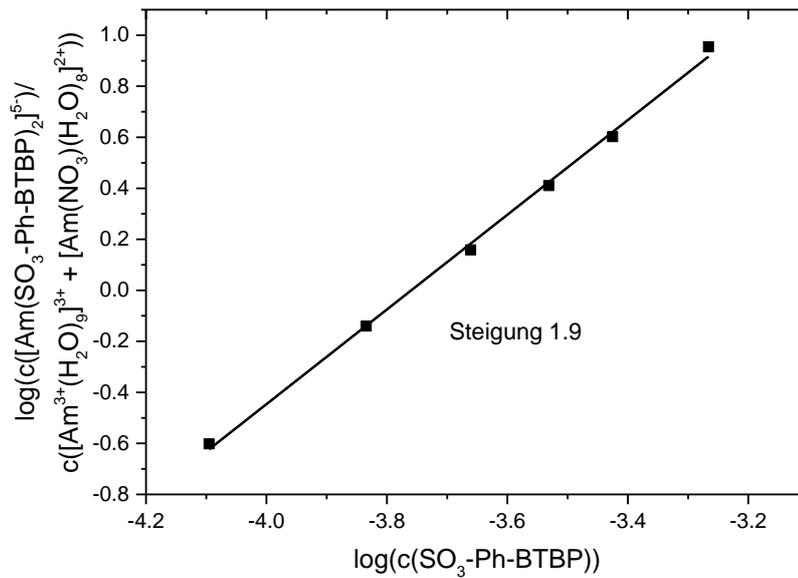


Abbildung 44 Doppeltlogarithmische Auftragung des Konzentrationsverhältnisses von $[\text{Am}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ und $[\text{Am}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + [\text{Am}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ gegen die freie $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ Konzentration.

Mittels Gleichung 18 wurde die konditionale Stabilitätskonstante des $[\text{Am}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes mit einem Wert von $\log\beta_2 = 7.5 \pm 0.2$ berechnet. Dieser Wert ist um $\Delta\log\beta_2 = 0.2$ größer als der Wert für die konditionale Stabilitätskonstante des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes in 0.5 mol/L HNO_3 ($\log\beta_2([\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}) = 7.3 \pm 0.2$, Tabelle 1).¹⁶³ Nach Gleichung 11 wird somit für $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ ein Trennfaktor von 1.6 zwischen Am(III) und Cm(III) ermittelt. Dieser Faktor entspricht dem für hydrophobe BTBP-Liganden erhaltenen Wert für den Am(III)/Cm(III)-Trennfaktor.⁵³

Im AmSel-System $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}/\text{TODGA}$ wurde in 0.5 mol/L HNO_3 ein Trennfaktor zwischen Am(III) und Cm(III) von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.7$ gemessen.¹⁶³ Dieser Wert ist das Produkt aus den Am(III)/Cm(III)-Trennfaktoren von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ und TODGA, die inverse Selektivitäten aufweisen. Daher ergibt sich der Am(III)/Cm(III)-Trennfaktor von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ aus Gleichung 20.

$$SF_{\frac{\text{Cm(III)}}{\text{Am(III)}}}(\text{SO}_3 - \text{Ph} - \text{BTBP}) = \frac{SF_{\frac{\text{Cm(III)}}{\text{Am(III)}}}(\text{AmSel})}{SF_{\frac{\text{Am(III)}}{\text{Cm(III)}}}(\text{TODGA})} \quad 20$$

Da TODGA in der Flüssig-Flüssig-Extraktion einen Trennfaktor von $SF_{\text{Am(III)/Cm(III)}} = 1.6$ aufweist³³, wird für $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ ein Trennfaktor von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 1.64$ berechnet. Dieser Wert ist in exzellenter Übereinstimmung mit dem Trennfaktor, der aus dem Verhältnis

der konditionalen Stabilitätskonstanten der $[M(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexe (M(III) = Am(III), Cm(III)) ermittelt wurde ($SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP, berechnet}) = 1.6$).

4.2 Extraktionseigenschaften des AmSel-Flüssig-Flüssig-Extraktionssystems SO₃-Ph-BTBP/TODGA

Neben grundlegenden Untersuchungen zur Komplexierung von Am(III) und Ln(III) durch SO₃-Ph-BTBP wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das Extraktionsverhalten von Am(III), Cm(III), Y(III), La(III) und den stabilen Ln(III) in der zweiphasigen Flüssig-Flüssig-Extraktion für das AmSel-System SO₃-Ph-BTBP/TODGA untersucht. Diese Experimente sind eine wesentliche Voraussetzung für die Implementierung des AmSel-Prozesses. Darüber hinaus muss neben dem Extraktionsverhalten der enthaltenen Metallionen auch die Hydrolyse- und Radiolysestabilität des Extraktionssystems bekannt sein. Außerdem sind genaue Kenntnisse über die Temperaturabhängigkeit der Extraktion, die maximale Beladung des Extraktionssystems mit M(III) sowie die bei der Extraktion gebildeten Komplexe notwendig. Diese Daten werden zur Erstellung und Validierung eines Modells zur Simulation des AmSel-Prozesses verwendet werden. Damit sollen die Ergebnisse dieser Arbeit das Prozessverständnis auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene verbessern und als Grundlage von Prozesstests zur Implementierung des AmSel-Prozesses dienen.

4.2.1 Einfluss der Salpetersäurekonzentration auf die Verteilungsverhältnisse der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden im SO₃-Ph-BTBP/TODGA-System

Neben der Trennung von Am(III) und Cm(III) ist die effiziente Abtrennung der Spaltlanthanide von entscheidender Bedeutung für die erfolgreiche Anwendung des AmSel-Prozesses. Daher wurden die Verteilungsverhältnisse von Y(III), La(III) und den stabilen Ln(III) gemeinsam mit den Verteilungsverhältnissen von Am(III) und Cm(III) bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen untersucht.¹⁷³ Die Ln(III) werden dabei in zwei Gruppen unterteilt: leichte (Ce-Eu) und schwere (Gd-Lu) Ln(III). Die leichten Ln(III) sind dabei von großem Interesse, da sie den Großteil der im PUREX-Raffinat enthaltenen Spaltlanthanide ausmachen.³⁹ Die schweren Ln(III) kommen in PUREX-Raffinaten nur in Spuren vor, werden jedoch im Hinblick auf ein umfassendes grundlegendes Verständnis des AmSel-Prozesses mit untersucht. Abbildung 45 oben zeigt die Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III), La(III) und den leichten Ln(III) als Funktion der Salpetersäurekonzentration.

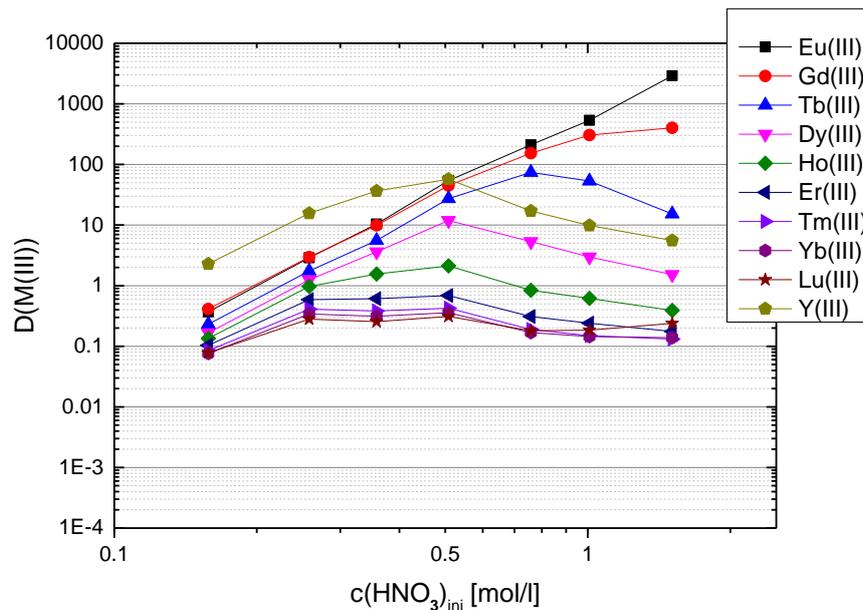
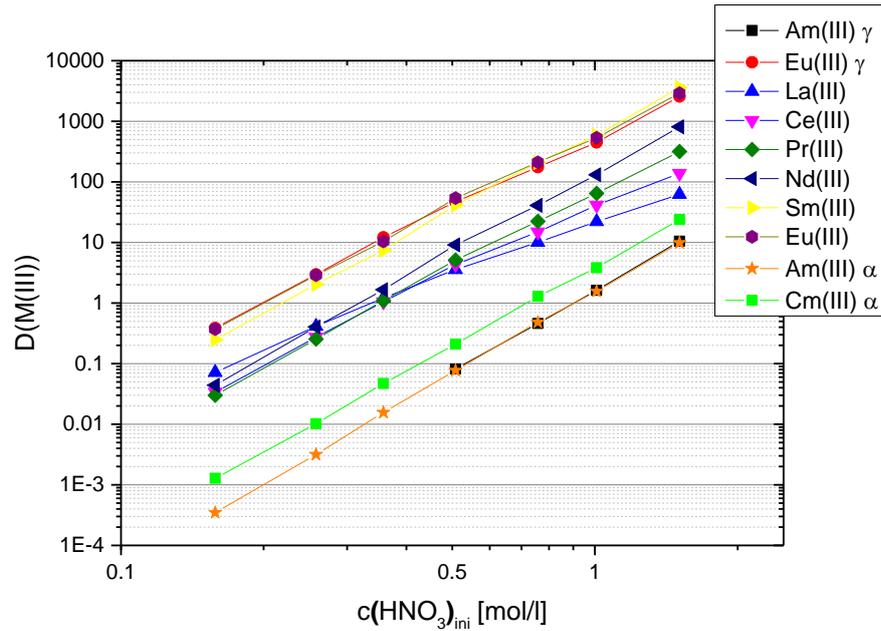


Abbildung 45 Oben: Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III), La(III) und den leichten Ln(III) (Ce(III) – Eu(III)) als Funktion der Salpetersäurekonzentration. **Unten:** Verteilungsverhältnisse von Y(III) und den schweren Ln(III) (Eu(III) – Lu(III)) als Funktion der Salpetersäurekonzentration. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in Exxsol + 5% vol. Octanol. Wässrige Phase: $^{241}\text{Am(III)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$, $^{154}\text{Eu(III)}$ je 1 kBq/ml + je 6 mg/L Y(III), La(III) and Ce(III) – Lu(III) und 20 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen. A/O = 1, T = 293 K. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁷³. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2015.1129192>.

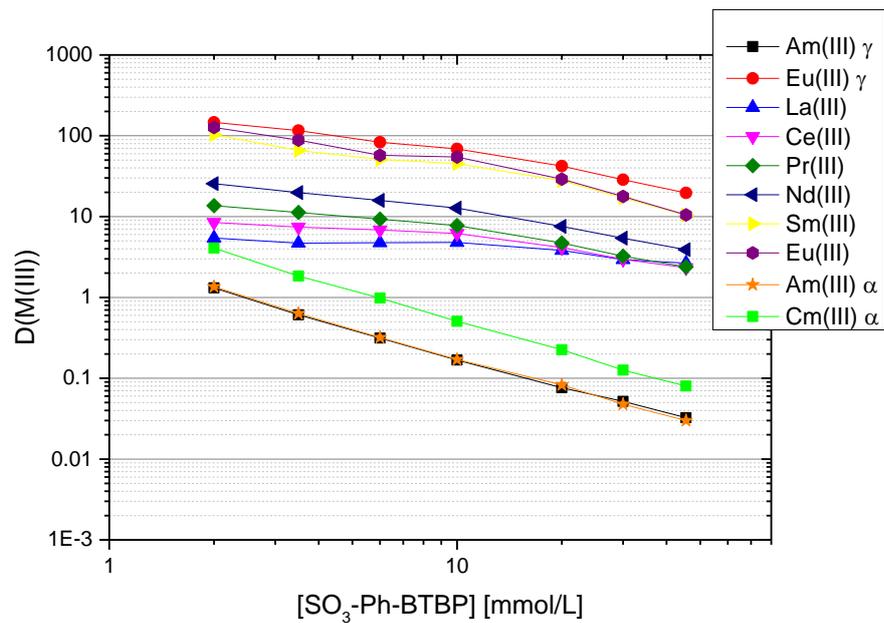
Die Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III), La(III) und den leichten Ln(III) nehmen mit zunehmender Salpetersäurekonzentration zu. Dieser Effekt wird durch die zunehmende Nitratkonzentration in der wässrigen Phase verursacht. Durch die höhere Nitratkonzentration wird das Gleichgewicht zugunsten des $[\text{M}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexes in der organischen

Phase verschoben, was eine zunehmende Extraktion der M(III) und somit einen Anstieg der Verteilungsverhältnisse zur Folge hat (siehe Gleichung 1). Außerdem ist zu erkennen, dass die Verteilungsverhältnisse der leichten Ln(III) über denen von Am(III) und Cm(III) liegen. Somit sind alle Ln(III)/Am(III)-Trennfaktoren größer als der Cm(III)/Am(III)-Trennfaktor. Im AmSel-Extraktionssystem ist der Cm(III)/Am(III)-Trennfaktor somit limitierend für die Selektivität des Systems. Die im PUREX-Raffinat enthaltenen La(III) und Ln(III) werden mit hohen Trennfaktoren ($SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 580$ bei 0.5 mol/L HNO₃) von Am(III) abgetrennt, wobei der La(III)/Am(III)-Trennfaktor den niedrigsten Trennfaktor darstellt ($SF_{\text{La(III)/Am(III)}} \approx 44$ bei 0.5 mol/L HNO₃).¹⁷³

Y(III) und die schweren Ln(III) zeigen einen anderen Verlauf als die leichten Ln(III) (Abbildung 45 unten). Nach einem anfänglichen Anstieg der Verteilungsverhältnisse mit steigender Salpetersäurekonzentration erreichen die Verteilungsverhältnisse ein Maximum. Anschließend nehmen die Verteilungsverhältnisse mit steigender Salpetersäurekonzentration ab. Die Verteilungsverhältnisse nach dem Erreichen des Maximums sind abhängig vom Ionenradius der Metallionen. Mit abnehmendem Ionenradius nehmen auch die Verteilungsverhältnisse bei konstanter Salpetersäurekonzentration ab. Diese Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse vom Ionenradius des extrahierten Metallions kann anhand der Verteilungsverhältnisse von Y(III) nachvollzogen werden. Y(III) besitzt einen Ionenradius von 1.08 Å, was zwischen den Ionenradien von Tb(III) (1.10 Å) und Dy(III) (1.07 Å) liegt. Bei niedrigen Salpetersäurekonzentrationen liegen die Verteilungsverhältnisse von Y(III) über den Verteilungsverhältnissen der schweren Ln(III). Nach dem Maximum der Y(III)-Verteilungsverhältnisse bei 0.5 mol/L HNO₃ haben diese stets Werte zwischen den Verteilungsverhältnissen von Tb(III) und Dy(III). Die Verteilungsverhältnisse von Er(III) bis Lu(III) steigen kaum an und erreichen unter keinen Bedingungen Werte größer eins. Das bedeutet, dass diese Ionen zum größten Teil in der wässrigen Phase verbleiben und daher mit Hilfe des AmSel-Extraktionssystems nicht von Am(III) getrennt werden können.¹⁷³ Im Hinblick auf eine Prozessentwicklung stellt dies jedoch kein Problem dar, da diese Elemente nicht im PUREX-Raffinat enthalten sind.³⁹ Der Grund für das ungewöhnliche Extraktionsverhalten der schweren Ln(III) bei Verwendung von SO₃-Ph-BTBP konnte bisher nicht geklärt werden. Da ähnliche Beobachtungen auch für das chemisch verwandte SO₃-Ph-BTPen gemacht wurden, nicht jedoch für SO₃-Ph-BTP, muss der Grund hierfür in der Komplexstruktur der schweren Ln(III) mit tetradentaten N-Donor Liganden liegen.^{33, 174}

4.2.2 Einfluss der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration auf die Verteilungsverhältnisse der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden im SO₃-Ph-BTBP/TODGA-System

Neben der Auswirkung der Salpetersäurekonzentration auf die Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III), Y(III), La(III) und den Ln(III) wurde die Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration untersucht. Abbildung 46 zeigt die Verteilungsverhältnisse als Funktion der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration bei konstanter Salpetersäurekonzentration von 0.5 mol/L.



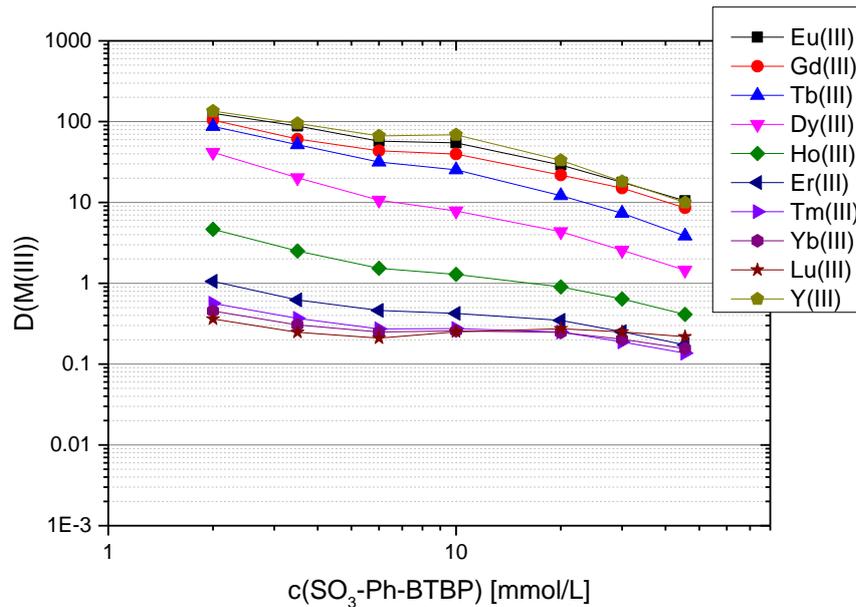
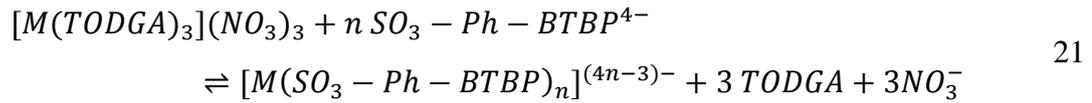


Abbildung 46: Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III), La(III) und den leichten Ln(III) (Ce(III) – Eu(III)) als Funktion der SO₃-Ph-BTBP Konzentration. **Unten:** Verteilungsverhältnisse von Y(III) und den schweren Ln(III) (Eu(III) – Lu(III)) als Funktion der SO₃-Ph-BTBP Konzentration. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in Exxsol + 5% vol. Octanol. Wässrige Phase: ²⁴¹Am(III), ²⁴⁴Cm(III), ¹⁵⁴Eu(III) je 1 kBq/ml + je 6 mg/L Y(III), La(III) and Ce(III) – Lu(III) und 2.0 - 45.5 mmol/L SO₃-Ph-BTBP in 0.5 mol/L HNO₃. A/O = 1, T = 293 K. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁷³. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2015.1129192>.

Die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Cm(III) nehmen mit steigender SO₃-Ph-BTBP-Konzentration ab. Dabei wird eine Abnahme der Verteilungsverhältnisse von fast zwei Größenordnungen zwischen 2.0 mmol/L und 45.5 mmol/L SO₃-Ph-BTBP beobachtet. Diese Abnahme wird durch die stärkere Komplexbildung der An(III) in der wässrigen Phase bei höheren SO₃-Ph-BTBP-Konzentrationen verursacht. Zudem werden Trennfaktoren zwischen Am(III) und Cm(III) von $SF_{Cm(III)/Am(III)} = 2.6-3.0$ erhalten. Diese Trennfaktoren sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Extraktion bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen (Kapitel 4.2.1, Ref¹⁶³). Dies zeigt, dass durch das AmSel-System die effiziente Abtrennung von Am(III) aus PUREX-Raffinaten über weite Konzentrationsbereiche von Ligand und Salpetersäure ohne einen Verlust der Selektivität möglich ist.¹⁷³

Anhand einer Steigungsanalyse soll aus den vorliegenden Daten die Stöchiometrie der gebildeten SO₃-Ph-BTBP-Komplexe bestimmt werden. Dazu wird ausgehend von der Gleichgewichtsreaktion in Gleichung 21 die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion definiert (Gleichung 22).



$$K = \frac{[[M(SO_3 - Ph - BTBP)_n]^{(4n-3)-}] \cdot [TODGA]^3 \cdot [NO_3^-]^3}{[[M(TODGA)_3](NO_3)_3] \cdot [SO_3 - Ph - BTBP^{4-}]^n}
\tag{22}$$

Aus Gleichung 22 wird durch Logarithmieren und Umformung Gleichung 23 erhalten.

$$\begin{aligned}
\log(D(M(III))) = -n \cdot \log([SO_3 - Ph - BTBP^{4-}]) + 3 \cdot \log([TODGA]) \\
+ 3 \cdot \log([NO_3^-]) - \log K
\end{aligned}
\tag{23}$$

Nach Gleichung 23 ergibt sich aus der doppelt logarithmischen Auftragung der Verteilungsverhältnisse der untersuchten Metallionen gegen die SO₃-Ph-BTBP-Konzentration ein linearer Zusammenhang mit der Steigung $-n$. Diese Steigung gibt dabei die Anzahl der koordinierten SO₃-Ph-BTBP-Liganden an.

Für Am(III) und Cm(III) ergibt die Steigungsanalyse eine Steigung von -1.2 . Dies deutet auf die Bildung eines 1:1-An(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexes bei der Extraktion hin.¹⁷³ Durch spektroskopische Untersuchungen konnte allerdings die Bildung des $[M(SO_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.2.3 sowie Ref.¹⁶³). Die Ursache für diese Diskrepanz wurde noch nicht geklärt. Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung von heteroleptischen SO₃-Ph-BTBP/TODGA-Komplexen, die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.2.4 dargestellt.

Neben den Verteilungsverhältnissen der An(III) wurden auch die Verteilungsverhältnisse von Y(III), La(III) und den Ln(III) als Funktion der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration bestimmt. Dabei zeigen sich unterschiedliche Abhängigkeiten für die untersuchten Ionen. So zeigen die Verteilungsverhältnisse der großen Ionen La(III) und Ce(III) keinen Einfluss des Komplexbildners bei SO₃-Ph-BTBP-Konzentrationen zwischen 2 mmol/L und 10 mmol/L. Erst bei höheren SO₃-Ph-BTBP-Konzentrationen wird eine Abnahme der Verteilungsverhältnisse auf Grund der Komplexierung in der wässrigen Phase beobachtet. Dies zeigt eine sehr schwache Affinität von SO₃-Ph-BTBP zu diesen großen Metallionen. Mit

abnehmendem Ionenradius der Ln(III) wird der Einfluss der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration auf die Verteilungsverhältnisse größer, was auf eine stärkere Komplexierung durch SO₃-Ph-BTBP in der wässrigen Phase hindeutet. Dennoch wird im Rahmen einer Steigungsanalyse für die leichten Ln(III) kein linearer Zusammenhang zwischen den Verteilungsverhältnissen und der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration beobachtet.¹⁷³ Der Grund für dieses Verhalten ist, dass im untersuchten SO₃-Ph-BTBP-Konzentrationsbereich für die leichten Ln(III) ein Wechsel zwischen den dominierenden Extraktionsmechanismen stattfindet. Bei niedrigen SO₃-Ph-BTBP-Konzentrationen ist der Einfluss von SO₃-Ph-BTBP auf die leichten Ln(III) sehr gering, was durch die Selektivität des SO₃-Ph-BTBP für die Komplexierung der An(III) und die daraus resultierenden geringen Komplexstabilitäten der Ln(III)-Komplexe begründet ist. Mit steigender SO₃-Ph-BTBP-Konzentration wird der Einfluss des Komplexbildners auf die Verteilungsverhältnisse der leichten Ln(III) größer, was zu einer stärkeren Abnahme der Verteilungsverhältnisse führt. Daher werden im untersuchten Konzentrationsbereich nicht-lineare Abhängigkeiten der Verteilungsverhältnisse der leichten Ln(III) von der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration beobachtet. Dabei wird eine stärkere Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse der leichten Ln(III)-Ionen mit kleinerem Ionenradius beobachtet. So nimmt der Einfluss der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration auf die Verteilungsverhältnisse von La(III) zu Eu(III) mit abnehmendem Ionenradius zu. Dies wird durch die Verteilungsverhältnisse von Gd(III) - Ho(III) bestätigt. Diese Metallionen besitzen kleinere Ionenradien als die leichten Ln(III) und zeigen eine stärkere Abhängigkeit ihrer Verteilungsverhältnisse von der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration. Allerdings wird auch bei diesen Ln(III) keine lineare Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration beobachtet. Daher ist die Quantifizierung der Stöchiometrie der bei der Extraktion gebildeten Ln(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexe mittels Steigungsanalyse nicht möglich.

Die Verteilungsverhältnisse der schwersten Ln(III) ab Er(III) als Funktion der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration weicht stark von der der leichten Ln(III) ab. Die Verteilungsverhältnisse dieser Ionen sind kleiner eins und zeigen keine eindeutige Abhängigkeit von der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration.¹⁷³ Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für das AmSel-System bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen. Auch hier zeigen die schweren Ln(III) nur sehr geringe Abhängigkeiten von der untersuchten Variablen und Verteilungsverhältnisse kleiner eins. Der Grund für dieses ungewöhnliche Verhalten ist bisher noch nicht geklärt.

4.2.3 Spektroskopische Charakterisierung der während der Extraktion gebildeten Cm(III)- und Eu(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexe

Liganden mit einer BTBP-Grundstruktur bilden unter den meisten Bedingungen 1:2-Komplexe mit An(III) und Ln(III).⁶ Auch bei der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) durch SO₃-Ph-BTBP wurde die ausschließliche Bildung von 1:2-Komplexen bei SO₃-Ph-BTBP-Konzentrationen ≥ 1 mmol/L beobachtet (Kapitel 4.1, Ref.¹⁶³). Die Steigungsanalyse im Rahmen der Flüssig-Flüssig-Extraktion ergab jedoch für Am(III) und Cm(III) bei SO₃-Ph-BTBP-Konzentrationen zwischen 2.0 und 45.5 mmol/L eine Steigung von -1.2, was die Bildung von 1:1-Komplexen nahelegt. Für die Ln(III) wurde in diesem Konzentrationsbereich keine lineare Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der SO₃-Ph-BTBP-Konzentration erhalten (Kapitel 4.2.2). Da die im AmSel-Prozess während der Extraktion gebildeten Komplexe folglich nicht anhand der Daten der Flüssig-Flüssig-Extraktion identifiziert werden können, wurden spektroskopische Studien zur Identifikation der gebildeten Komplexe angefertigt. Dazu wurden Extraktionsexperimente mit Eu(III) und Cm(III) im SO₃-Ph-BTBP/TODGA-System durchgeführt. Nach Trennung der Phasen wurden die wässrige und die organische Phase mittels TRLFS untersucht.¹⁷³ Abbildung 47 zeigt die erhaltenen Cm(III)-Emissionsspektren.

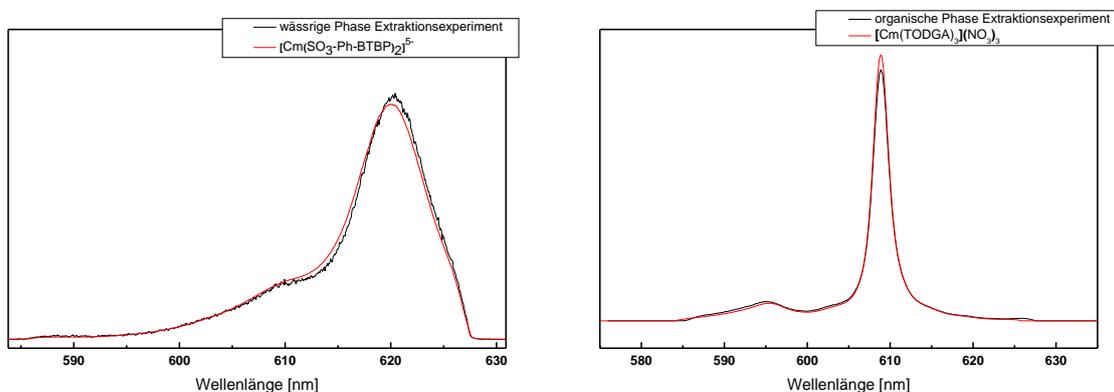


Abbildung 47 Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren der wässrigen Phase (**links**) und der organischen Phase (**rechts**) nach Extraktion im Vergleich zu den Spektren des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes in der wässrigen und des $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexes in der organischen Phase.^{36, 164} Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in Exxsol + 5% vol. Octanol. Wässrige Phase: ²⁴⁸Cm(III) 10⁻⁷ mol/L und 20 mmol/L SO₃-Ph-BTBP in 0.5 mol/L HNO₃. A/O = 1, T = 293 K. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁷³. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2015.1129192>.

Das Cm(III)-Emissionsspektrum der wässrigen Phase nach Extraktion (schwarz) zeigt eine Emissionsbande bei 620 nm. Diese Bande steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Emissionsbande des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes (rot). Daher wird mit Hilfe der TRLFS eindeutig die Bildung des 1:2 Komplexes in der wässrigen Phase nachgewiesen. Das

in der organischen Phase erhaltene Emissionsspektrum bestätigt durch den Vergleich mit dem Referenzspektrum die Bildung des $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexes.

Die entsprechenden Eu(III)-Spektren sind in Abbildung 48 gezeigt. Auch hier wird in der wässrigen Phase ausschließlich die Bildung des 1:2-Komplexes beobachtet. In der organischen Phase liegt wie im Falle von Cm(III) ausschließlich der $[\text{Eu}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplex vor.

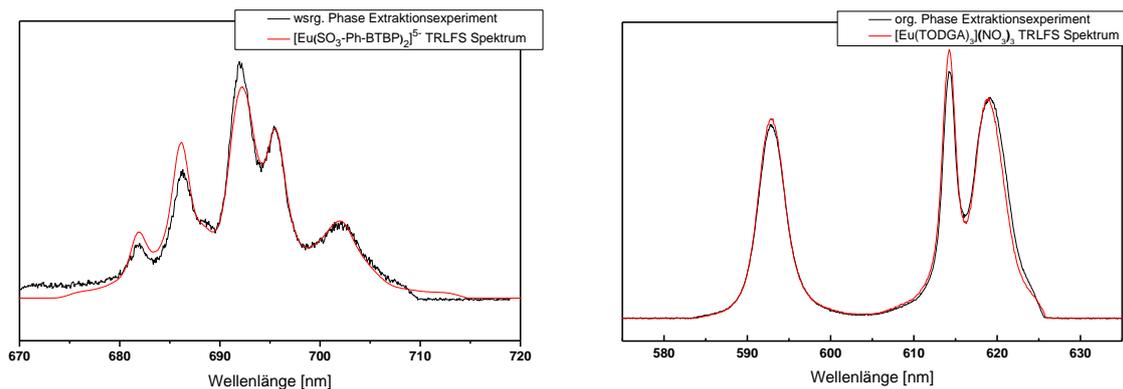


Abbildung 48 Flächennormierte Eu(III)-Emissionsspektren des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergangs der wässrigen Phase¹⁶³ (links) und des $^5\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1/^7\text{F}_2$ -Übergangs der organischen Phase (rechts) nach Extraktion im Vergleich zu den Spektren des $[\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5+}$ -Komplexes in der wässrigen und des $[\text{Eu}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexes in der organischen Phase.^{36, 163, 164} Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in Exxsol + 5% vol. Octanol. Wässrige Phase: Eu(III) $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L und 20 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in 0.5 mol/L HNO_3 , A/O = 1, T = 293 K. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.^{163, 173}. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2015.1129192>.

Somit konnte gezeigt werden, dass in der wässrigen Phase ausschließlich 1:2-Komplexe bei der Extraktion gebildet werden.¹⁷³ Das wirft jedoch die Frage auf, weshalb die Steigungsanalyse im Rahmen der Flüssig-Flüssig-Extraktion keine korrekten Werte liefert. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Bildung heteroleptischer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -Komplexe, die diese Diskrepanz erklären könnten, untersucht.

4.2.4 Bildung heteroleptischer Diglycolamid- $\text{SO}_3\text{-Ph-BT(B)P}$ -Komplexe

Die Untersuchung verschiedener wasserlöslicher An(III)-selektiver Komplexbildner ($\text{SO}_3\text{-Ph-BT(B)P}$, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$) ergab bei Steigungsanalysen in der Flüssig-Flüssig-Extraktion zu große Steigungen (ca. -2 statt -3 für BTP und ca. -1 statt -2 für BTBP und BTPhen).^{33, 173, 175} Eine mögliche Ursache für diese Abweichung ist die Bildung von heteroleptischen Komplexen, welche sowohl den wasserlöslichen Komplexbildner als auch TODGA enthalten und in der organischen Phase löslich sind. Solche Komplexe werden durch das bisher verwendete Modell nicht erfasst und sollten die Steigung in der Steigungsanalyse bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion erhöhen.

Zunächst wurde untersucht, ob und unter welchen Bedingungen sich heteroleptische Komplexe aus N-Donor-Liganden und Diglycolamiden bilden können. Dazu wurden monophasige Untersuchungen durchgeführt, wobei TEDGA als wasserlösliches Analogon zu dem lipophilen TODGA verwendet wurde. SO₃-Ph-BTP ist der am besten untersuchte wasserlösliche N-Donor-Ligand und der erste, bei dem Abweichungen in der Steigungsanalyse von Flüssig-Flüssig-Extraktionen festgestellt wurden.^{33, 101, 126} Daher wurde zunächst die Bildung von heteroleptischen Komplexen aus SO₃-Ph-BTP und TEDGA mit Cm(III) untersucht. Dabei wurde eine Cm(III)-Probe in 10⁻³ mol/L HClO₄ mit 5·10⁻⁶ mol/L SO₃-Ph-BTP versetzt, so dass gemäß Ref.¹⁰¹ eine Mischung aus [Cm(H₂O)₉]³⁺ und [Cm(SO₃-Ph-BTP)]⁻ vorlag. Diese Probe wurde anschließend mit TEDGA titriert und die auftretenden Komplexe mittels TRLFS identifiziert und quantifiziert. Die Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion der TEDGA-Konzentration sind in Abbildung 49 (links) gezeigt.

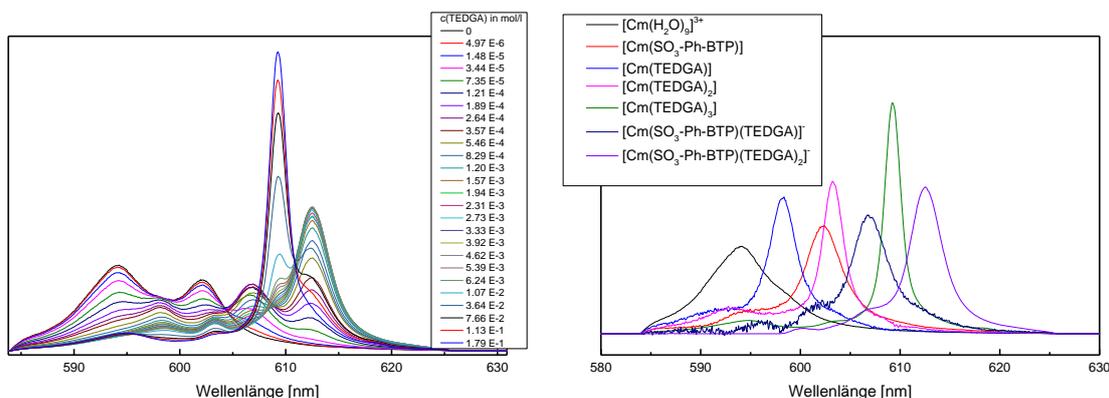


Abbildung 49 links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion der TEDGA-Konzentration in 10⁻³ mol/L HClO₄ in Gegenwart von SO₃-Ph-BTP. [Cm(III)]_{ini} = 10⁻⁷ mol/L, [SO₃-Ph-BTP]_{ini} = 5·10⁻⁶ mol/L. **Rechts:** Spektren der verschiedenen auftretenden Cm(III)-Spezies.

Die Cm(III)-Emissionsspektren weisen mit steigender TEDGA-Konzentration insgesamt sieben Emissionsbanden auf. Vor der Zugabe von TEDGA werden Emissionsbanden bei 593.9 nm and 602.3 nm beobachtet. Diese werden dem Cm(III)-Aquoion und dem [Cm(SO₃-Ph-BTP)]⁻-Komplex zugeordnet und sind in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.^{101, 124} Mit steigender TEDGA-Konzentration treten fünf weitere Emissionsbanden bei 598.3 nm, 603.3 nm, 606.9 nm, 609.2 nm und 612.5 nm auf. Die Emissionsbanden bei 598.3 nm und 603.3 nm werden bei TEDGA-Konzentrationen von 5·10⁻⁶ mol/L bis 3.6·10⁻² mol/L beobachtet und können den [Cm(TEDGA)]³⁺- und [Cm(TEDGA)₂]³⁺-Komplexen zugeordnet werden.¹⁷⁶ Diese stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Emissionsbanden der äquivalenten Komplexe des lipophilen TODGA.³⁶ Die Emissionsbande bei 609.2 nm tritt bei TEDGA-Konzentrationen

$\geq 1.9 \cdot 10^{-3}$ mol/L auf und ist die dominierende Spezies ab TEDGA-Konzentrationen $\geq 1.1 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Diese Emissionsbande resultiert aus der Bildung des $[\text{Cm}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ -Komplexes¹⁷⁶ und ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Emissionsbande des $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3]^{3+}$ -Komplexes.³⁶ Die Emissionsbanden bei 606.9 nm und 612.5 nm dagegen können keiner bisher bekannten Komplexspezies zugeordnet werden.

Für die Speziation des Gesamtsystems wurden die Spektren der verschiedenen Cm(III)-Spezies aus den gemessenen Spektren entfaltet (Abbildung 49 rechts). Mit Hilfe dieser Spektren wurden die Flächenanteile der gebildeten Komplexe als Funktion der TEDGA-Konzentration bestimmt (Abbildung 50). Die unbekannte Komplexspezies mit der Emissionsbande bei 606.9 nm wird ab einer TEDGA-Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L beobachtet und erreicht einen maximalen Flächenanteil von ca. 30% bei $1.9 \cdot 10^{-4}$ mol/L TEDGA. Bei TEDGA-Konzentrationen $\geq 3.4 \cdot 10^{-5}$ mol/L beginnt die Bildung der zweiten unbekannt Komplexspezies. Sie erreicht ein Maximum mit einem Flächenanteil von ca. 70% bei $4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L TEDGA.

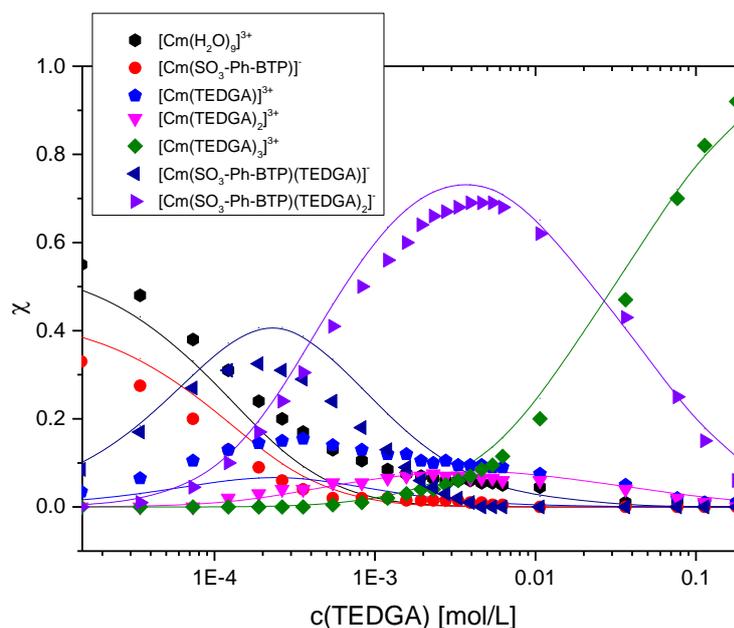


Abbildung 50 Flächenanteile der in Gegenwart von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ und TEDGA auftretenden Komplexspezies als Funktion der TEDGA-Konzentration. Punkte zeigen gemessene Daten, Linien die gerechnete Verteilung mit den Stabilitätskonstanten β_{obs} (ohne Berücksichtigung des FI) $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})] = 5.9$, $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{TEDGA})]^{3+} = 3.3$, $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{TEDGA})_2]^{3+} = 6.5$, $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{TEDGA})_3]^{3+} = 9$, $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})] = 10.1$, $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})_2] = 13.5$.

Da alle Komplexspezies, die ausschließlich $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ oder TEDGA enthalten, bekannt sind, wurde angenommen, dass es sich bei den unbekannt Komplexspezies um heteroleptische Komplexe handelt. Um dies zu überprüfen wurde eine Steigungsanalyse

durchgeführt. Ausgehend von dem $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})]^-$ -Komplex wurde in Abhängigkeit der TEDGA-Konzentration die Bildung der heteroleptischen Komplexe $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})_n]^-$ ($n = 1,2$) quantifiziert (Abbildung 51, links). Für die Spezies mit der Emissionsbande bei 606.9 nm ergibt sich dabei eine Steigung von 1.0. Dies zeigt die Koordination eines TEDGA-Moleküls ausgehend vom $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})]^-$ -Komplex und identifiziert die Komplexspezies damit als den heteroleptischen $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})]^-$ -Komplex. Ausgehend von diesem Komplex wird für die Emissionsbande bei 612.5 nm eine Steigung von 1.1 erhalten, was die Koordination eines weiteren TEDGA-Moleküls zeigt. Somit wird diese Spezies als $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})_2]^-$ identifiziert. Diese Ergebnisse beweisen, dass eine Bildung von heteroleptischen Diglycolamid/N-Donor-Komplexen möglich ist.

Neben der Stöchiometrie der gebildeten heteroleptischen Komplexe wurden auch die konditionalen Stabilitätskonstanten unter Berücksichtigung der FI-Faktoren ($\text{FI}([\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})]^-) = 1.6$, $\text{FI}([\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})_2]^-) = 20$) als $\log\beta_{[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})]^-} = 9.9 \pm 0.2$ und $\log\beta_{[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})_2]^-} = 12.2 \pm 0.3$ bestimmt.

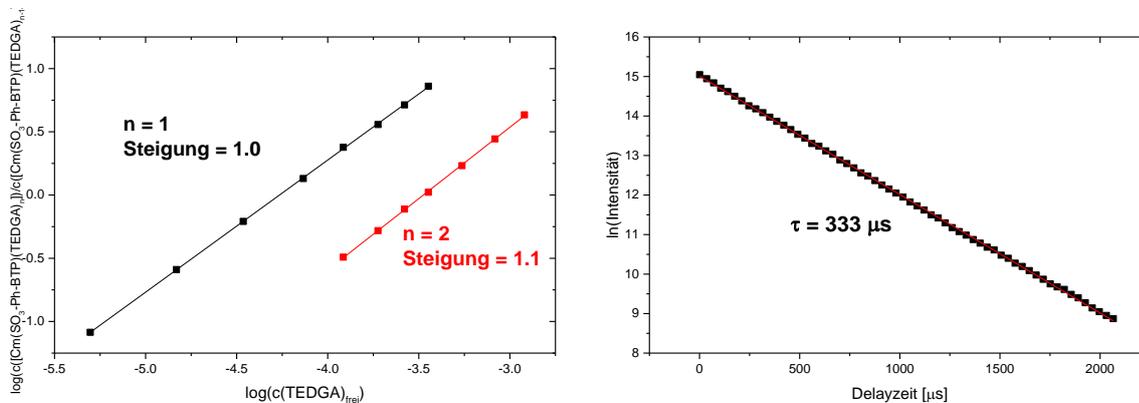


Abbildung 51 links: Doppeltlogarithmische Auftragung des Konzentrationsverhältnisses von $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})_n]^-$ zu $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})_{n-1}]^-$ ($n = 1,2$) gegen die freie TEDGA-Konzentration. **Rechts:** Logarithmische Auftragung der Fluoreszenzintensität des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})_2]^-$ -Komplexes gegen die Delayzeit zur Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauer. $[\text{TEDGA}] = 7.65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[\text{Cm(III)}] = 8.29 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, $[\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}] = 8.32 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Zur weiteren Charakterisierung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})(\text{TEDGA})_2]^-$ -Komplexes wurde die Fluoreszenzlebensdauer des Komplexes anhand der Abnahme der Fluoreszenzintensität als Funktion der Delayzeit in einem Wellenlängenbereich von 612 – 613.5 nm bestimmt (Abbildung 51 rechts). Dies ergibt einen Wert von 333 μs . Dieser Wert ist kürzer als die Fluoreszenzlebensdauer des $[\text{Cm}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ -Komplexes ($\tau = 546 \mu\text{s}$) und länger als die Fluoreszenzlebensdauer des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})_3]^{9-}$ -Komplexes ($\tau = 202 \mu\text{s}$).¹⁰¹ Der Grund für

diese Unterschiede liegt in den unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der verwendeten Liganden. Bei TEDGA handelt es sich um einen „nicht-quencheden“ Liganden, daher können die Fluoreszenzlebensdauern der Cm(III)-TEDGA-Komplex anhand der Kimura-Gleichung beschrieben werden.¹⁵² Im Gegensatz dazu „quencht“ SO₃-Ph-BTP die Fluoreszenz von Cm(III) durch die Wechselwirkung des π -Systems des Liganden mit den angeregten Zuständen von Cm(III). Daher weisen Cm(III)-SO₃-Ph-BTP-Komplexe deutlich kürzere Lebensdauern auf als nach der Kimura Gleichung zu erwarten ist.^{101, 126} [Cm(SO₃-Ph-BTP)(TEDGA)₂]⁻ enthält sowohl einen „quencheden“ als auch zwei „nicht-quencheden“ Liganden. Daher ist eine Fluoreszenzlebensdauer, die zwischen der des [Cm(TEDGA)₃]³⁺- und des [Cm(SO₃-Ph-BTP)₃]⁹⁻-Komplexes liegt zu erwarten. Die beobachtete Fluoreszenzlebensdauer von 333 μ s bestätigt somit die Zuordnung mittels Steigungsanalyse.

Neben der Bildung von heteroleptischen Diglycolamid/N-Donor-Komplexen mit SO₃-Ph-BTP wurde auch die Bildung von heteroleptischen Komplexen mit dem tetradentaten SO₃-Ph-BTBP untersucht, da auch bei den tetradentaten Komplexbildnern SO₃-Ph-BTBP/BTPhen zu geringe Steigungen in der Extraktion beobachtet wurden.^{163, 175} Daher wurde in Analogie zu den Untersuchungen von heteroleptischen SO₃-Ph-BTP/TEDGA-Komplexen in einer Cm(III)-SO₃-Ph-BTBP-Lösung in 10⁻³ mol/L HClO₄ schrittweise die TEDGA-Konzentration erhöht. Die erhaltenen Cm(III)-Emissionsspektren sind in Abbildung 52 (links) dargestellt.

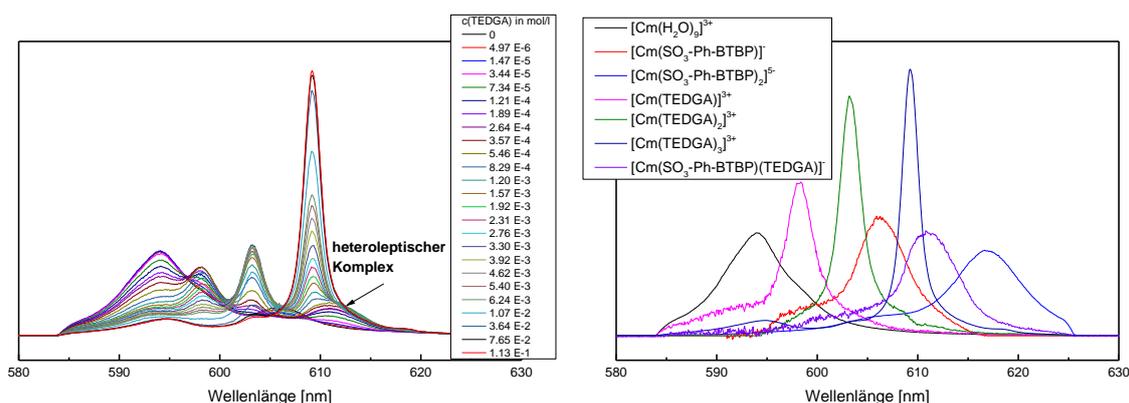


Abbildung 52 links: Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion der TEDGA-Konzentration in 10⁻³ mol/L HClO₄ in Gegenwart von SO₃-Ph-BTBP. [Cm(III)]_{ini} = 10⁻⁷ mol/L, [SO₃-Ph-BTBP]_{ini} = 4·10⁻⁷ mol/L. **Rechts:** Spektren der verschiedenen Cm(III)-Spezies.

Vor der Zugabe von TEDGA werden drei Emissionsbanden bei 593.9 nm, 606.2 nm und 618.9 nm beobachtet. Diese resultieren von dem Cm(III)-Aquoion und den [Cm(SO₃-Ph-BTBP)_n]⁽⁴⁻ⁿ⁻³⁾⁻ (n = 1,2) Komplexen und stimmen sehr gut mit den Daten aus Ref.^{91, 163} überein. Mit steigender TEDGA-Konzentration werden vier weitere Emissionsbanden bei 598.2 nm,

603.2 nm, 609.2 nm und 611.2 nm beobachtet. Die Emissionsbande bei 598.2 nm tritt ab einer TEDGA-Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L auf und erreicht ein Maximum bei $5.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L TEDGA. Ab $3.4 \cdot 10^{-5}$ mol/L TEDGA wird die Emissionsbande bei 603.2 nm beobachtet, mit einem Maximum von ca. 30% bei einer TEDGA-Konzentration von 3.3 mmol/L. Diese Emissionsbanden werden den $[\text{Cm}(\text{TEDGA})]^{3+}$ - und $[\text{Cm}(\text{TEDGA})_2]^{3+}$ -Komplexen zugeordnet.¹⁷⁶ Die Bildung des $[\text{Cm}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ -Komplexes mit einer Emissionsbande bei 609.2 nm beginnt ab einer TEDGA-Konzentration von $8.3 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Ab 4.6 mmol/L TEDGA stellt dieser Komplex die dominierende Spezies dar. Damit konnte lediglich die Bande bei 611.2 nm nicht als einer der bekannten $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ - oder TEDGA-Komplexe identifiziert werden. Die aus den Emissionsspektren entfalteten Spektren der verschiedenen Spezies sind in Abbildung 52 gezeigt und wurden zur Quantifizierung der Flächenanteile der Komplexspezies in den gemessenen Emissionsspektren als Funktion der TEDGA-Konzentration verwendet (Abbildung 53 links).

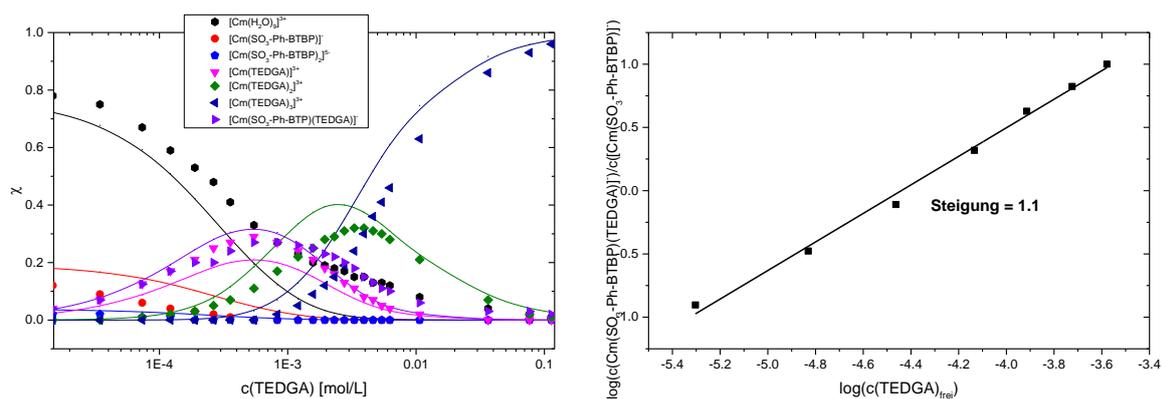


Abbildung 53 links: Flächenanteile der in Gegenwart von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ und TEDGA auftretenden Komplexspezies als Funktion der TEDGA-Konzentration. Punkte zeigen gemessene Daten, Linien die gerechnete Verteilung mit den Stabilitätskonstanten β_{obs} (ohne Berücksichtigung des FI) $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})]^- = 5.8$, $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-} = 11.5$, $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{TEDGA})]^{3+} = 3.3$, $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{TEDGA})_2]^{3+} = 6.5$, $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{TEDGA})_3]^{3+} = 9$, $\log\beta_{\text{obs}} [\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})(\text{TEDGA})]^- = 9.9$. **Rechts:** Doppeltlogarithmische Auftragung des Konzentrationsverhältnisses von $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})(\text{TEDGA})_n]^-$ zu $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})]^-$ gegen die freie TEDGA-Konzentration.

Ausgehend von dem $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})]^-$ -Komplex wurde die Anzahl der koordinierten TEDGA-Moleküle für den Komplex mit der Emissionsbande bei 611.2 nm mittels Steigungsanalyse bestimmt. Bei doppelt logarithmischer Auftragung des Konzentrationsverhältnisses $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})(\text{TEDGA})_n]^-/[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})]^-$ gegen die TEDGA-Konzentration ergibt sich eine Steigung von 1.1, was die Koordination eines TEDGA-Moleküls beweist. Daher handelt es sich bei der Komplexspezies um den $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})(\text{TEDGA})]^-$ -Komplex. Unter Berücksichtigung des FI-Faktors ($\text{FI}([\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})(\text{TEDGA})]^-) = 14$) wurde die konditionale Stabilitätskonstante zu $\log\beta_{[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})(\text{TEDGA})]^-} = 8.7 \pm 0.3$ bestimmt. Diese Untersuchungen zeigen eindeutig,

dass auch bei tetradentaten Komplexbildnern die Bildung von heteroleptischen Komplexen mit Diglycolamidliganden möglich ist.

Zur Untersuchung, ob sich heteroleptische Komplexe auch bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion bilden, wurden Batchextraktionsexperimente aus Cm(III)-Lösungen mit und ohne SO₃-Ph-BTP/BTBP in der wässrigen Phase durchgeführt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und mittels TRLFS untersucht. Die Cm(III)-Emissionsspektren sind in Abbildung 54 gezeigt.

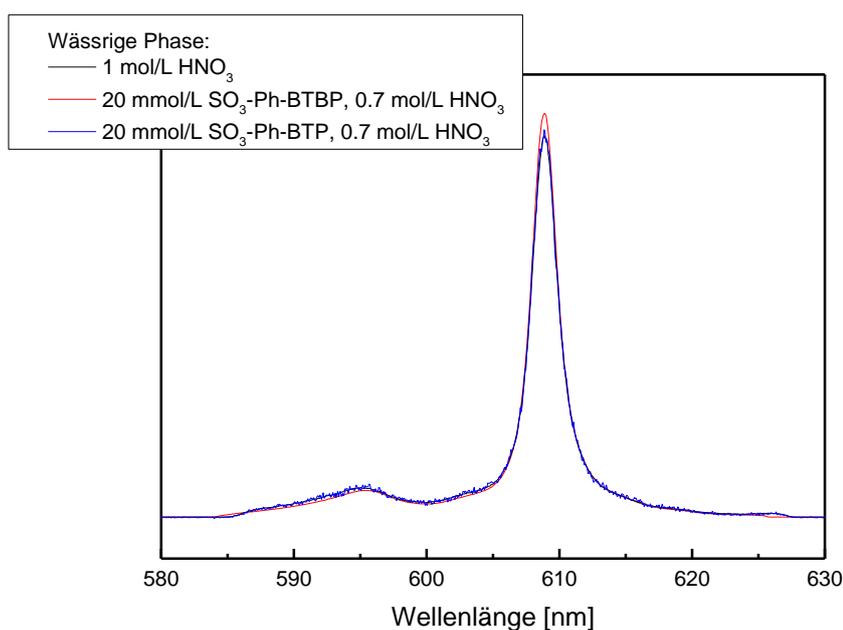


Abbildung 54 Normierte Cm(III)-Emissionsspektren der organischen Phase nach der Extraktion mit verschiedenen wässrigen Phasen. Wässrige Phasen: 1 mol/L HNO₃ (schwarz), 20 mmol/L SO₃-Ph-BTBP in 0,7 mol/L HNO₃ (rot) und 20 mmol/L SO₃-Ph-BTP in 0,7 mol/L HNO₃ (blau). Organische Phase: 0,2 mol/L TODGA in Exxsol D80 + 5% vol Octanol.

Der Vergleich der flächennormierten Cm(III)-Emissionsspektren der organischen Phase der Extraktionsexperimente mit und ohne Komplexbildner in der wässrigen Phase zeigt ausschließlich die Emissionsbande des [Cm(TODGA)₃](NO₃)₃-Komplexes. Dies bedeutet, dass heteroleptische Komplexe während der Extraktion nicht oder nur zu einem sehr geringen Anteil gebildet werden.

Eine weitere Möglichkeit, heteroleptische Komplexe in Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimenten nachzuweisen, stellt die Eu(III)-Excitationspektroskopie dar. Hierfür wurde der ⁵D₀ → ⁷F₀-Übergang verwendet. Bei diesem Übergang resultiert für jede Spezies eine symmetrische Absorptionsbande, da keines der involvierten Energieniveaus aufspalten kann. Dies erleichtert die Identifikation von Spezies mit geringer Intensität. Zum

Nachweis von möglichen heteroleptischen Komplexen wurde ein Extraktionsexperiment mit Eu(III) und SO₃-Ph-BTP in der wässrigen Phase und TODGA in der organischen Phase durchgeführt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese mittels TRLFS untersucht. Dabei wurde die Intensität der Emissionsbande des ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergangs als Funktion der Anregungswellenlänge detektiert (Abbildung 55, links), wobei für die Anregung der Energiebereich des ⁵D₀ → ⁷F₀-Übergangs (578.9 nm – 582 nm, 17247 cm⁻¹ - 17182 cm⁻¹) verwendet wurde (Abbildung 55 rechts).

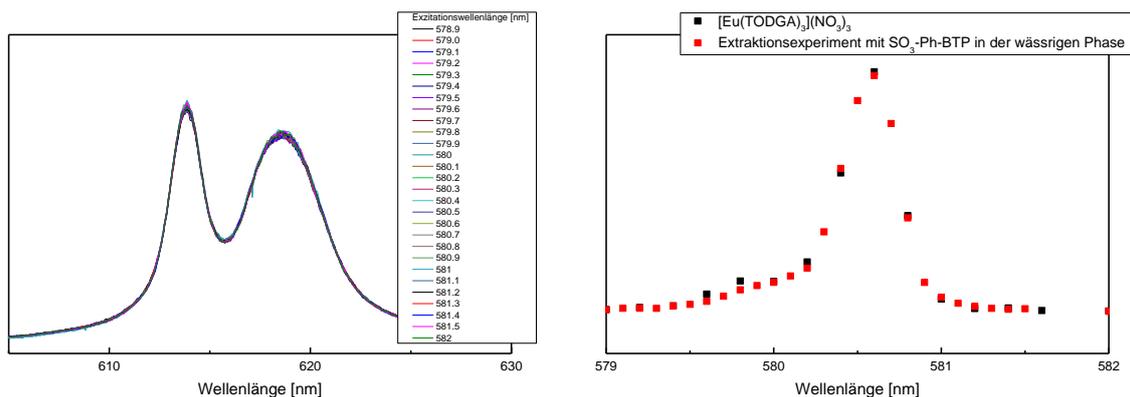


Abbildung 55 links Normierte Eu(III)-Emissionsspektren des ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergangs nach der Extraktion von Eu(III) aus einer SO₃-Ph-BTP-Lösung in eine organische TODGA Phase als Funktion der Excitationswellenlänge. **Rechts:** Eu(III)-Excitationsspektrum der organischen Phase im Vergleich zum Excitationsspektrum des [Eu(TODGA)₃](NO₃)₃-Komplexes. Experimentelle Bedingungen: Wässrige Phase: 30 mmol/L Eu(III), 20 mmol/L SO₃-Ph-BTP in 0.5 mol/L HNO₃. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA + 5% vol Octanol in Exxsol D80 bzw. als Referenz [Eu(TODGA)₃](NO₃)₃ in Exxsol D80 + 5% vol. Octanol.

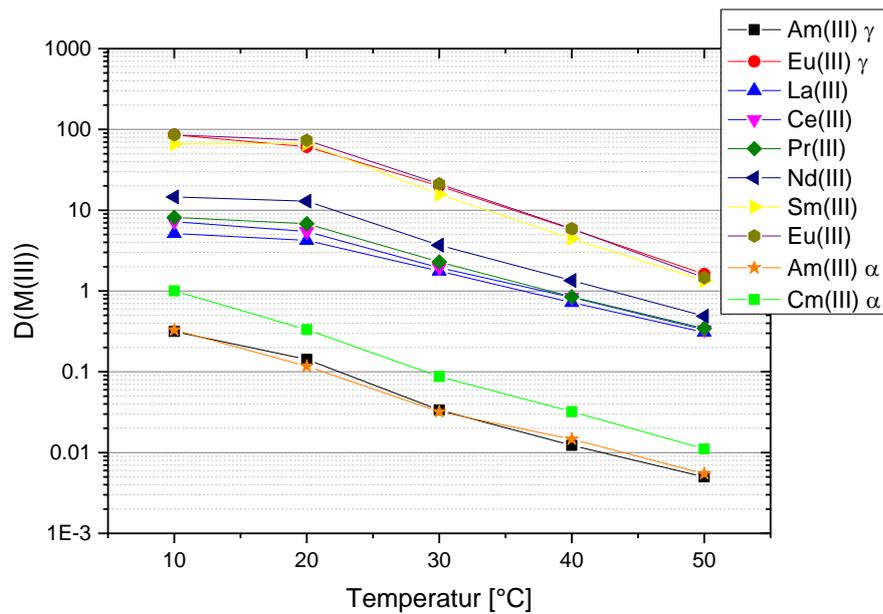
Abbildung 55 (links) zeigt die normierten Eu(III)-Emissionsspektren der organischen Phase als Funktion der Anregungswellenlänge. Hier sind keine Veränderungen in der Aufspaltung oder dem Intensitätsverhältnis der einzelnen Banden zu beobachten. Auch das Excitationsspektrum der Eu(III)-⁷F₀-Bande zeigt nur einen Übergang bei 580.6 nm, der dem [Eu(TODGA)₃](NO₃)₃-Komplex zugeordnet werden kann. Das bedeutet, dass auch mittels Excitationsspektroskopie keine heteroleptischen Komplexe unter den Bedingungen der Flüssig-Flüssig-Extraktion nachgewiesen werden konnten.

Der Grund hierfür könnte darin liegen, dass unter den gewählten experimentellen Bedingungen der Anteil der heteroleptischen Komplexe so gering ist, dass diese neben den stark fluoreszierenden TODGA-Komplexen von Eu(III) mit den verwendeten Methoden nicht nachgewiesen werden können. Aus diesem Grund soll die Bildung von heteroleptischen Komplexen auch mittels HPLC-MS in einer Kooperation mit der Warschauer Universität für Technologie untersucht werden. Ziel dieser Kooperation ist es sehr geringe Anteile von

heteroleptischen Komplexen mittels HPLC zu isolieren und massenspektrometrisch nachzuweisen.

4.2.5 Temperaturabhängigkeit der Verteilungsverhältnisse im SO₃-Ph-BTBP/TODGA-System

Die Temperatur hat häufig einen ausgeprägten Einfluss auf die Verteilungsverhältnisse der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden.^{75, 83} Deshalb ist die Temperaturabhängigkeit des AmSel-Extraktionssystems SO₃-Ph-BTBP/TODGA von großem Interesse für die Prozessentwicklung. Daher wurden Batchextraktionsexperimente bei verschiedenen Temperaturen (10 - 50°C) durchgeführt, und die Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III), Y(III), La(III) und der Ln(III) als Funktion der Temperatur bestimmt. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 56 dargestellt.



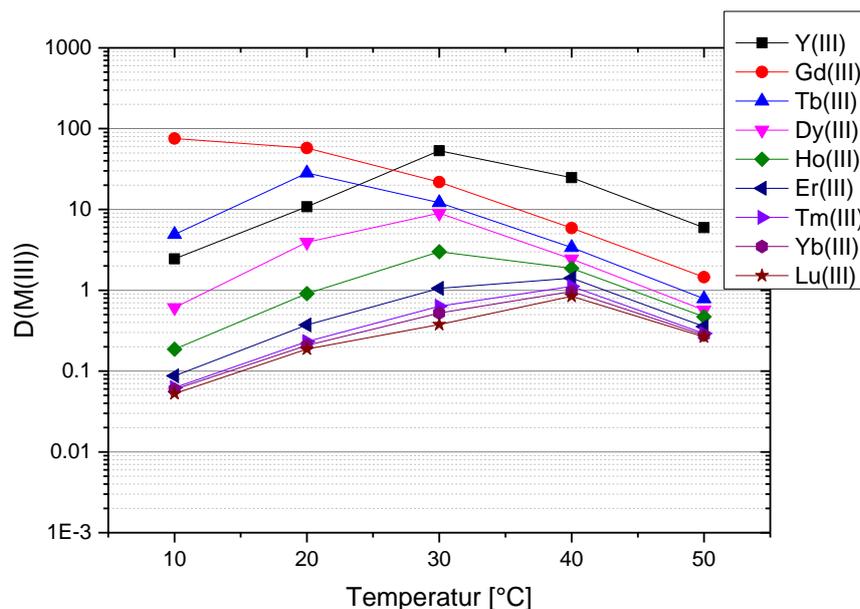


Abbildung 56 Oben: Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III), La(III) und der leichten Ln(III) (Ce(III) – Eu(III)) als Funktion der Temperatur. **Unten:** Verteilungsverhältnisse von Y(III) und der schweren Ln(III) (Eu(III) - Lu(III)) als Funktion der Temperatur. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in Exxsol + 5% vol. Octanol. Wässrige Phase: $^{241}\text{Am(III)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$, $^{154}\text{Eu(III)}$ je 1 kBq/ml + je 6 mg/L Y(III), La(III) and Ce(III) – Lu(III) und 20 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in 0.5 mol/L HNO_3 . A/O = 1.

Für Am(III), Cm(III), La(III) und die leichten Ln(III) ist mit steigender Temperatur eine Abnahme der Verteilungsverhältnisse zu beobachten. So nehmen die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Cm(III) zwischen 10°C und 50°C um fast zwei Größenordnungen ab. Bei den leichten Ln(III) ist eine Abnahme der Verteilungsverhältnisse um mehr als eine Größenordnung zu beobachten. Diese Abnahme zeigt, dass es sich bei der Extraktion der An(III), La(III) und leichten Ln(III) im $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -System um einen exothermen Prozess handelt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Abnahme der Verteilungsverhältnisse und der exothermen Reaktion bei der Extraktion von M(III) mit TODGA, die durch temperaturabhängige Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimente nachgewiesen wurde.¹⁷⁷ Die temperaturabhängige Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ unter den Bedingungen der Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde in Kapitel 4.1.3 beschrieben. Die Ergebnisse zeigen mit $\Delta_{\text{RH}_2} = -8.8 \text{ kJ/mol}$ für die Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes eine schwach exotherme Komplexierungsreaktion. Auch für Eu(III) wurde nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Komplexierung durch $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ beobachtet. Dies lässt auf einen geringen Effekt der Komplexierung von M(III) durch $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ auf die Temperaturabhängigkeit der Verteilungsverhältnisse im AmSel-System schließen. Daher wird die Temperaturabhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von

Am(III), Cm(III), La(III) und den leichten Ln(III) hauptsächlich durch die Temperaturabhängigkeit der Extraktion durch TODGA beeinflusst.

Bei Y(III) und den schweren Ln(III) ist zunächst ein Anstieg der Verteilungsverhältnisse mit steigender Temperatur zu beobachten (Abbildung 56 unten). Nach dem Erreichen eines Maximums nehmen die Verteilungsverhältnisse wieder ab, wie es auch für die An(III), La(III) und leichten Ln(III) beobachtet wird. Die Lage des Maximums ist dabei vom Ionenradius des untersuchten Metallions abhängig, was ebenfalls bei der Salpetersäureabhängigkeit der Verteilungsverhältnisse beobachtet wurde.

Die Abnahme der Verteilungsverhältnisse von Y(III) und den schweren Ln(III) bei erhöhten Temperaturen kann, wie bei Am(III), Cm(III), La(III) und den leichten Ln(III), durch die exotherme Extraktionsreaktion mit TODGA erklärt werden. Bei niedrigen Temperaturen ist jedoch eine entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit der Verteilungsverhältnisse zu beobachten. Offensichtlich treten bei diesen Metallionen bei niedrigen Temperaturen bisher nicht charakterisierte Komplexe in dem SO₃-Ph-BTBP/TODGA-System auf, die für die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit verantwortlich sind. Die Verteilungsverhältnisse von Y(III) und den schweren Ln(III) hängen dabei vom Ionenradius der Metallionen ab, was insbesondere an den temperaturabhängigen Verteilungsverhältnissen von Y(III) zu erkennen ist. Bei niedrigen Temperaturen liegen die Verteilungsverhältnisse von Y(III) ($r_{Y(III)} = 1.08 \text{ \AA}$) zwischen denen von Tb(III) ($r_{Tb(III)} = 1.10 \text{ \AA}$) und Dy(III) ($r_{Dy(III)} = 1.07 \text{ \AA}$). Bei hohen Temperaturen dagegen, wenn die Verteilungsverhältnisse mit der Temperatur abnehmen, sind die Verteilungsverhältnisse von Y(III) deutlich größer als die von Tb(III) und Dy(III) ($SF_{Y(III)/Tb(III)} = 7.5$, $SF_{Y(III)/Dy(III)} = 10$). Dies verdeutlicht, dass im AmSel-System in Abhängigkeit der Temperatur unterschiedliche Komplexe von Y(III) und den schweren Ln(III) mit unterschiedlichen Selektivitäten gebildet werden. Dies stellt jedoch kein Problem für die Implementierung des AmSel-Prozesses dar, da die schweren Ln(III) nicht im PUREX-Raffinat enthalten sind und somit nur eine Abtrennung von Am(III) von Cm(III) und den leichten Ln(III) erfolgen muss.

4.2.6 Löslichkeit der Am(III)- und Ln(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexe

Die ersten mit dem AmSel-System durchgeführten Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimente enthielten je 24 mg/L an den verschiedenen Ln(III) sowie La(III) und Y(III). Daraus resultiert eine M(III)-Konzentration von etwa 400 mg/L in der wässrigen Phase vor Kontakt mit der organischen Phase. Unter diesen Bedingungen wurde bei Säurestärken bis 0.38 mol/L die

Bildung eines Niederschlags beobachtet. Da dieser nur bei Anwesenheit der Ln(III) und von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ auftrat, wurde vermutet, dass es sich dabei um einen schwer löslichen Ln(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Komplex handelt.

Zur Charakterisierung dieses Niederschlags wurde durch Zugabe einer Nd(III)-Lösung zu einer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Lösung ein vergleichbarer Niederschlag erzeugt. Dieser Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt, getrocknet und mittels REM-EDX, XPS und XRD analysiert. Dabei wurde durch REM-EDX und XPS der relative Gehalt der im Niederschlag enthaltenen Elemente ($Z > 4$) in Atom% und die Topographie des Niederschlags bestimmt. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass es sich bei dem Niederschlag um ein amorphes Präzipitat handelt (Abbildung 57).

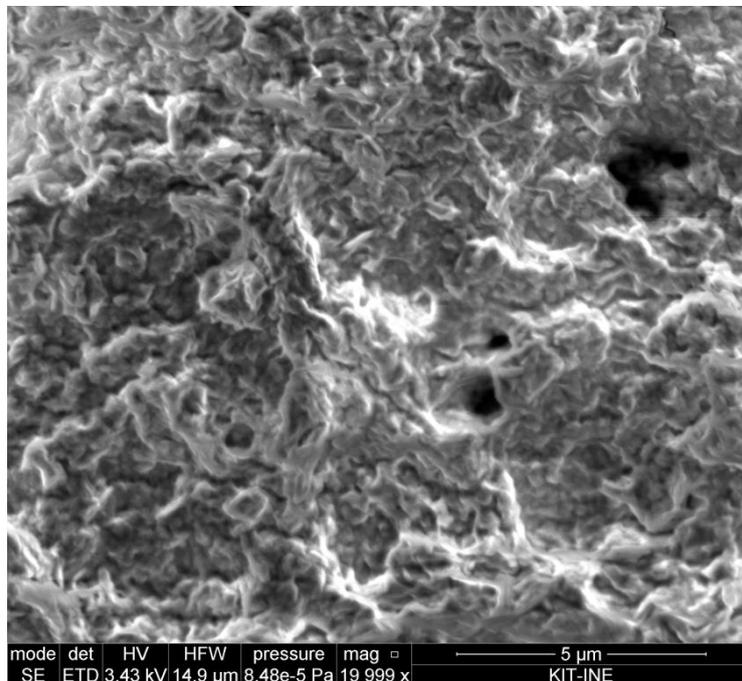


Abbildung 57 REM-Aufnahme des Nd(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ Niederschlags.

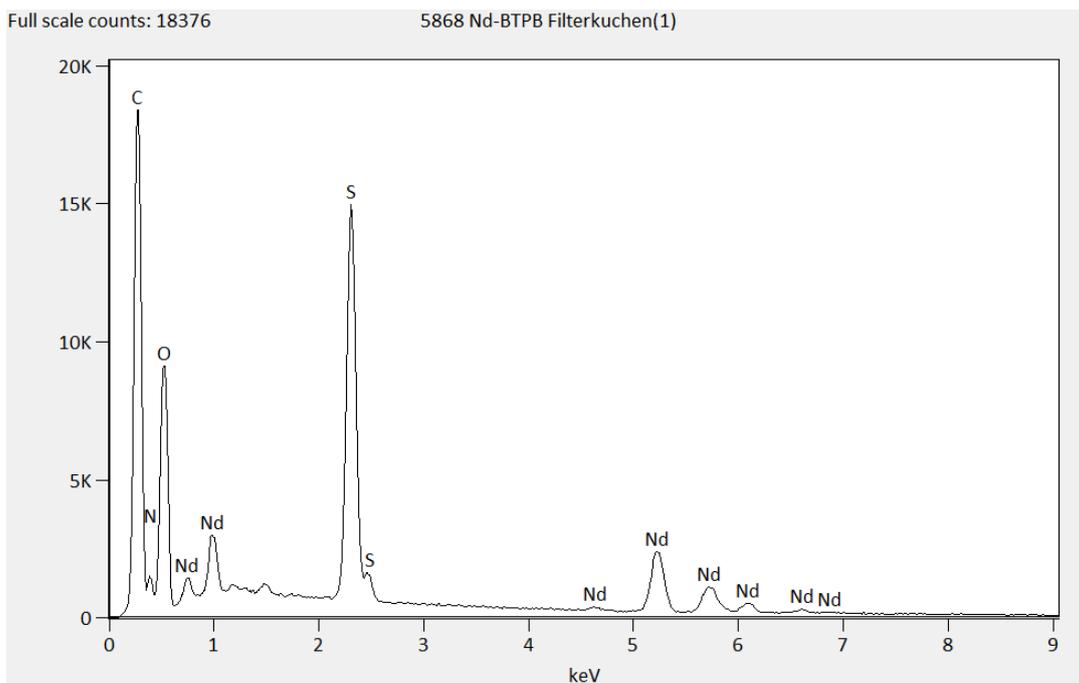
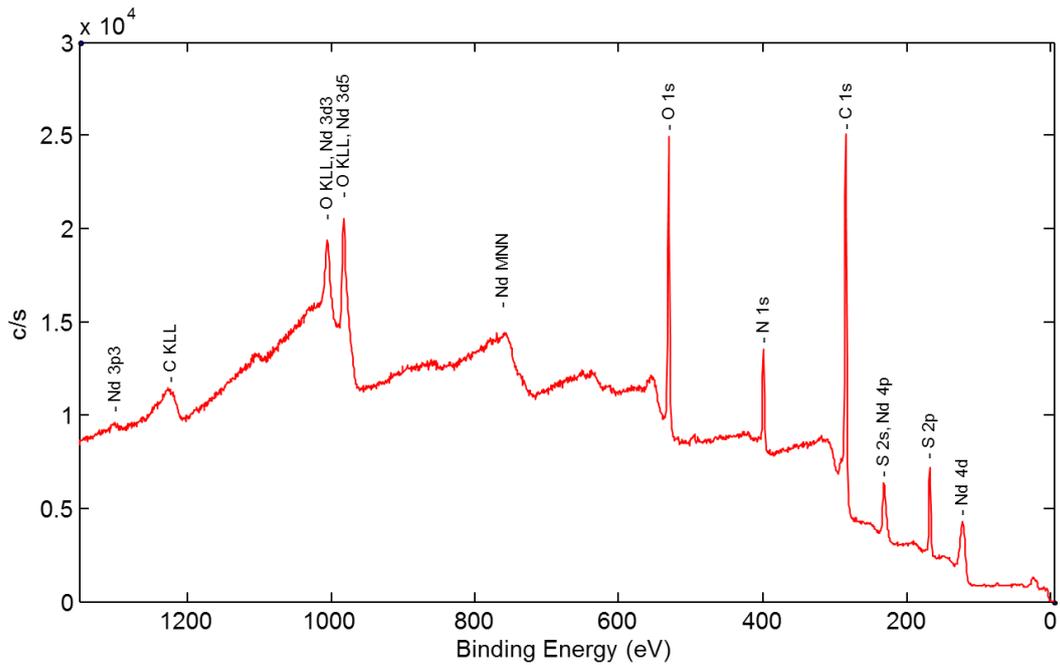


Abbildung 58 Oben: Röntgenphotoelektronenspektrum des Nd(III)-SO₃-Ph-BTBP-Niederschlags. Die zur Identifikation der Elemente verwendeten Banden sind mit dem zugeordneten Übergang des jeweiligen Elements beschriftet. **Unten:** EDX-Spektrum des Nd(III)-SO₃-Ph-BTBP-Niederschlags.

Das XPS-Spektrum zeigt die Anwesenheit von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, resultierend aus SO₃-Ph-BTBP, sowie von Neodym. In Tabelle 6 und Tabelle 7 sind die im Feststoff enthaltenen Elemente und ihre Verhältnisse zueinander im Vergleich zu dem freien SO₃-Ph-BTBP-Liganden aufgeführt. Mittels XPS wurde ein Stickstoff-Neodym-Verhältnis von 3.9 bestimmt. Für den Nd(III)-SO₃-Ph-BTBP-1:1-Komplex wäre ein Stickstoff-Neodym-Verhältnis von 8 und für den 1:2-Komplex ein Verhältnis von 16 zu

erwarten. Der Nd(III)-Gehalt des Niederschlags ist deutlich höher als für Nd(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexe zu erwarten wäre. Daher wurde der Niederschlag mittels Pulverdiffraktometrie auf kristalline Nd(III)-Kopräzipitate untersucht. Das Spektrum (Abbildung 96, Anhang) zeigt keine Signale, die kristallinen Nd(III)-Phasen zugeordnet werden können. Eine mögliche Erklärung für den hohen Nd(III)-Gehalt könnte die Kopräzipitation von Nd(III) als Gegenion zu den anionischen Nd(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexen darstellen. Diese Hypothese wird durch die Abwesenheit von Natrium in dem Niederschlag unterstützt. Da SO₃-Ph-BTBP als Natriumsalz eingesetzt wird, enthält die Lösung vier Äquivalente Na(I) pro SO₃-Ph-BTBP. Da dieses Na(I) nicht im Niederschlag enthalten ist, muss ein anderes Gegenion zum Erreichen der Ladungsneutralität vorhanden sein, wobei Nd(III) als einziges Metallkation im Niederschlag per EDX und XPS nachgewiesen wurde.

Tabelle 6 Elementgehalte des Nd(III)-SO₃-Ph-BTBP Niederschlags in Atom% bestimmt durch REM-EDX und XPS im Vergleich zur Elementzusammensetzung des SO₃-Ph-BTBP-Liganden.

	C	N	S	O	Nd
SO ₃ -Ph-BTBP	62.5	12.5	6.25	18.75	-
REM-EDX	62.8	10.4	3.9	19.5	3.4
XPS	60.6	9.8	5.6	21.5	2.5

Tabelle 7 Elementverhältnisse des mit REM-EDX und XPS bestimmten Elementgehalts des Nd(III)-SO₃-Ph-BTBP-Niederschlags im Vergleich zu denen des SO₃-Ph-BTBP-Liganden

	[C]/[S]	[C]/[N]	[N]/[S]	[N]/[Nd]
SO ₃ -Ph-BTBP	10	5	2	-
REM-EDX	16.1	3.2	2.7	3.1
XPS	10.8	6.2	1.8	3.9

Zur Überprüfung, ob Niederschläge auch in einem zweiphasigen System mit einer organischen Phase, die mit für ein PUREX-Raffinat realistischen Ln(III)-Konzentrationen beladen ist, auftreten wurde eine organische Phase (0.2 mol/L TODGA in Exxsol D 80 + 5% vol. Octanol) durch Kontakt mit einem inaktiven PUREX-Raffinat-Simulat^{39, 178} mit einer Ln(III)-Gesamtkonzentration von 2.72 g/L beladen. Diese Phase wurde anschließend mit einer 20 mmol/L SO₃-Ph-BTBP-Lösung in 0.5 mol/L HNO₃ kontaktiert. Dabei wurde auch nach einer Kontaktzeit von 30 Tagen kein Niederschlag beobachtet. Der Grund für das Ausbleiben von Niederschlägen ist die sehr gute An(III)/Ln(III)-Selektivität des SO₃-Ph-92

BTBP/TODGA-Systems, aufgrund deren die Ln(III)-Konzentrationen in der wässrigen Phase sehr niedrig ist und somit die Löslichkeit der Ln(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexe kein Problem für den AmSel-Prozess darstellt.

Aufgrund des Am(III)-Gehalts von abgebranntem Kernbrennstoff und der Verdünnung während des PUREX-Prozesses beträgt die Am(III)-Konzentration während der selektiven Rückextraktion durch SO₃-Ph-BTBP ca. 250 mg/L. Um zu untersuchen, ob sich unter diesen Bedingungen schwer lösliche Am(III)-Komplexe bilden, wurde eine mit 625 mg/L Am(III) beladene organische Phase (0.2 mol/L TODGA in Exxsol D 80 + 5%vol. Octanol) mit einer 20 mmol/L SO₃-Ph-BTBP-Lösung kontaktiert. Die Salpetersäurekonzentration in der wässrigen Phase betrug nach dem Kontaktieren mit der beladenen organischen Phase 0.5 mol/L. Unter diesen Bedingungen ist anhand der Verteilungsverhältnisse von Am(III) im AmSel-System eine Am(III)-Konzentration von ca. 500 mg/L in der wässrigen Phase zu erwarten, was mittels γ -Spektroskopie bestätigt wurde. Dabei wurde nach dem Phasenkontakt kein Niederschlag beobachtet. Die Lösung blieb für 21 Tage stabil, sodass eine Beeinträchtigung des AmSel-Prozesses durch schwerlösliche Am(III)-Komplexe auch bei hohen Am(III)-Konzentrationen ausgeschlossen werden kann.

4.2.7 Beladung des SO₃-Ph-BTBP/TODGA-Systems

Zur Etablierung des AmSel-Prozesses ist neben der Selektivität der verwendeten Liganden auch das Extraktionsverhalten bei hohen Metallionenkonzentrationen ein wichtiger Parameter. Daher wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der im System vorliegenden Metallionenkonzentration durchgeführt. Dazu wurde eine organische Phase (0.2 mol/L TODGA in Exxsol D80 + 5%vol. Octanol) mit Eu(III) im Konzentrationsbereich von 2 mmol/L bis 66 mmol/L, sowie mit ²⁴¹Am(III), ²⁴⁴Cm(III) und ¹⁵⁴Eu(III) beladen. Anschließend wurden die beladenen organischen Phasen mit einer SO₃-Ph-BTBP-Lösung in 0.36 mol/L Salpetersäure kontaktiert, wobei sich durch die Freisetzung von koextrahierter Salpetersäure aus der beladenen organischen Phase eine Salpetersäurekonzentration von 0.5 mol/L in der wässrigen Phase ergab. Die Verteilungsverhältnisse als Funktion der Beladung mit Eu(III) sind in Abbildung 59 dargestellt.

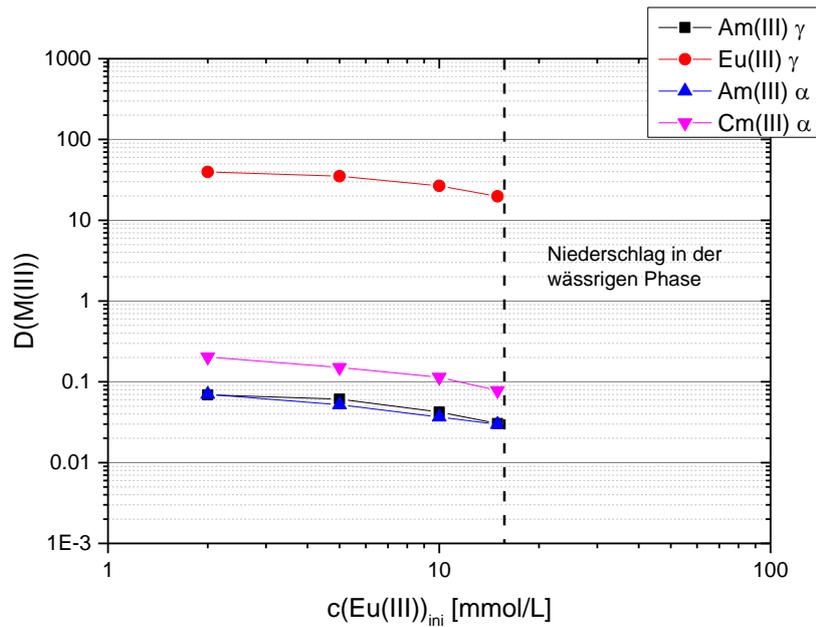


Abbildung 59 Verteilungsverhältnisse von Am(III), Cm(III) und Eu(III) als Funktion der Eu(III)-Konzentration. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in Exxsol + 5% vol. Octanol, $^{241}\text{Am(III)}$, $^{244}\text{Cm(III)}$, $^{154}\text{Eu(III)}$ je 1 kBq/ml + verschiedene $\text{Eu(NO}_3)_3$ Konzentrationen und 0.14 mol/L HNO_3 . Wässrige Phase: 20 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in 0.36 mol/L HNO_3 . A/O = 1.

Die Verteilungsverhältnisse der untersuchten Metallionen nehmen mit steigender Eu(III)-Konzentration ab. Dabei wird bei einem Anstieg der Eu(III)-Konzentration von 2 mmol/L auf 15 mmol/L eine Abnahme der Verteilungsverhältnisse um den Faktor zwei beobachtet. Diese Abnahme kann durch die Beladung der organischen Phase und den damit verbundenen Verbrauch freier TODGA-Moleküle erklärt werden. So werden gemäß Gleichung 1 drei Äquivalente TODGA für die Extraktion eines Eu(III)-Ions benötigt. Aufgrund des Eu(III)-Verteilungsverhältnisses von 20 ergibt sich bei einer Eu(III)-Konzentration von 15 mmol/L eine Konzentration von 14.3 mmol/L in der organischen Phase. Folglich werden 42.9 mmol/L TODGA für die Komplexierung von Eu(III) benötigt, weshalb die freie TODGA-Konzentration in der organischen Phase von 200 mmol/L auf 157.1 mmol/L sinkt. Nach Gleichung 22 folgt daraus eine Abnahme der Verteilungsverhältnisse um den Faktor 2.1 zwischen 2 mmol/L und 15 mmol/L Eu(III), was in sehr guter Übereinstimmung mit den beobachteten Verteilungsverhältnissen steht. Die Tatsache, dass die Verteilungsverhältnisse des $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -Systems bei hohen Eu(III)-Konzentrationen hauptsächlich durch die Konzentration von TODGA bestimmt wird, steht in sehr guter Übereinstimmung mit der exzellenten Selektivität von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ für die Komplexierung von An(III) und reflektiert die niedrigen Eu(III)-Konzentrationen in der wässrigen Phase. Ab einer Eu(III)-Konzentration von ≥ 33 mmol/L erfolgt eine Niederschlagsbildung in der wässrigen Phase als Folge der Bildung von schwer löslichen Eu(III)-Komplexen mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ (siehe Kapitel 4.2.6).

4.2.8 Hydrolyse- und Radiolysestabilität des SO₃-Ph-BTBP/TODGA-Systems

Für eine erfolgreiche Anwendung des SO₃-Ph-BTBP/TODGA-Systems im Hinblick auf einen technischen Prozess zur Abtrennung von Am(III) von Cm(III) und den Ln(III) stellt neben der Selektivität auch die Stabilität der Liganden einen wichtigen Faktor dar. Daher wurden Untersuchungen zur Stabilität des SO₃-Ph-BTBP/TODGA-Systems gegenüber Hydrolyse durch Salpetersäure und Radiolyse durch den alpha-Zerfall von Americium (²⁴¹Am(III) + ²⁴³Am(III)) durchgeführt.

Zur Untersuchung der Hydrolysestabilität wurden die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) in dem AmSel-Extraktionssystem (SO₃-Ph-BTBP/TODGA) als Funktion der Kontaktzeit mit 0.5 mol/L bzw. 2.0 mol/L HNO₃ bestimmt. Dazu wurden Batchexperimente durchgeführt, die als wässrige Phasen SO₃-Ph-BTBP in 0.5 mol/L bzw. 2.0 mol/L HNO₃ und je 1 kBq/ml ²⁴¹Am(III) und ¹⁵⁴Eu(III) enthielten. Diese wurden in Kontakt mit einer organischen Phase (0.2 mol/L TODGA in Exxsol D80 + 5% vol. Octanol) gelagert. Die Proben wurden über einen Zeitraum von 63 Tagen regelmäßig zur Äquilibration auf einem Kreisschüttler kontaktiert, zentrifugiert und Aliquote beider Phasen zur Bestimmung der Am(III)- und Eu(III)-Konzentration mittels γ -Spektroskopie entnommen. Die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) als Funktion der Zeit sind in Abbildung 60 dargestellt.

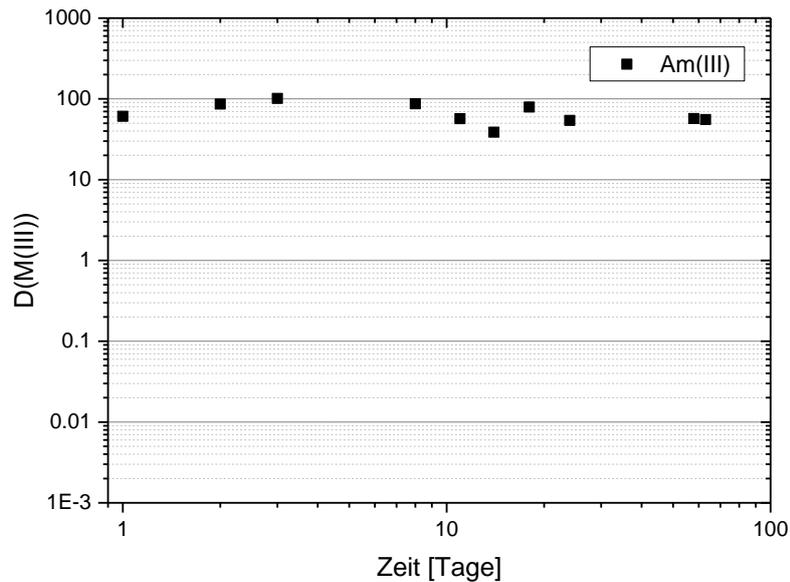
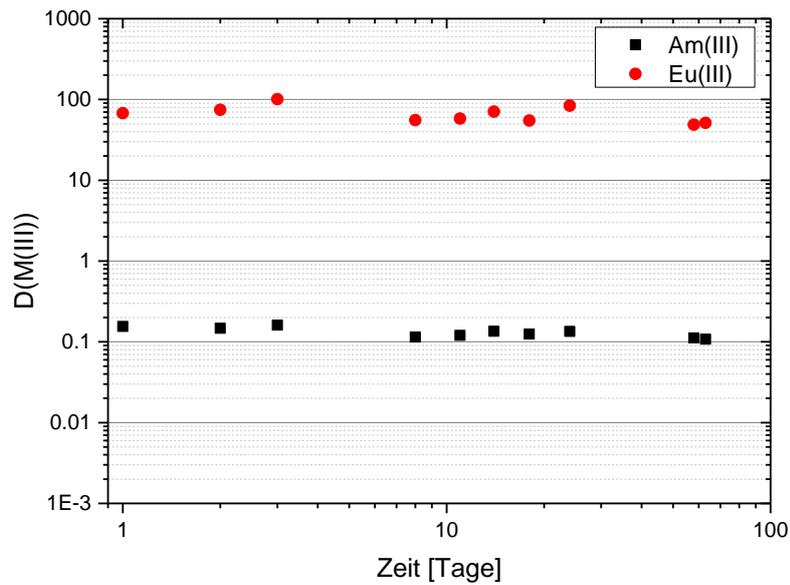


Abbildung 60 Verteilungsverhältnisse von ²⁴¹Am(III) und ¹⁵⁴Eu(III) als Funktion der Zeit mit 0.5 mol/L HNO₃ (**oben**) bzw. 2.0 mol/L HNO₃ (**unten**) in der wässrigen Phase. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in Exxsol D 80 + 5%vol. Octanol. Wässrige Phase: ²⁴¹Am(III) und ¹⁵⁴Eu(III) je 1 kBq/ml und 20 mmol/L SO₃-Ph-BTBP in 0.5 mol/L bzw. 2.0 mol/L HNO₃. A/O = 1, T = 293 K.

Die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) zeigen keine signifikante Veränderung über einen Zeitraum von 63 Tagen der Lagerung des AmSel-Systems in Kontakt mit 0.5 mol/L oder 2.0 mol/L HNO₃. Die Verteilungsverhältnisse von Eu(III) in 2.0 mol/L HNO₃ sind nicht dargestellt, da die Eu(III)-Konzentrationen in der wässrigen Phase aufgrund der hohen Verteilungsverhältnisse unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Diese Ergebnisse zeigen

eindeutig, dass das AmSel-System stabil gegenüber der Hydrolyse durch Salpetersäure in den für Extraktionsprozesse relevanten Zeiträumen ist.

Neben der Hydrolysestabilität spielt bei der Implementierung von Actinidenrecyclingprozessen auch die Radiolysestabilität der verwendeten Liganden eine wichtige Rolle. Daher wurde die in Kapitel 4.2.6 beschriebene Am(III)-Probe über einen Zeitraum von 3 Monaten gelagert und die Verteilungsverhältnisse von Am(III) als Funktion der Zeit bestimmt, um die Auswirkung der Radiolyse durch die α -Strahlung in diesem Zeitraum zu untersuchen. Zur Messung der Verteilungsverhältnisse wurde die Probe zur Äquilibration geschüttelt, zentrifugiert und Aliquote der organischen und wässrigen Phase entnommen. Die Am(III)-Konzentrationen wurden anschließend mittels γ -Spektroskopie bestimmt, um die Verteilungsverhältnisse von Am(III) als Funktion der absorbierten Dosis resultierend aus den α -Zerfällen von Am(III) zu erhalten. Die Verteilungsverhältnisse sind in Abbildung 61 (links) dargestellt.

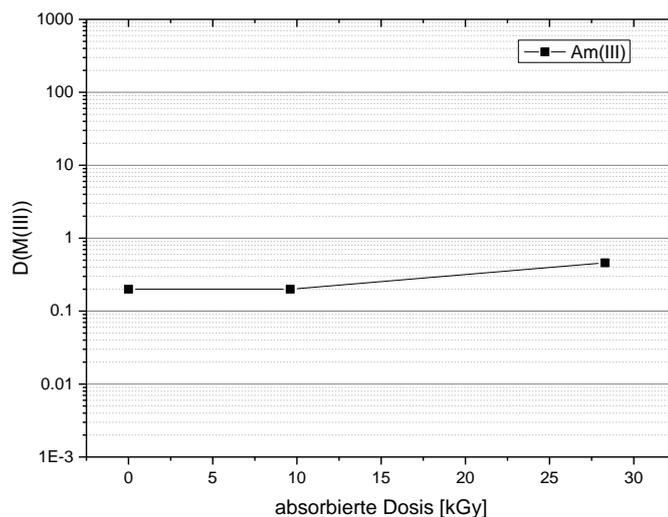


Abbildung 61 links: Verteilungsverhältnis von Am(III) als Funktion der absorbierten Dosis. Organische Phase: 2.5 mmol/L $^{243}\text{Am(III)}$, 0.2 mol/L TODGA in Exxsol D 80 + 5% vol. Octanol. Wässrige Phase: 20 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in 0.36 mol/L HNO_3 , A/O = 1, T = 293 K. **Rechts:** Fotografie des alpha-Radiolyseexperiments nach Bildung eines Niederschlags.

Das Verteilungsverhältnis von Am(III) bleibt bis zur Messung bei ca. 10 kGy absorbierter Dosis konstant. Bei einer höheren absorbierten Dosis ist die Ausfällung eines Feststoffs in der wässrigen Phase und ein Anstieg des Verteilungsverhältnisses zu beobachten. Dies deutet auf eine Abnahme der Komplexbildung von Am(III) durch $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in der wässrigen Phase hin. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine Abspaltung der $\text{SO}_3\text{-Ph}$ -Gruppen vom BTBP-Grundgerüst. Diese Zersetzungsreaktion wurde bereits bei der γ -Radiolyse des chemisch verwandten Komplexbildners $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ identifiziert¹⁷⁹ und hätte eine Verringerung der

SO₃-Ph-BTBP-Konzentration und der Löslichkeit der Am(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexe in der wässrigen Phase zur Folge. Dies würde die steigenden Verteilungsverhältnisse von Am(III) erklären. Eine analytische Charakterisierung des abgeschiedenen Feststoffs war auf Grund der hohen α -Aktivität und der geringen Menge an Feststoff leider nicht möglich.

Diese Ergebnisse zeigen, dass das AmSel-System nur bis zu einer absorbierten Dosis von ca. 10 kGy stabil gegenüber Radiolyse ist. Auf Grund der hohen Dosisleistung durch die Vielzahl an Radionukliden bei einem Prozess zum Recycling von Actiniden ist das Recycling von SO₃-Ph-BTBP daher nur begrenzt möglich, um einen Verlust der Selektivität und das Auftreten von Niederschlägen zu vermeiden.

4.3 Einsatz des AmSel-Extraktionssystems zur säulenchromatographischen Americium(III)/Curium(III)-Trennung

Neben Trennverfahren basierend auf Flüssig-Flüssig-Extraktion kann die Trennung von Am(III) und Cm(III) auch durch Flüssig-Fest-Verfahren erreicht werden. Flüssig-Fest-Verfahren bieten gegenüber Flüssig-Flüssig-Verfahren den Vorteil, dass sie in herkömmlichen Chromatographiesäulen durchgeführt werden können. Dabei können Trennungen erreicht werden, für die in der Flüssig-Flüssig-Extraktion mehrere Trennstufen in Gegenstromverfahren benötigt werden. Allerdings ist bei chromatographischen Trennmethoden kein kontinuierlicher Betrieb wie bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion möglich.

Zur Nutzung des AmSel-Systems in einem Flüssig-Fest-Verfahren wird einer der verwendeten Liganden auf ein Polymerharz aufgetragen, welches als stationäre Phase dient. Der zweite Ligand bleibt in Lösung, welche die mobile Phase der Chromatographie darstellt. Da TODGA-haltige Harze kommerziell erhältlich sind, wurde ein mit TODGA beladenes Harz als stationäre Phase gewählt (Eichrom DGA Resin). Als mobile Phase wurde SO₃-Ph-BTBP in Salpetersäure verwendet. Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Am(III) und Cm(III) in diesem Fest-Flüssig-AmSel-System wurden Batchexperimente durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Salpetersäurekonzentration als auch die SO₃-Ph-BTBP-Konzentration variiert. Die Verteilungsverhältnisse (Abbildung 62) werden im Flüssig-Fest-System als K_d -Werte angegeben, die auf die verwendete Menge an Harz bezogen sind (siehe Gleichung 12).

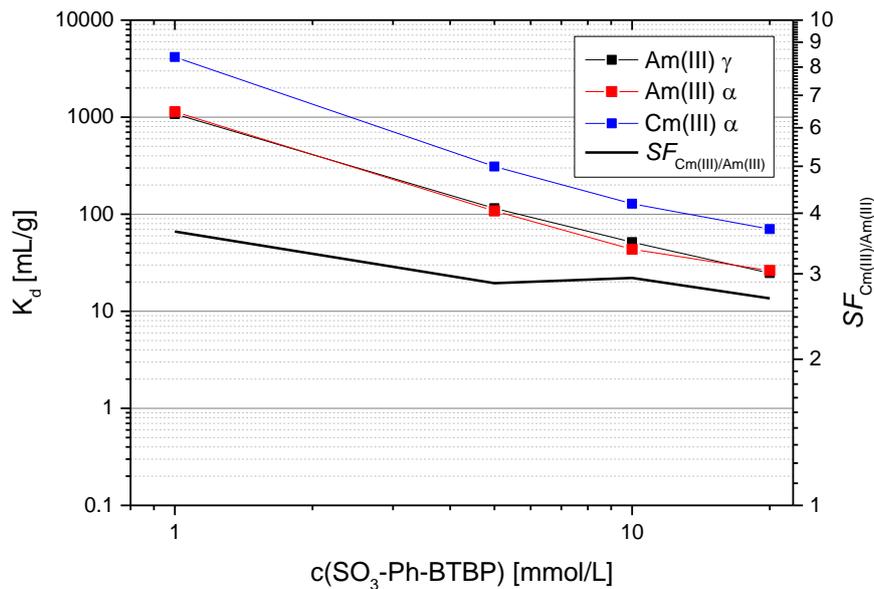
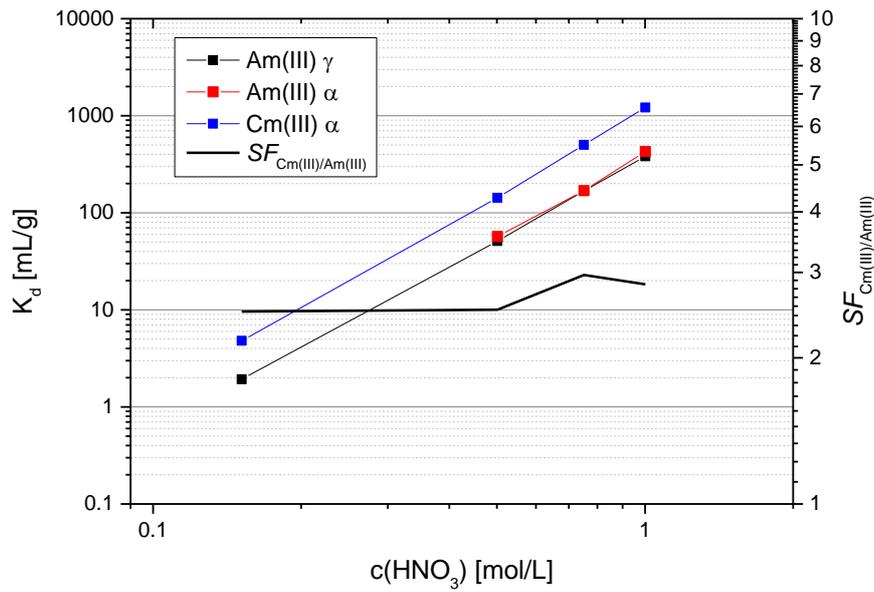


Abbildung 62 Verteilungsverhältnisse von $^{241}\text{Am(III)}$ und $^{244}\text{Cm(III)}$ als Funktion der Salpetersäurekonzentration (**oben**) bzw. der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentration (**unten**). Feste Phase: Eichrom, DGA resin 0.38 g/ml TODGA. Wässrige Phase: $^{241}\text{Am(III)}$ und $^{244}\text{Cm(III)}$ je 1 kBq/ml und 10 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen (**oben**) bzw. verschiedenen $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentrationen in 0.5 mol/L HNO_3 (**unten**).

Die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Cm(III) steigen mit steigender Salpetersäurekonzentration um ca. 2.5 Größenordnungen an (Abbildung 62, oben). Dieses Verhalten wird durch die zunehmende Koordination von Am(III) und Cm(III) durch das auf dem Harz gebundene TODGA verursacht. Eine vergleichbare Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der Salpetersäurekonzentration wird auch in der Flüssig-Flüssig-

Extraktion für das AmSel-System beobachtet (siehe Abbildung 45 und Ref.¹⁶³). Hier wird jedoch ein Anstieg der Verteilungsverhältnisse um ca. 3.5 Größenordnungen beobachtet, was auf eine stärkere Koordination von Am(III) und Cm(III) durch gelöstes TODGA in der Flüssig-Flüssig-Extraktion hinweist. Der beobachtete Trennfaktor $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.5\text{-}3$ stimmt mit den Ergebnissen der Flüssig-Flüssig-Extraktion überein. Die Selektivität des AmSel-Systems wird folglich durch die Immobilisierung von TODGA nicht beeinflusst.

Mit steigender $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentration nehmen die Verteilungsverhältnisse auf Grund der stärkeren Komplexierung durch $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ ab. Dabei ergibt die doppeltlogarithmische Auftragung der Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Cm(III) gegen die $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentration eine Steigung von -1.3, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Flüssig-Flüssig-Extraktion steht (Abbildung 46 und Ref.¹⁶³). Diese Steigung deutet auf die Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})]^-$ -Komplexes hin. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion konnte jedoch die Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes während der Extraktion nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.2.3). Daher wurde ein Sorptionsexperiment mit $^{248}\text{Cm(III)}$ in dem $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -Flüssig-Fest-Extraktionssystem durchgeführt und die wässrige Phase mittels TRLFS untersucht. Das Cm(III)-Emissionsspektrum ist in Abbildung 63 gezeigt.

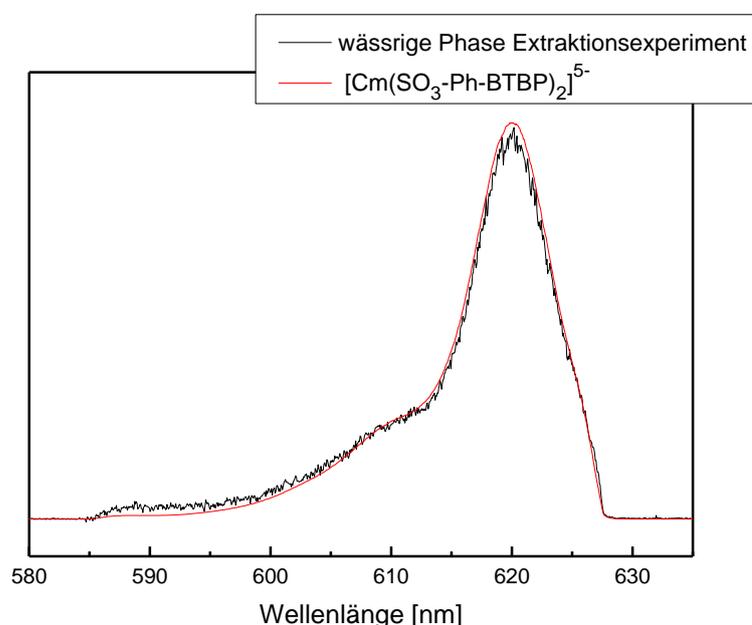


Abbildung 63 Flächennormiertes Cm(III)-Emissionsspektrum der wässrigen Phase des Flüssig-Fest-Extraktionsexperiments im Vergleich zum Spektrum des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes. Flüssige Phase: 10^{-7} mmol/L $^{248}\text{Cm(III)}$, 10 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in 0.5 mol/L HNO_3 . Feste Phase: Eichrom, DGA resin 0.38 g/ml TODGA.

Das Cm(III)-Emissionsspektrum zeigt eindeutig die Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes, obwohl die Steigungsanalyse der Verteilungsverhältnisse bei der Flüssig-Fest-Extraktion auf die Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})]^-$ -Komplexes hindeutet. Dieses Ergebnis ist in exzellenter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des AmSel-Systems in der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Auch hier legt die Steigungsanalyse der Verteilungsverhältnisse die Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})]^-$ -Komplexes nahe. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz bietet in beiden Fällen die Bildung heteroleptischer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -Komplexe, welche in Kapitel 4.2.4 diskutiert wird.

Basierend auf den Batchexperimenten wurden am Joint Research Centre – Institute for Transuranium Elements (JRC-ITU) durch Dr. Rikard Malmbeck Untersuchungen zur säulenchromatographischen Trennung von Am(III) und Cm(III) mit Hilfe des AmSel-Systems durchgeführt. Abbildung 64 zeigt die Aktivität von Am(III) und Cm(III) als Funktion des Volumens an eluierter wässriger Phase in freien Säulenvolumina (Free Column Volume, FCV) der verwendeten Chromatographiesäule.

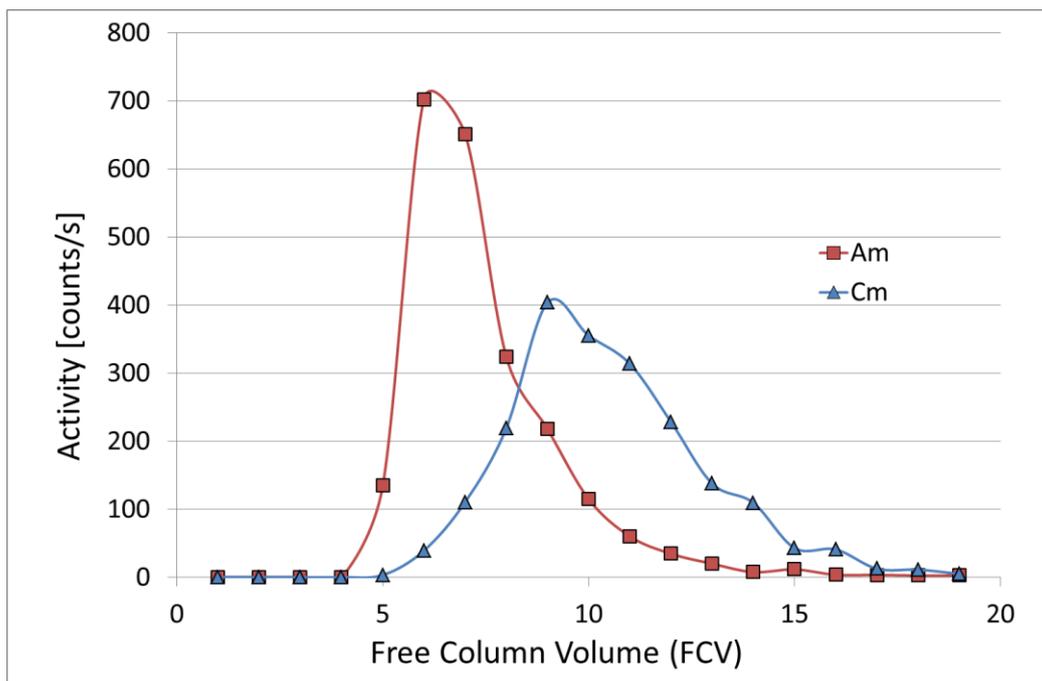


Abbildung 64 Aktivität von Am(III) und Cm(III) als Funktion des Volumens der mobilen Phase in freien Säulenvolumina bei der säulenchromatographischen Trennung von Am(III) und Cm(III) durch das $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ System. Beladung der Säule mit je 2 kBq ^{241}Am und $^{244}\text{Cm(III)}$ in 0.05 mol/L HNO_3 . Mobile Phase: 5 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in 0.15 mol/L HNO_3 . Stationäre Phase: Eichrom, DGA resin 0.38 g/ml TODGA, Innendurchmesser der Säule 4 mm, Füllhöhe 4 cm, freies Säulenvolumen = 0.25 ml. Graphik wurde bereitgestellt von Dr. Rikard Malmbeck (JRC-ITU).

Die frühere Elution von Am(III) ist in sehr guter Übereinstimmung mit den niedrigeren Verteilungsverhältnissen von Am(III) und wird durch die stärkere Komplexbildung von Am(III) durch $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ in der wässrigen, mobilen Phase verursacht. Dennoch konnte auf Grund

der breiten Verteilung der Am(III)- und Cm(III)-Aktivitäten keine quantitative Trennung erreicht werden. Daher werden aktuell am JRC-ITU weitere Experimente bei höheren Temperaturen und mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) durchgeführt, um eine bessere Trennung von Am(III) und Cm(III) durch das AmSel-System in Flüssig-Fest-Experimenten zu erreichen.

4.4 Untersuchung weiterer hydrophiler Komplexbildner zur Trennung von Americium(III) und Curium(III)

Neben dem im AmSel-Prozess verwendeten Komplexmittel $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ wurden im Zuge dieser Arbeit weitere Am(III)-selektive Komplexbildner untersucht. Diese wurden von Kooperationspartnern im Rahmen des europäischen Forschungsprojekts SACSESS entwickelt und synthetisiert. Das Ziel dieser Entwicklungen ist zum einen die Am(III)/Cm(III)-Selektivität im Vergleich zum AmSel-Prozess zu verbessern (Tetranatrium-3,3',3'',3'''-((1,10-phenanthrolin-2,9-diyl)bis(1,2,4-triazin-3,5,6-triyl))tetrabenzolsulfonat, $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$, Kapitel 4.4.1) und zum anderen CHON-kompatible, Am(III)-selektive Komplexbildner zu erhalten (H_4TPAEN , Kapitel 4.4.2).

4.4.1 Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften des Am(III) selektiven Komplexbildners $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$

Liganden des BTBP-Typs liegen als freier Ligand in Lösung in einer *trans*-Konformation vor.⁴⁷ Daher muss bei der Komplexierung eines Metallions zunächst die stabile *trans*-Konformation in die aktive *cis*-Konformation umgewandelt werden (Abbildung 65).

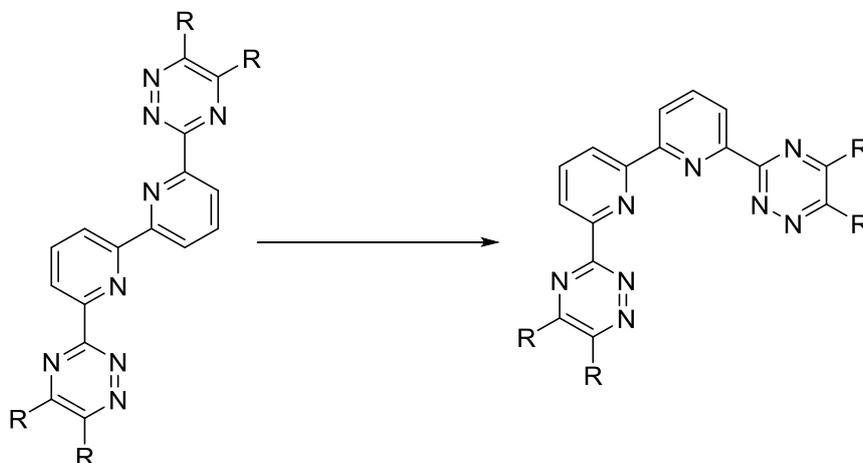


Abbildung 65 Umwandlung von *trans*- in die *cis*-Konformation für BTBP-Liganden.

Um die koordinierenden Stickstoffatome in der aktiven *cis*-Konformation zu fixieren, wurden an der Universität Reading Liganden mit einem 1,10-Phenanthrolin-Grundgerüst entwickelt.⁴⁷ Da die Pyridin-Pyridin-Bindung im Phenanthrolingerüst nicht mehr frei drehbar ist, wird die *cis*-Konformation fixiert, was bei entsprechenden lipophilen Liganden zu einer stärkeren Komplexierung von An(III) und Ln(III) sowie zu höheren Verteilungsverhältnissen führt.^{114, 180-183} Dieses Prinzip wurde auf wasserlösliche Komplexbildner übertragen. Das in Reading synthetisierte und am Forschungszentrum Jülich getestete $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ zeigt zusammen

mit TODGA in der organischen Phase einen Trennfaktor von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 3.6$.¹⁸⁴ Dieser Wert ist signifikant höher als der im AmSel-Prozess erreichte Wert ($SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.5-3.0$). Daher wurde $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ (Abbildung 66) analog zum $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ mittels TRLFS untersucht, um die Unterschiede und Gemeinsamkeiten dieser Komplexbildner zu analysieren.

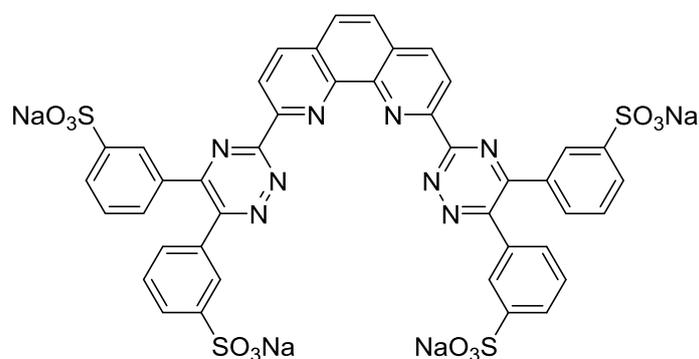


Abbildung 66 Struktur des Am(III)-selektiven Komplexbildners $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$

4.4.1.1 Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ in verschiedenen Medien

Analog zu den Untersuchungen mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ wurde die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ in 10^{-3} mol/L HClO_4 und 0.5 mol/L HNO_3 untersucht. 10^{-3} mol/L HClO_4 stellt ein idealisiertes System dar, in dem die Komplexierungsreaktion nicht durch Protonierung, Ionenstärkeeffekte oder konkurrierende Anionen beeinflusst wird. Die Untersuchung in 0.5 mol/L HNO_3 erfolgt im Hinblick auf reale Extraktionsbedingungen.¹⁷⁵

Abbildung 67 zeigt die flächennormierten Fluoreszenzemissionsspektren vom Cm(III) in 10^{-3} mol/L HClO_4 als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration.

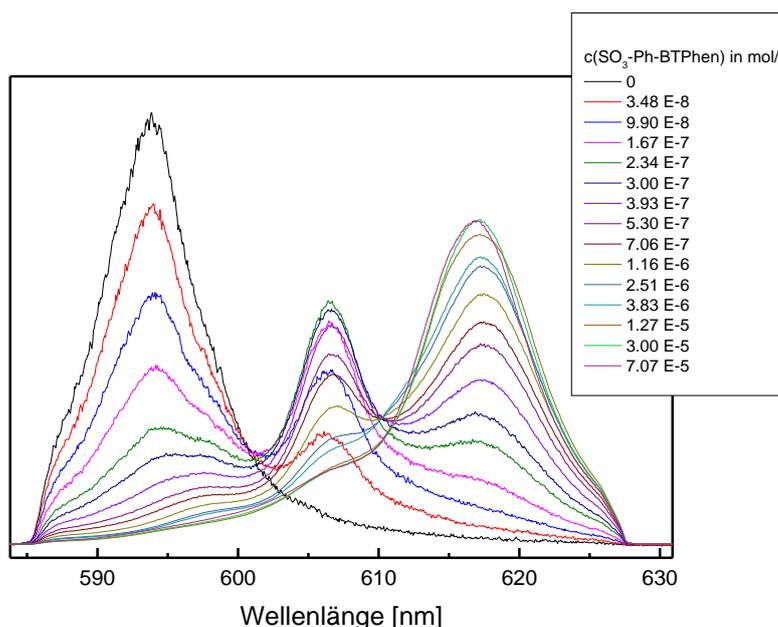


Abbildung 67 Flächennormierte Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) als Funktion der SO₃-Ph-BTPPhen-Konzentration in 10⁻³ mol/L HClO₄ (pH = 3). c(Cm(III))_{ini} = 10⁻⁷ mol/L. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁷⁵. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2016.1151308>.

Vor der Zugabe von SO₃-Ph-BTPPhen ist die Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions bei 593.8 nm zu beobachten.^{89, 91, 124} Mit steigender Ligandkonzentration treten zwei weitere Emissionsbanden bei 606.5 nm und 617 nm auf. Die starken bathochromen Verschiebungen der beiden Cm(III)-Emissionsbanden resultieren aus einer starken Ligandenfeldaufspaltung des angeregten ⁶D_{7/2}-Zustands von Cm(III) und sind in sehr guter Übereinstimmung mit der schrittweisen Komplexbildung durch einen tetradentaten N-Donor-Liganden.^{113, 117, 164} Diese werden nach Vergleich mit der Literatur dem 1:1- und dem 1:2-Komplex zugeordnet.¹¹³ Das Emissionsspektrum bei der höchsten Konzentration zeigt ausschließlich die Emissionsbande bei 617 nm und entspricht daher dem Spektrum des [Cm(SO₃-Ph-BTPPhen)₂]⁵⁻-Komplexes. Das Spektrum des [Cm(SO₃-Ph-BTPPhen)]⁻-Komplexes wurde aus den gemessenen Spektren entfaltet (Abbildung 68, oben links). Sowohl die Lage als auch die Form der Emissionsbanden der gebildeten Cm(III)-SO₃-Ph-BTPPhen-Komplexe stimmen gut mit den analogen Cm(III)-Komplexen des SO₃-Ph-BTBP überein (Abbildung 32). Dies resultiert aus der ähnlichen Aufspaltung des Ligandenfelds am Cm(III) durch die Koordination mit diesen tetradentaten N-Donor-Liganden. Anhand der Spektren der gebildeten Spezies wurden alle gemessenen Spektren analysiert und die Flächenanteile der verschiedenen Spezies an den flächennormierten Emissionsspektren bestimmt. Die Fluoreszenzintensität nimmt im Zuge der Komplexbildung von Cm(III) durch intramolekulare Energietransferprozesse stark zu. Daher wurden relative Fluoreszenzintensitätsfaktoren (FI) aus der Fluoreszenzintensität als Funktion

der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration berechnet: $\text{FI}[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})]^- = 5$ und $\text{FI}[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-} = 560$. Unter Berücksichtigung der FI-Faktoren wurden die Konzentrationen der vorliegenden Komplexe berechnet. Daraus wurde die Speziation (Abbildung 68 oben rechts) erhalten.¹⁷⁵

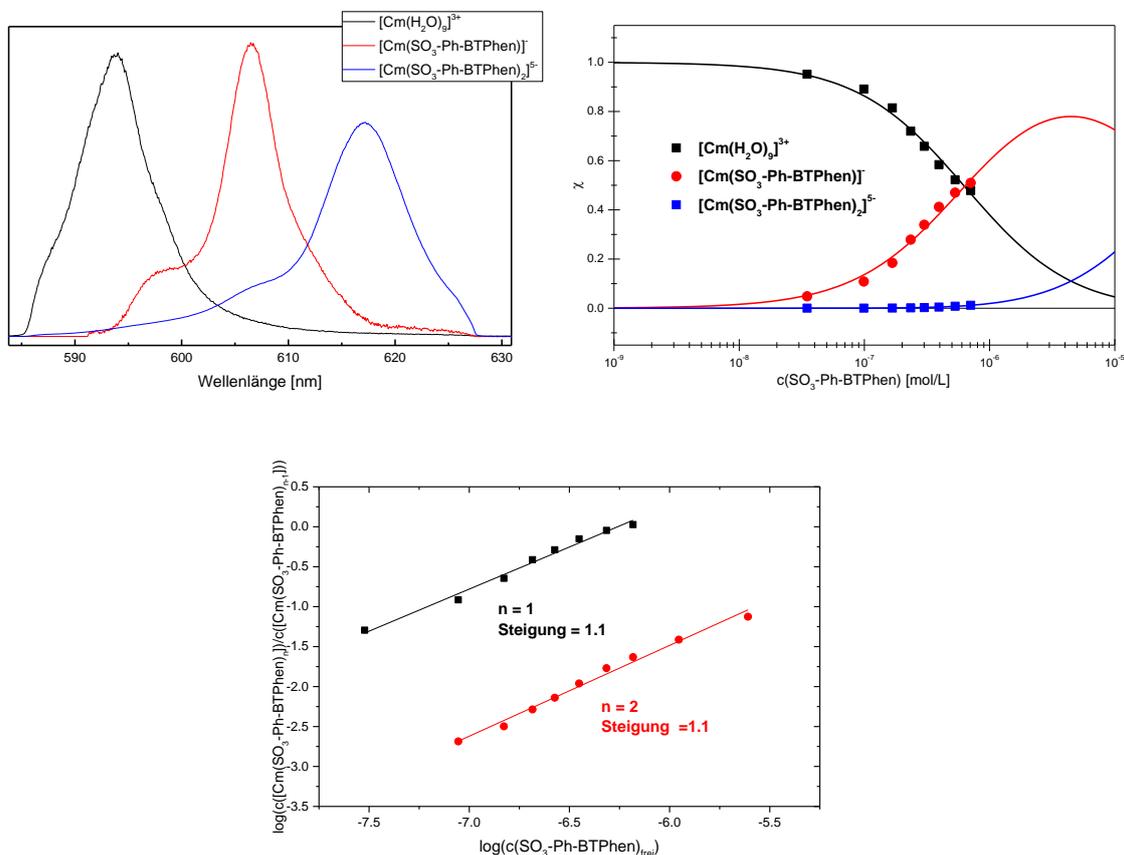


Abbildung 68 oben links: Spektren der bei der Titration von Cm(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ in 10^{-3} mol/L HClO_4 gebildeten Spezies. **Oben rechts:** Speziesverteilung von Cm(III) als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration in 10^{-3} mol/L HClO_4 . Punkte stellen die gemessenen Daten dar, Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta_1 = 6.2$, $\log\beta_2 = 10.7$ **Unten:** Auftragung des logarithmischen Konzentrationsverhältnisses der Cm(III)-Spezies bei der schrittweisen Komplexbildung von Cm(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ gegen den Logarithmus der freien $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ Konzentration. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁷⁵. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2016.1151308>.

Die Komplexbildung von Cm(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ in 10^{-3} mol/L HClO_4 beginnt bei einer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration von $3.5 \cdot 10^{-8}$ mol/L mit der Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})]^-$ -Komplexes. Dieser ist ab $7.1 \cdot 10^{-7}$ mol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ die dominierende Spezies und erreicht einen maximalen Anteil von 78% bei einer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration von $4.4 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Der $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplex weist ab $5.3 \cdot 10^{-5}$ mol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ einen Anteil von $>1\%$ auf. Aufgrund des großen FI-Faktors des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplexes wird allerdings bei $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentrationen $>7.1 \cdot 10^{-7}$ mol/L ausschließlich der $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplex beobachtet.

Die Steigungsanalyse (Abbildung 68 unten) bestätigt die Zuordnung der Bande bei 606.5 nm zu dem $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})]^-$ -Komplex und der Bande bei 617 nm zu dem $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplex. Für die Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})]^-$ -Komplexes wurde eine konditionale Stabilitätskonstante von $\log\beta_1 = 6.2 \pm 0.2$ berechnet, für die Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplexes wurde ein $\log\beta_2 = 10.7 \pm 0.3$ erhalten. Der mit diesen Werten für $\log\beta_n$ berechnete Verlauf der Speziation ist in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abbildung 68).¹⁷⁵

Zur Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ unter Extraktionsbedingungen wurde eine Titration von Cm(III) in 0.5 mol/L HNO_3 durchgeführt.¹⁷⁵ Die dabei aufgezeichneten flächennormierten-Cm(III) Emissionsspektren sind in Abbildung 69 dargestellt.

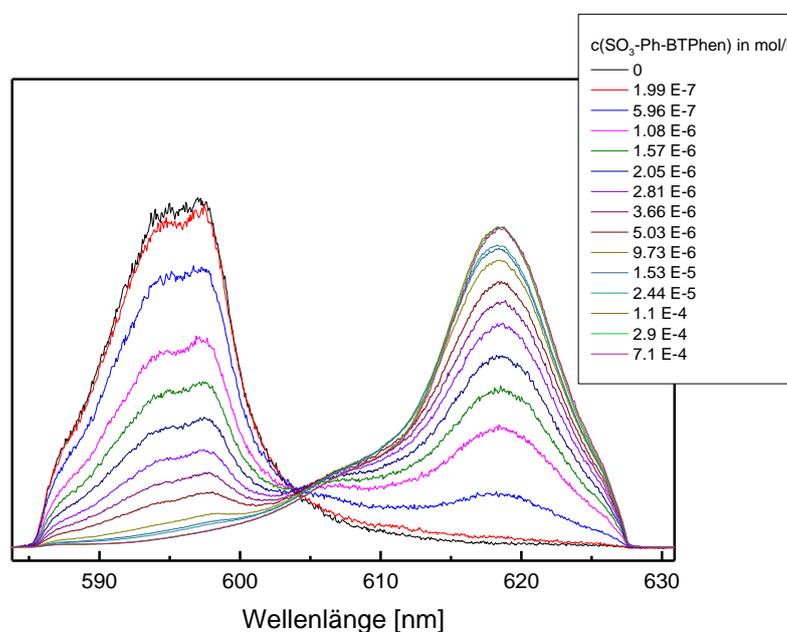


Abbildung 69 Flächennormierte Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ Konzentration in 0.5 mol/L HNO_3 . $c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁷⁵. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2016.1151308>.

In Abwesenheit von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ zeigt das Cm(III)-Emissionsspektrum eine Emissionsbande mit zwei Maxima bei 594.3 nm und 597.2 nm. Diese resultieren aus dem Cm(III)-Aquoion und dem $[\text{Cm}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ -Komplex und sind in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur.¹⁷² Ab einer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration von $2 \cdot 10^{-7}$ mol/L wird eine weitere Bande bei 618.5 nm beobachtet. Die Lage dieser Emissionsbande ist typisch für 1:2-Komplexe von Cm(III) mit tetradentaten N-Donor Liganden^{113, 117, 164} und in guter Übereinstimmung mit der Emissionsbande des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplexes.

BTPhen)₂]⁵⁻-Komplexes in 10⁻³ mol/L HClO₄. Als Spektrum des [Cm(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻-Komplexes wurde das Emissionsspektrum des letzten Titrationschrittes bei 7.1·10⁻⁴ mol/L SO₃-Ph-BTPhen verwendet. Bei der Entfaltung der flächennormierten Emissionsspektren wurde ein geringer Anteil des [Cm(SO₃-Ph-BTPhen)]⁻-Komplexes von ≤6% festgestellt. Aus den Flächenanteilen wurden unter Berücksichtigung der FI-Faktoren (FI[Cm(SO₃-Ph-BTPhen)]⁻ = 5 und FI[Cm(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻ = 620) die Konzentrationen der vorliegenden Cm(III)-Spezies als Funktion der SO₃-Ph-BTPhen Konzentration bestimmt (Abbildung 70, links).¹⁷⁵

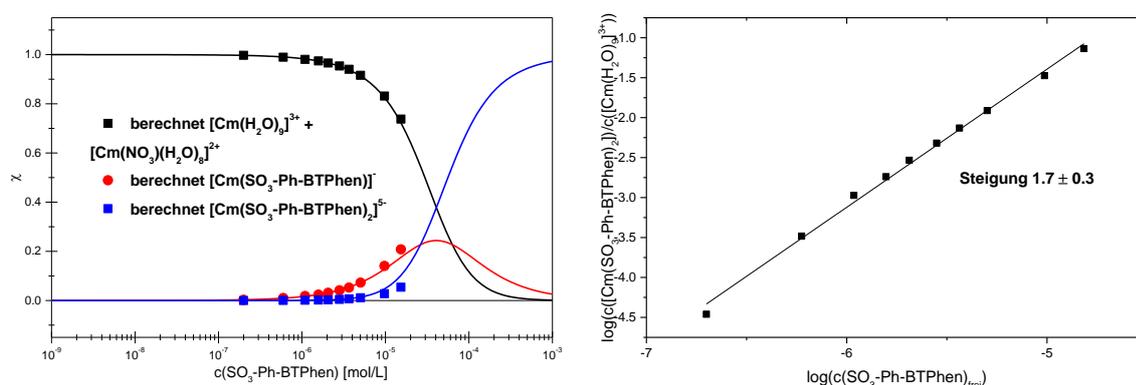


Abbildung 70 links: Speziesverteilung von Cm(III) als Funktion der SO₃-Ph-BTPhen-Konzentration in 0.5 mol/L HNO₃. Punkte stellen die gemessenen Daten dar, Linien die berechnete Speziesverteilung mit logβ₁ = 4.2, logβ₂ = 8.8. **Rechts:** Auftragung des logarithmischen Konzentrationsverhältnisses von [Cm(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻ und [Cm(H₂O)₉]³⁺ gegen den Logarithmus der freien SO₃-Ph-BTPhen Konzentration. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁷⁵. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2016.1151308>.

Die Speziation von Cm(III) bei der Komplexbildung mit SO₃-Ph-BTPhen in 0.5 mol/L HNO₃ zeigt die Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTPhen)]⁻-Komplexes ab einer SO₃-Ph-BTPhen-Konzentration von 2·10⁻⁷ mol/L. Dieser Komplex erreicht einen maximalen Anteil von 24% bei einer SO₃-Ph-BTPhen-Konzentration von 4.1·10⁻⁵ mol/L. Bei SO₃-Ph-BTPhen-Konzentrationen >4.1·10⁻⁵ mol/L ist der [Cm(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻-Komplex die dominierende Spezies im System.

Bei der Steigungsanalyse für die schrittweise Komplexbildung von Cm(III) durch SO₃-Ph-BTPhen konnten keine linearen Zusammenhänge erhalten werden. Der Grund hierfür ist der geringe Anteil des [Cm(SO₃-Ph-BTPhen)]⁻-Komplexes an den flächennormierten Emissionsspektren und der damit verbundene große Fehler in der Konzentrationsbestimmung. Für die Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻-Komplexes direkt aus der Mischung von Cm(III)-Aquoion und Mononitratokomplex wurde jedoch ein linearer Zusammenhang erhalten (Abbildung 70 rechts). Die Steigung von 1.7 ± 0.3 bestätigt die korrekte Zuordnung der Emissionsbande bei 618.5 nm zum [Cm(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻-Komplex. Anhand der

Speziation wurden die konditionalen Stabilitätskonstanten für die Bildung der Cm(III)-SO₃-Ph-BTPhen-Komplexe als $\log\beta_1 = 4.2 \pm 0.3$ und $\log\beta_2 = 8.8 \pm 0.4$ berechnet.¹⁷⁵

Der im Vergleich zur Speziation in 10⁻³ mol/L HClO₄ deutlich geringere Anteil des [Cm(SO₃-Ph-BTPhen)]⁻-Komplexes in 0.5 mol/L HNO₃ ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Einfluss des Mediums auf die Komplexierung von Cm(III) mit dem chemisch verwandten Komplexbildner SO₃-Ph-BTBP (Kapitel 4.1, 4.1.2 sowie Ref¹⁶³), bei dem in 0.5 mol/L HNO₃ ausschließlich der [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplex gebildet wird. Der Grund hierfür ist eine Stabilisierung des höher geladenen [Cm(SO₃-Ph-BTBP/BTPhen)₂]⁵⁻-Pentaanions im Vergleich zum monoanionischen [Cm(SO₃-Ph-BTBP/BTPhen)]⁻-Komplex durch die höhere Ionenstärke in 0.5 mol/L HNO₃.¹⁷⁵

Neben der Komplexierung von Cm(III) wurde auch die Komplexierung von Eu(III) als Vertreter der Ln(III) durch SO₃-Ph-BTPhen untersucht. Erste Untersuchungen wurden in 10⁻³ mol/L HClO₄ durchgeführt, um Einflüsse durch das verwendete Medium auszuschließen. Abbildung 71 (oben links) zeigt die flächennormierten Emissionsspektren des Eu(III) ⁵D₀ → ⁷F₄-Übergangs mit steigender SO₃-Ph-BTPhen-Konzentration.

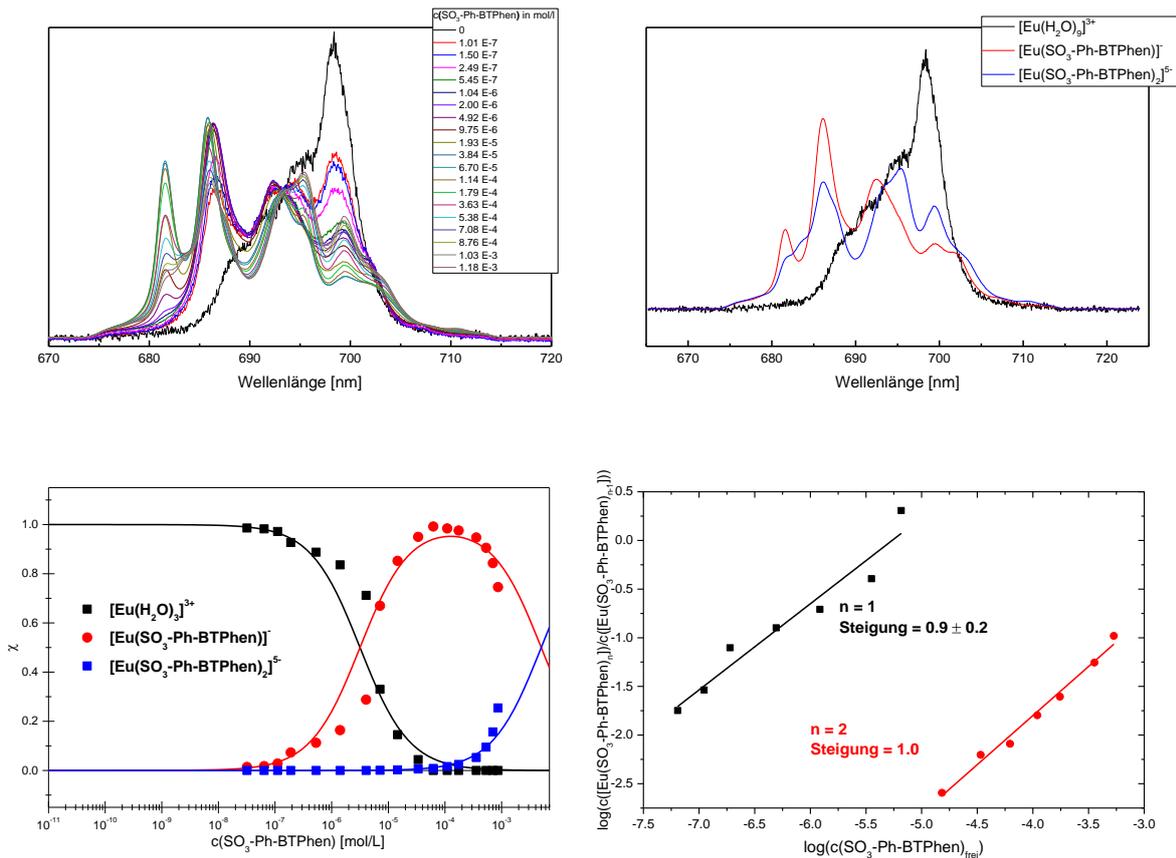


Abbildung 71 Oben links: Flächennormierte Fluoreszenzemissionsspektren des $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergangs von Eu(III) als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration in 10^{-3} mol/L HClO_4 (pH = 3). $c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L. **Oben rechts:** Spektren der gebildeten Eu(III)-Spezies. **Unten links:** Speziesverteilung von Eu(III) als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration in 10^{-3} mol/L HClO_4 . Punkte stellen die gemessenen Daten dar, Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta_1 = 5.5$, $\log\beta_2 = 7.8$. **Unten rechts:** Auftragung des logarithmischen Konzentrationsverhältnisses der Eu(III) Komplexspezies bei der schrittweisen Komplexbildung von Eu(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ gegen den Logarithmus der freien $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ Konzentration.

Vor der Zugabe von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ zeigt die 7F_4 -Emissionsbande des Eu(III)-Aquoions ein Maximum bei 698.3 nm mit Schultern bei 694.9 nm und 691.3 nm. Mit steigender $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration treten zunächst Emissionsmaxima bei 581.6 nm, 686.4 nm und 699.4 nm auf. Ab $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentrationen größer $6.7 \cdot 10^{-5}$ mol/L wird die Intensität dieser Maxima geringer und neue Emissionsmaxima bei 685.5 nm, 695.3 nm und 699.5 nm werden beobachtet. Die Änderungen im Aufspaltungsmuster der 7F_4 -Bande von Eu(III) resultieren aus Änderungen der Symmetrie des Ligandenfelds im Zuge der Komplexbildung von Eu(III) durch $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$. Mit steigender $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration bilden sich zwei Eu(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Komplexspezies. Die Spektren dieser Eu(III)-Spezies (Abbildung 71 oben rechts) wurden analog zu dem Vorgehen bei der Entfaltung der Spektren der Cm(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Spezies bestimmt. Anhand der Spektren der gebildeten Spezies wurde die Speziation des Eu(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Systems unter Berücksichtigung der FI-Faktoren der Eu(III)-Komplexe ($\text{FI}([\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})]) = 80$, $\text{FI}([\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}) = 80$) bestimmt.

$\text{BTPhen})_2]^{5-} = 2000$) als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration bestimmt (Abbildung 71, unten links). Die Komplexierung von Eu(III) durch $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ beginnt bei einer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration von $1.0 \cdot 10^{-7}$ mol/L mit der Bildung des 1:1-Komplexes. Dieser erreicht einen maximalen Anteil von 94% bei einer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration von $1.3 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Ab $1.1 \cdot 10^{-4}$ mol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ bildet sich der $[\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplex und ist ab einer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration von 5 mmol/L die dominierende Spezies im System. Die korrekte Zuordnung der Spektren zu den Eu(III) -Komplexspezies konnte mittels Steigungsanalyse bestätigt werden (Abbildung 71 unten rechts). Die konditionalen Stabilitätskonstanten für die Bildung des $[\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})]^-$ und des $[\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplexes wurden zu $\log\beta_1 = 5.5 \pm 0.3$ und $\log\beta_2 = 7.8 \pm 0.4$ berechnet.

Die Komplexierung von Eu(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ wurde auch in 0.5 mol/L HNO_3 untersucht. Die flächennormierten Emissionsspektren des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergangs von Eu(III) mit steigender $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ Konzentration sind in Abbildung 72 gezeigt.

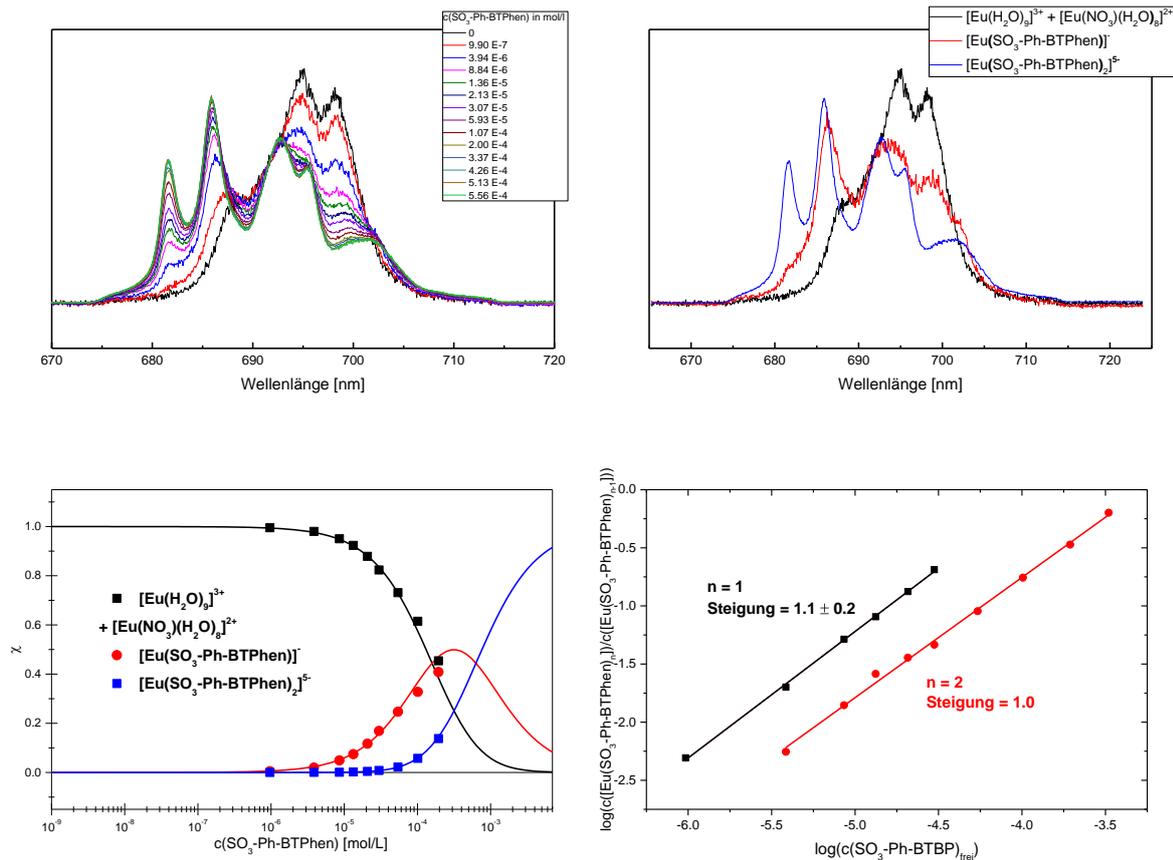


Abbildung 72 Oben links: Flächennormierte Fluoreszenzemissionsspektren des $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergangs von Eu(III) als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ Konzentration in 0.5 mol/L HNO_3 , $c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Oben rechts: Spektren der gebildeten Eu(III)-Spezies. Unten links: Speziesverteilung von Eu(III) als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ Konzentration in 0.5 mol/L HNO_3 . Punkte stellen die gemessenen Daten dar, Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta_1 = 3.8$, $\log\beta_2 = 7.0$. Unten rechts: Auftragung des logarithmischen Konzentrationsverhältnisses der Eu(III)-Komplexspezies bei der schrittweisen Komplexbildung von Eu(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ gegen den Logarithmus der freien $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration.

In Abwesenheit von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ werden bei der Eu(III)- 7F_4 -Bande zwei Maxima bei 694.9 nm und 698.3 nm beobachtet. Mit steigender $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration zeigt das Eu(III)-Emissionsspektrum fünf neue Maxima bei 681.6 nm, 685.9 nm, 692.8 nm, 695.5 nm und 701.6 nm. Wie in 10^{-3} mol/L HClO_4 bilden sich auch in 0.5 mol/L HNO_3 zwei Eu(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Komplexspezies. Die Spektren der gebildeten Spezies wurden aus den Emissionsspektren der Titrationsreihe entfaltet. Mit Hilfe der FI-Faktoren der gebildeten Komplexspezies ($\text{FI}([\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})]) = 100$, $\text{FI}([\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}) = 3000$) wurde die Speziesverteilung als Funktion der $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration (Abbildung 72, unten links) und die konditionalen Stabilitätskonstanten zu $\log\beta_1 = 3.8 \pm 0.2$, $\log\beta_2 = 7.0 \pm 0.3$ bestimmt. Die Speziation des Eu(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Systems in 0.5 mol/L HNO_3 zeigt die Bildung des $[\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})]$ -Komplexes ab einer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration von $9.9 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Dieser erreicht einen maximalen Anteil von 50% bei einer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration von $3.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Die Bildung des $([\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-})$ -Komplexes

beginnt bei einer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentration von $1.4 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Ab $6.6 \cdot 10^{-4}$ mol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ stellt der 1:2-Komplex die dominierende Spezies im System dar. Die Steigungsanalyse für die schrittweise Komplexierung von Eu(III) durch $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ bestätigt die korrekte Zuordnung der Komplexspezies. Wie bereits bei der Komplexierung von Cm(III) in verschiedenen Medien wird der $[\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})]^-$ -Komplex in 0.5 mol/L HNO_3 in deutlich geringeren Anteilen gebildet als in 10^{-3} mol/L HClO_4 , was erneut aus der Destabilisierung des monoanionischen $[\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})]^-$ -Komplexes durch die hohe Ionenstärke in 0.5 mol/L HNO_3 resultiert.

4.4.1.2 Spektroskopische Charakterisierung der bei der Extraktion im $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen/TODGA}$ -System gebildeten Komplexspezies mittels TRLFS

In monophasigen Titrationsexperimenten konnte mittels TRLFS die Bildung der $[\text{M}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cm(III)}, \text{Eu(III)}$) bei $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ -Konzentrationen >10 mmol/L gezeigt werden. Steigungsanalysen im Rahmen der Flüssig-Flüssig-Extraktion zeigen jedoch eine Steigung von -0.8 und deuten auf die Bildung eines 1:1-Komplexes hin.^{174, 175} Daher wurden weitere Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimente für das $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen/TODGA}$ System mit 10^{-7} mol/L $^{248}\text{Cm(III)}$ bzw. $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L Eu(III) in der wässrigen Phase durchgeführt. Nach der Extraktion und Phasenseparation wurden die wässrigen Phasen mittels TRLFS untersucht.¹⁷⁵ Die erhaltenen Cm(III)- bzw. Eu(III)-Emissionsspektren sind in Abbildung 73 dargestellt.

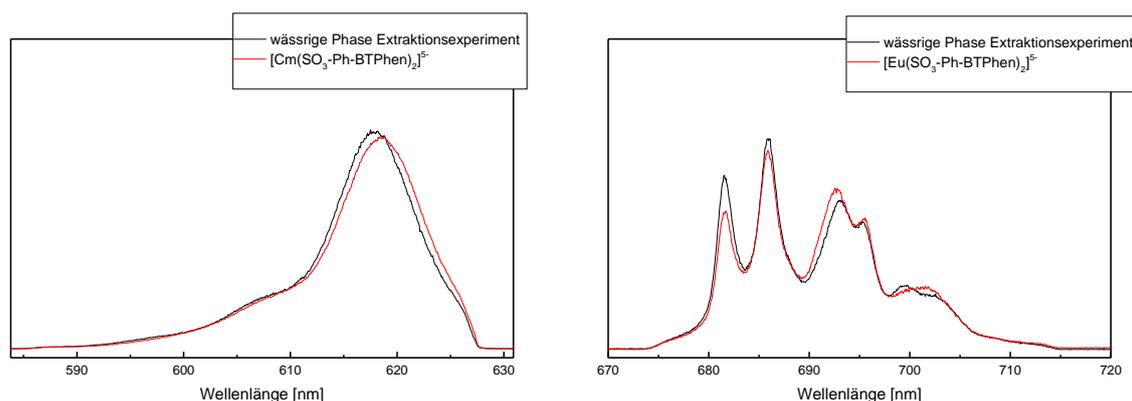


Abbildung 73 Flächennormiertes Cm(III)-Emissionsspektrum (**links**) und flächennormiertes Eu(III)-Emissionsspektrum (**rechts**) der wässrigen Phase eines Extraktionsexperiments im Vergleich zu den Spektren des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ - bzw. des $[\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplexes. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in TPH + 5% vol. Octanol. Wässrige Phase: $c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L und 1 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ in 0.13 mol/L HNO_3 bzw. $c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 4.9 \cdot 10^{-5}$ mol/L und 1 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ in 0.14 mol/L HNO_3 A/O = 1, T = 293 K. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁷⁵. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2016.1151308>.

Der Vergleich des Cm(III)-Emissionsspektrums der wässrigen Phase mit dem Spektrum des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen})_2]^{5-}$ -Komplexes bestätigt die ausschließliche Bildung des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-$

BTPhen)₂]⁵⁻-Komplexes bei der Extraktion. Auch im Falle von Eu(III) wird nur der [Eu(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻-Komplex beobachtet. Die geringen Unterschiede zwischen den Spektren der [M(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻-Komplexe (M = Cm(III), Eu(III)) in den wässrigen Phasen der Extraktionsexperimente und den Referenzspektren sind auf Unterschiede in der zweiten Koordinationssphäre des M(III) zurückzuführen. Diese resultieren aus unterschiedlichen Salpetersäurekonzentrationen in den Extraktions- und Titrationsexperimenten ($c(\text{HNO}_3)_{\text{Extraktion}} = 0.13 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3)_{\text{Titration}} = 0.5 \text{ mol/L}$). Aufgrund des hohen Verteilungsverhältnisses von Eu(III) im SO₃-Ph-BTPhen/TODGA-System von ca. 40 bei 0.5 mol/L Salpetersäure musste die Extraktion bei niedrigerer Salpetersäurekonzentration durchgeführt werden. Bei 0.13 mol/L Salpetersäure ist das Verteilungsverhältnis von Eu(III) hingegen kleiner eins, so dass über 50% von Eu(III) in der wässrigen Phase verbleiben.

Mittels TRLFS konnte somit gezeigt werden, dass bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion ausschließlich die [M(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻-Komplexe (M = Cm(III), Eu(III)) gebildet werden.¹⁷⁵ Auch hier könnte der Grund für die Unterschiede in der Steigungsanalyse bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion und den TRLFS Ergebnissen die Bildung von heteroleptischen SO₃-Ph-BTPhen/TODGA-Komplexen sein. Dies wurde bereits für den chemisch verwandten Komplexbilder SO₃-Ph-BTBP in Kapitel 4.1.4. diskutiert.

4.4.1.3 Vergleich der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) durch SO₃-Ph-BTBP/BTPhen

Bei Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimenten werden SO₃-Ph-BTPhen und SO₃-Ph-BTBP als Am(III)-selektive Komplexbildner eingesetzt. Bei beiden Molekülen handelt es sich um tetradentate Liganden, die bei der Extraktion 1:2-Komplexe mit Cm(III) und Eu(III) in der wässrigen Phase bilden. Der Unterschied zwischen SO₃-Ph-BTPhen und SO₃-Ph-BTBP liegt in der Präorganisation von SO₃-Ph-BTPhen, da hier die koordinierende *cis*-Stellung der Pyridinringe als Teil des Phenantrolingerüsts fixiert ist. Aus diesem Grund wird keine Energie für eine Rotation um die Pyridin-Pyridin-C-C-Bindung benötigt, um die aktive Konformation des Liganden zu erreichen, wie es bei SO₃-Ph-BTBP der Fall ist (Abbildung 65). Tabelle 8 zeigt die konditionalen Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-1:2 Komplexe mit SO₃-Ph-BTPhen und SO₃-Ph-BTBP in verschiedenen Medien.^{163, 164, 175}

Tabelle 8 Konditionale Stabilitätskonstanten der 1:2 Komplexe von Cm(III) und Eu(III) mit SO₃-Ph-BTPhen/SO₃-Ph-BTBP in 10⁻³ mol/L HClO₄ und 0.5 mol/L HNO₃. Werte für SO₃-Ph-BTPhen-Komplexe reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁷⁵. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2016.1151308>. Werte für SO₃-Ph-BTBP-Komplexe Reproduziert nach Ref.¹⁶⁴ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

	SO ₃ -Ph-BTPhen		SO ₃ -Ph-BTBP	
	logβ ₂ Cm(III)	logβ ₂ Eu(III)	logβ ₂ Cm(III)	logβ ₂ Eu(III)
10 ⁻³ mol/L HClO ₄	10.7 ± 0.3	7.8 ± 0.4	10.4 ± 0.4	8.4 ± 0.4
0.5 mol/L HNO ₃	8.8 ± 0.4	7.0 ± 0.3	7.3 ± 0.3	5.4 ± 0.5

Im Rahmen des Fehlers werden für die Cm(III)/Eu(III)-Komplexe des SO₃-Ph-BTPhen in 10⁻³ mol/L HClO₄ ähnliche konditionale Stabilitätskonstanten wie für die analogen SO₃-Ph-BTBP-Komplexe gemessen. Die Präorganisation hat bei hydrophilen BTBP/BTPhen-Liganden folglich eine geringere Auswirkung als bei den lipophilen Derivaten.¹¹⁷ Einen Unterschied zwischen SO₃-Ph-BTPhen und SO₃-Ph-BTBP stellt die Auswirkung des Mediums auf die konditionalen Stabilitätskonstanten dar. Während der Wert für β₂ für die Bildung der [Cm/Eu(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻-Komplexe in 0.5 mol/L HNO₃ drei Größenordnungen kleiner ist als in 10⁻³ mol/L HClO₄, beträgt dieser Unterschied für den [Cm(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻-Komplex lediglich zwei Größenordnungen beziehungsweise eine Größenordnung für den [Eu(SO₃-Ph-BTPhen)₂]⁵⁻-Komplex. Die Änderung vom BTBP- zum BTPhen-Gerüst führt folglich zu einer geringeren Protonierung der koordinierenden Stickstoffatome des SO₃-Ph-BTPhen, was zu höheren konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von M(III) in sauren Lösungen führt.¹⁷⁵

4.4.2 Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) im EURO-EXAm-Extraktionssystem H₄TPAEN/TODGA

Die wasserlöslichen Am(III)-selektiven Komplexbildner SO₃-Ph-BTBP und SO₃-Ph-BTPhen enthalten Schwefelatome und sind daher nicht kompatibel mit dem CHON-Prinzip. Die Einhaltung des CHON-Prinzips wäre jedoch vorteilhaft für die Minimierung von sekundären Abfällen. Um dieses Problem zu lösen wurde der wasserlösliche Komplexbildner H₄TPAEN (Abbildung 74) zur selektiven Rückextraktion von Am(III) aus mit Am(III), Cm(III) und Ln(III) beladenen organischen Phasen entwickelt.⁸⁰⁻⁸² In Kombination mit TODGA in der organischen Phase verfügt das H₄TPAEN/TODGA-System über einen Am(III)/Cm(III)-Trennfaktor von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} \approx 3.5$. Dieser Trennfaktor ist größer als die im AmSel- oder EXAm-Prozess erreichten Am(III)/Cm(III)-Trennfaktoren.^{65, 77, 163} Zudem können bei der

Am(III)/Cm(III)-Trennung salpetersaure Lösungen mit einem pH von 1 als wässrige Phase verwendet werden. Das H₄TPAEN/TODGA-System wurde daher im Rahmen des europäischen Forschungsprojekts SACSESS zur Entwicklung eines neuen Am(III)-selektiven Trennprozesses, dem EURO-EXAm-Prozess genutzt. Allerdings konnte durch Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimente nicht geklärt werden, welche Komplexe H₄TPAEN unter Extraktionsbedingungen bildet. Daher wurde im Zuge dieser Arbeit die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN unter Extraktionsbedingungen untersucht.¹⁸⁵ Außerdem wurden thermodynamische Daten erhoben, die für die weitere Prozessentwicklung benötigt werden.

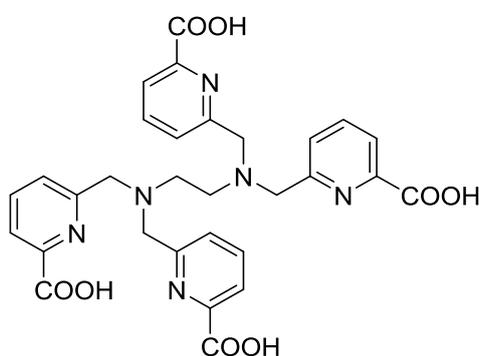


Abbildung 74 Struktur des Am(III)-selektiven Komplexbildners H₄TPAEN.

4.4.2.1 Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN unter Extraktionsbedingungen

Die Untersuchung der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN mittels TRLFS erfolgte in 0.1 mol/L HNO₃.¹⁸⁵ Abbildung 75 zeigt die flächennormierten Fluoreszenzspektren von Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts) mit steigender Ligandkonzentration.

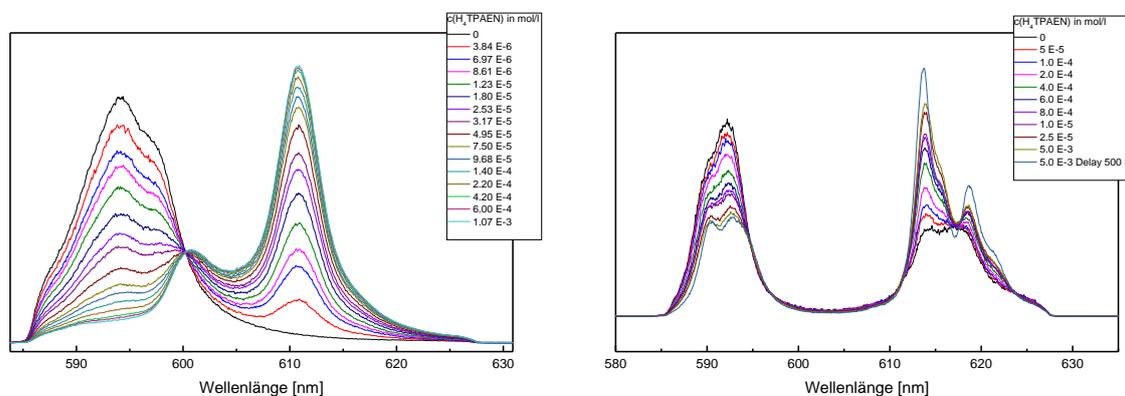


Abbildung 75 Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts) als Funktion der H₄TPAEN-Konzentration in 0.1 mol/L HNO₃. [Cm(III)]_{ini} = 10⁻⁷ mol/L, [Eu(III)]_{ini} = 5·10⁻⁵ mol/L. Reproduziert nach Ref.¹⁸⁵.

Vor Zugabe von H₄TPAEN zeigt das Fluoreszenzspektrum von Cm(III) (Abbildung 75, links) eine Emissionbande bei 593.9 nm mit einer Schulter bei 596.8 nm. Diese werden dem Cm(III)-Aquoion und dem [Cm(NO₃)]²⁺-Komplex zugeordnet.¹⁷² Mit steigender H₄TPAEN-Konzentration tritt eine weitere Emissionsbande bei 610.8 nm mit einer heißen Bande bei 600.5 nm auf. Im Zuge der Titration tritt ein isobestischer Punkt bei 600.1 nm auf. Dies deutet auf die direkte Umsetzung des Cm(III)-Aquoions zu einer Cm(III)-TPAEN-Komplexspezies hin. Unter Verwendung der Spektren der beiden Spezies wurde eine Peakentfaltung durchgeführt und unter Berücksichtigung des FI-Faktors des Cm(III)-H₄TPAEN-Komplexes (FI([Cm(TPAEN)]⁻) = 3.2) die Speziation des Cm(III)-H₄TPAEN-Systems berechnet (Abbildung 76, oben links). Diese zeigt die zunehmende Bildung der Cm(III)-H₄TPAEN-Spezies ab einer H₄TPAEN-Konzentration von 3.8·10⁻⁶ mol/L. Dabei stellt die Komplexspezies ab H₄TPAEN-Konzentrationen ≥ 5·10⁻⁵ mol/L die dominierende Spezies im System dar. Mittels Steigungsanalyse (Abbildung 76, unten links) kann die Emissionsbande bei 610.8 nm dem [Cm(TPAEN)]⁻-Komplex zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird durch die Fluoreszenzlebensdauer des Komplexes von 654 ± 20 μs bestätigt, die die Gegenwart von Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) ausschließt (siehe Anhang, Abbildung 97). Die konditionale Stabilitätskonstante für die Bildung des [Cm(TPAEN)]⁻-Komplexes wurde zu logβ₁ = 4.3 ± 0.2 bestimmt. Der damit berechnete Verlauf der Speziation steht in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Daten (Abbildung 76, oben links).¹⁸⁵

Die Komplexierung von Eu(III) mit H₄TPAEN wurde in 0.1 mol/L HNO₃ anhand der ⁷F₁- und ⁷F₂-Bande des Eu(III)-Ions untersucht. In Abwesenheit von H₄TPAEN zeigt die ⁷F₁-Bande ein Maximum bei 592.2 nm mit einer Schulter bei 590.0 nm. Im Falle der ⁷F₂-Bande werden zwei Maxima bei 614.2 nm und 617 nm beobachtet. Das Intensitätsverhältnis der ⁷F₁- zur ⁷F₂-Bande beträgt 1.28 und ist somit signifikant kleiner als der Wert für das 2.0 im Eu(III)-Aquoion. Dies wird durch die Komplexierung von Eu(III) durch Nitrat und die damit verbundene Reduktion der Symmetrie am Eu(III) verursacht, die eine Steigerung der Intensität des hypersensitiven ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergangs zur Folge hat. Zudem ist das Intensitätsverhältnis in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 1.33 für Eu(III) in Gegenwart von 0.1 mol/L Nitrat.⁹⁰ Mit steigender H₄TPAEN-Konzentration zeigt das Eu(III)-Emissionsspektrum die Aufspaltung der ⁷F₁-Bande mit zwei Maxima bei 590.3 nm und 592.7 nm. Auch die ⁷F₂-Bande zeigt zwei Maxima bei 613.8 nm und 618.7 nm, sowie Schultern bei 615.6 nm und 622 nm auf. Das Intensitätsverhältnis I(⁷F₁)/I(⁷F₂) beträgt bei

5 mmol/L H_4TPAEN 0.49, der gebildete Komplex weist folglich eine deutlich geringere Symmetrie als das Eu(III) -Aquoion und der $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ -Komplex auf. Die starke Aufspaltung und das geringere Intensitätsverhältniss der ${}^7\text{F}_1$ - und ${}^7\text{F}_2$ -Bande bei steigender Ligandkonzentration deuten auf die Komplexierung von Eu(III) durch einen starken, chelatisierenden Liganden wie H_4TPAEN hin (Abbildung 75 rechts).¹⁸⁶

Die Eu(III) -Spektren ändern sich kontinuierlich mit steigender H_4TPAEN -Konzentration bis zur Löslichkeitsgrenze von H_4TPAEN bei 5 mmol/L. Folglich wurde keine vollständige Komplexierung von Eu(III) durch H_4TPAEN erreicht. Um dennoch das Spektrum des Eu(III) - H_4TPAEN -Komplexes zu erhalten, wurde eine Messung mit einem Delay von 500 μs zwischen der Anregung von Eu(III) und der Aufzeichnung der Fluoreszenzemission durchgeführt. Durch diese Verzögerung wird die Fluoreszenz kurzlebiger Spezies, wie des Eu(III) -Aquoions und des $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ -Komplexes, diskriminiert, so dass ausschließlich die Fluoreszenz des langlebigen Eu(III) - H_4TPAEN -Komplexes gemessen wird. Unter Verwendung des so erhaltenen Spektrums der Eu(III) - H_4TPAEN -Spezies wurde eine Peakentfaltung durchgeführt und die Speziesverteilung als Funktion der Ligandkonzentration unter Berücksichtigung des FI-Faktors ($\text{FI}([\text{Eu}(\text{TPAEN})]) = 11$) bestimmt (Abbildung 76 oben rechts). Diese zeigt die Komplexierung von Eu(III) ab $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L H_4TPAEN . Bei Ligandkonzentrationen $\geq 4 \cdot 10^{-3}$ mol/L ist der Eu(III) - H_4TPAEN -Komplex die dominierende Spezies im System. Anhand einer Steigungsanalyse (Abbildung 76 unten rechts) wurde die Spezies als $[\text{Eu}(\text{TPAEN})]^-$ identifiziert, was anhand der Fluoreszenzlebensdauer des Komplexes von $1371 \pm 69 \mu\text{s}$ bestätigt wurde (siehe Anhang, Abbildung 98). Des Weiteren wurde anhand der Speziation eine konditionale Stabilitätskonstante für die Bildung von $[\text{Eu}(\text{TPAEN})]^-$ mit $\log\beta_1 = 2.4 \pm 0.3$ berechnet. Der mit diesem Wert für $\log\beta_1$ berechnete Verlauf der Speziation steht in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Daten (Abbildung 76 oben rechts).¹⁸⁵

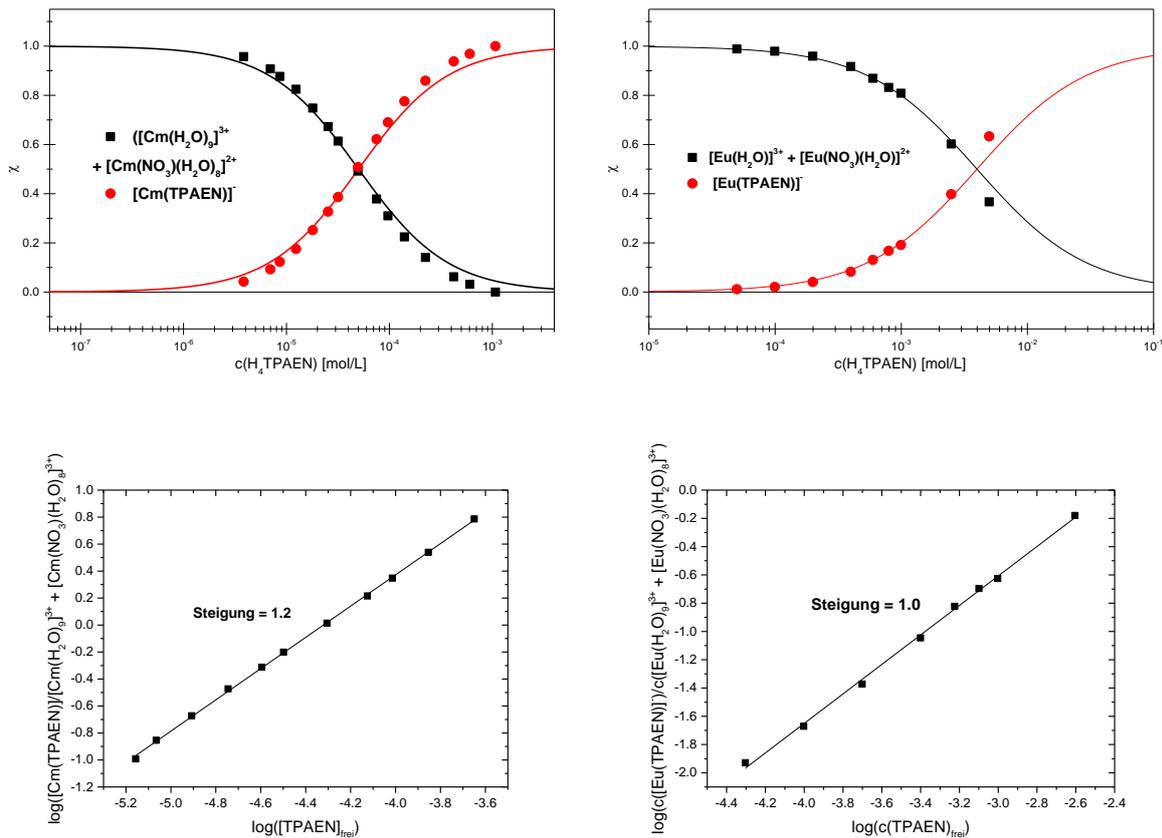


Abbildung 76 oben: Speziationen von Cm(III) (**links**) und Eu(III) (**rechts**) mit H₄TPAEN in 0.1 mol/L HNO₃. Punkte stellen gemessene Daten dar, Linien den berechneten Verlauf mit $\log\beta_1 = 4.3$ für Cm(III) und $\log\beta_1 = 2.4$ für Eu(III). **unten:** Auftragung des logarithmischen Konzentrationsverhältnisses der Cm(III)-Komplexspezies (**links**) und der Eu(III)-Komplexspezies (**rechts**) bei der schrittweisen Komplexbildung von Eu(III) mit H₄TPAEN gegen den Logarithmus der freien H₄TPAEN -Konzentration. in 0.1 mol/L HNO₃. Reproduziert nach Ref.¹⁸⁵.

Die Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN mittels TRLFS zeigt, dass 1:1-Komplexe gebildet werden. Dies stimmt sehr gut mit EXAFS-Messungen des Am(III)-H₄TPAEN-Komplexes überein, bei denen eine 10fach-Koordination des Am(III) durch einen TPAEN⁴⁻-Liganden beobachtet wurde.¹⁸⁵ Zudem wurde die konditionale Stabilitätskonstante für die Bildung des [Am(TPAEN)]⁻-Komplexes in 0.1 mol/L HNO₃ mittels UV/Vis-Spektroskopie zu $\log\beta_1 = 4.5 \pm 0.2$ bestimmt.¹⁸⁵ Nach Gleichung 11 ergibt sich damit ein berechneter Am(III)/Cm(III)-Trennfaktor von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} \approx 1.6$. In der Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde für das H₄TPAEN/TODGA-System ein Trennfaktor von bis zu $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} \approx 3.2$ gemessen.^{80, 81} Nach Gleichung 20 ergibt sich für H₄TPAEN hieraus ein Am(III)/Cm(III)-Trennfaktor von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} \approx 2$, der gut mit dem anhand der konditionalen Stabilitätskonstanten berechneten Trennfaktor übereinstimmt.

Der [Eu(TPAEN)]⁻-Komplex weist im Vergleich zu dem [Cm(TPAEN)]⁻- und dem [Am(TPAEN)]⁻-Komplex eine um ca. zwei Größenordnungen geringere konditionale Stabilitätskonstante auf ($\Delta\log\beta_1(\text{Am(III)-Eu(III)}) = 2.1$, $\Delta\log\beta_1(\text{Cm(III)-Eu(III)}) = 1.9$). Daher

ergibt sich aus den konditionalen Stabilitätskonstanten der $[M(\text{TPAEN})]^-$ -Komplexe ($M = \text{Am(III)}$, Cm(III) und Eu(III)) nach Gleichung 11 ein berechneter An(III)/Eu(III) -Trennfaktor von $SF_{\text{Eu(III)/An(III)}} \approx 100$. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit $\text{H}_4\text{TPAEN/TODGA}$ ermittelten Trennfaktor von $SF(\text{H}_4\text{TPAEN})_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 110$.^{80, 81, 185}

Die durch einphasige Titration ermittelte Speziation prognostiziert die Bildung des $[\text{Cm}(\text{TPAEN})]^-$ -Komplexes bei den Bedingungen der Flüssig-Flüssig-Extraktion (5 mmol/L H_4TPAEN , 0.1 mol/L HNO_3). Da die Stöchiometrie des gebildeten Komplexes nicht durch Steigungsanalyse für das $\text{H}_4\text{TPAEN/TODGA}$ -System bestätigt werden konnte⁸³, wurde eine Extraktion von $^{248}\text{Cm(III)}$ mit $\text{H}_4\text{TPAEN/TODGA}$ durchgeführt.¹⁸⁵ Anschließend wurden die wässrige und organische Phase getrennt mittels TRLFS untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 77 dargestellt.

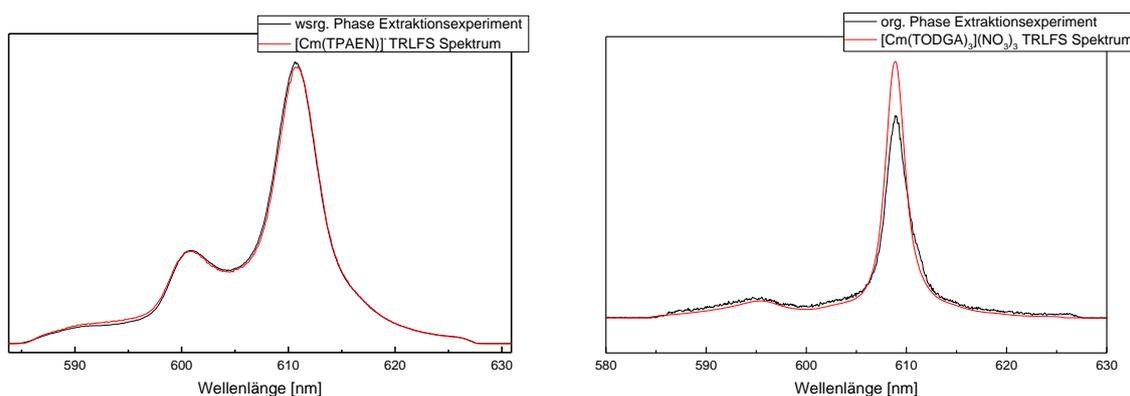


Abbildung 77 Flächennormierte Cm(III) Emissionsspektren der wässrigen Phase (**links**) und der organischen Phase (**rechts**) eines Extraktionsexperiments im Vergleich zu den Spektren des $[\text{Cm}(\text{TPAEN})]^-$ Komplexes in der wässrigen und des $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ Komplexes in der organischen Phase.³⁶ Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in TPH + 5% vol. Octanol. Wässrige Phase: $^{248}\text{Cm(III)}$ 10^{-7} mol/L und 5 mmol/L H_4TPAEN in 0.1 mol/L HNO_3 . A/O = 1, T = 293 K.

Das Spektrum der wässrigen Phase (Abbildung 77 links) belegt die Bildung des $[\text{Cm}(\text{TPAEN})]^-$ -Komplexes bei der Extraktion. In der organischen Phase bildet sich ausschließlich der $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplex.³⁶

4.4.2.2 Temperaturabhängige Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) durch H_4TPAEN

Neben der Speziation unter Extraktionsbedingungen und den konditionalen Stabilitätskonstanten der $[\text{M}(\text{TPAEN})]^-$ -Komplexe ($M = \text{Cm(III)}$, Eu(III)) sind auch thermodynamische Daten wichtig für das grundlegende Verständnis der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) durch H_4TPAEN . Daher wurde die temperaturabhängige Komplexierung

von Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 78 gezeigt.

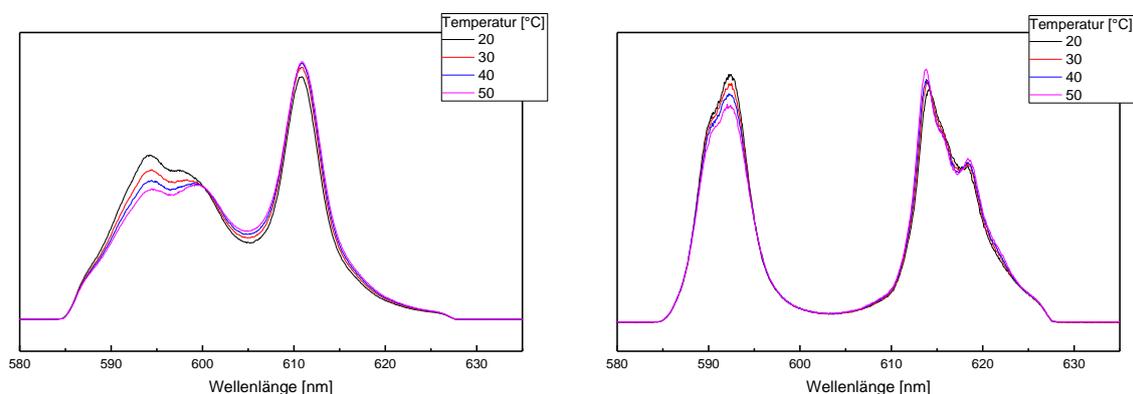


Abbildung 78 Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren in der Gegenwart von H₄TPAEN in 0.1 mol/L HNO₃ als Funktion der Temperatur, $c(\text{Cm(III)}) = 9.9 \cdot 10^{-8}$ mol/L, $c(\text{H}_4\text{TPAEN}) = 2.4 \cdot 10^{-5}$ mol/L (**links**) Flächennormierte Eu(III)-Emissionsspektren in der Gegenwart von H₄TAPEN in 0.1 mol/L HNO₃ als Funktion der Temperatur, $c(\text{Eu(III)}) = 4.5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $c(\text{H}_4\text{TPAEN}) = 4.8 \cdot 10^{-4}$ mol/L (**rechts**).

Die Spektren beider Metallionen zeigen eine zunehmende Komplexierung durch H₄TPAEN mit steigender Temperatur. Dies deutet in beiden Fällen auf eine endotherme Komplexierungsreaktion hin. Durch Entfaltung der Spektren mit Hilfe der in Kapitel 4.4.2.1 erhaltenen Spektren des [Cm(TPAEN)]⁻- bzw. [Eu(TPAEN)]⁻-Komplexes wurden die konditionalen Stabilitätskonstanten der Komplexe als Funktion der Temperatur bestimmt (siehe Anhang Abbildung 99 und Abbildung 100). Daraus wurden durch Anwendung der integrierten Van't-Hoff-Gleichung (Gleichung 15) und der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gleichung 16) die Reaktionsenthalpie ($\Delta_R H$), die Reaktionsentropie ($\Delta_R S$) sowie die freie Reaktionsenthalpie ($\Delta_R G$) für die Bildung des [M(TPAEN)]⁻-Komplexes (M = Cm(III), Eu(III)) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9 Thermodynamische Daten für die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN in 0.1 mol/L HNO₃. $\log\beta_1$ TD (293 K) stellt die konditionale Stabilitätskonstante bei 293 K dar, die anhand der temperaturabhängigen Messungen berechnet wurde.

M(III)	$\Delta_R H_1$	$\Delta_R S_1$	$\Delta_R G_1$ (293 K)	$\log\beta_1$ TD (293 K)	$\log\beta_1$ Titration
Cm(III)	10 ± 2.7 kJ/mol	116 ± 12 J/(mol·K)	24 ± 4.5 kJ/mol	4.3 ± 0.6	4.3 ± 0.2
Eu(III)	13.9 ± 3.8 kJ/mol	92 ± 18 J/(mol·K)	13 ± 6.5 kJ/mol	2.3 ± 0.9	2.4 ± 0.3

$\Delta_R H_1$ hat positive Werte für die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN. Das bestätigt, dass es sich bei beiden Reaktionen um endotherme Prozesse handelt. Folglich ist die

Komplexierungsreaktion von Cm(III)/Eu(III) mit H₄TPAEN entropiegetrieben. Mit Hilfe der thermodynamischen Daten wurde die konditionale Stabilitätskonstante für die Komplexbildung von Cm(III) bzw. Eu(III) mit H₄TPAEN bei 293 K ($\log\beta_1$ TD, siehe Tabelle 9) berechnet. Diese zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Daten aus den Titrationsexperimenten, was die Reproduzierbarkeit der Daten unterstreicht.

Die Komplexbildung von Eu(III) mit H₄TPAEN wurde durch Kooperationspartner im Rahmen des EU-Forschungsprojekts SACSESS mittels Mikrokalorimetrie untersucht. Die dabei erhaltenen Werte für $\Delta_R H_1$ und $\Delta_R S_1$ ($\Delta_R H_1 = 18.6$ kJ/mol und $\Delta_R S_1 = 114$ J/(mol·K)) stimmen gut mit den durch TRLFS bestimmten Werten überein.¹⁸⁵ Zudem wurde auch in der Flüssig-Flüssig-Extraktion eine endotherme Komplexbildung von An(III) und Ln(III) durch H₄TPAEN beobachtet.⁸³

4.5 Komplexierung und Extraktionsverhalten des An(III)-selektiven Komplexbildners PTD

Neben Am(III)-selektiven Komplexbildnern wurde im Zuge dieser Arbeit auch der An(III)-selektive Komplexbildner 2,6-bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin (PTD, Abbildung 79) untersucht. Der Grund hierfür war, dass PTD in der Flüssig-Flüssig-Extraktion eine sehr hohe An(III)/Ln(III)-Selektivität bei der Rückextraktion der An(III) aus mit An(III) und Ln(III) beladenen organischen Phasen demonstriert hat.⁶⁴ Zudem handelt es sich bei PTD im Gegensatz zu SO₃-Ph-BT(B)P/BTPPhen um einen CHON-kompatiblen Komplexbildner, der eine sehr hohe Stabilität gegenüber Radiolyse und Hydrolyse aufweist.⁶⁴ Dies macht PTD in Kombination mit TODGA zu einem geeigneten Kandidaten für die Entwicklung eines *i*-SANEX-Prozesses.

Zudem wurden grundlegende Studien zu den Einflüssen von Ladung und Struktur der hydrophilen N-Donor-Liganden auf die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) durchgeführt.¹⁸⁷ Bei PTD handelt es sich um einen neutralen N-Donor-Liganden, der aufgrund der enthaltenen Hydroxygruppen sehr gut wasserlöslich ist. Bei den wasserlöslichen N-Donor-Liganden SO₃-Ph-BT(B)P/Phen handelt es sich dagegen um Anionen, da die Wasserlöslichkeit durch das Einführen von Sulfonsäure-Gruppen erreicht wurde. Daher wurde anhand dieser Liganden der Einfluss der Ladung auf die resultierenden Cm(III)- und Eu(III)-N-Donor-Komplexe untersucht. Zudem besitzt PTD mit den 1,2,3-Triazolen eine andere Grundstruktur als BT(B)P/BTPPhen-Liganden. Folglich wurde auch der Einfluss der Strukturänderung auf die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) im Vergleich zu den SO₃-Ph-BTP-Analoga untersucht, um das grundlegende Verständnis der Koordination von M(III) durch N-Donor-Liganden in wässrigen Lösungen zu verbessern.

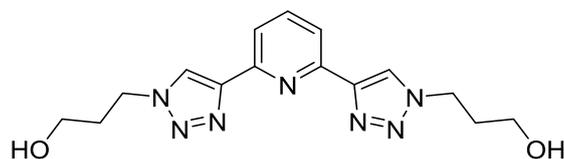


Abbildung 79 Struktur des Am(III)-selektiven Komplexbildners PTD.

4.5.1 Komplexierung von Cm(III) mit PTD in verschiedenen Medien

Die Komplexierung von Cm(III) mit PTD wurde zunächst in 10⁻³ mol/L HClO₄ (pH = 3) untersucht.¹⁸⁷ Abbildung 80 zeigt die flächennormierten Emissionsspektren des Cm(III) ⁶D'_{7/2} → ⁸S'_{7/2}-Übergangs mit steigender PTD-Konzentration.

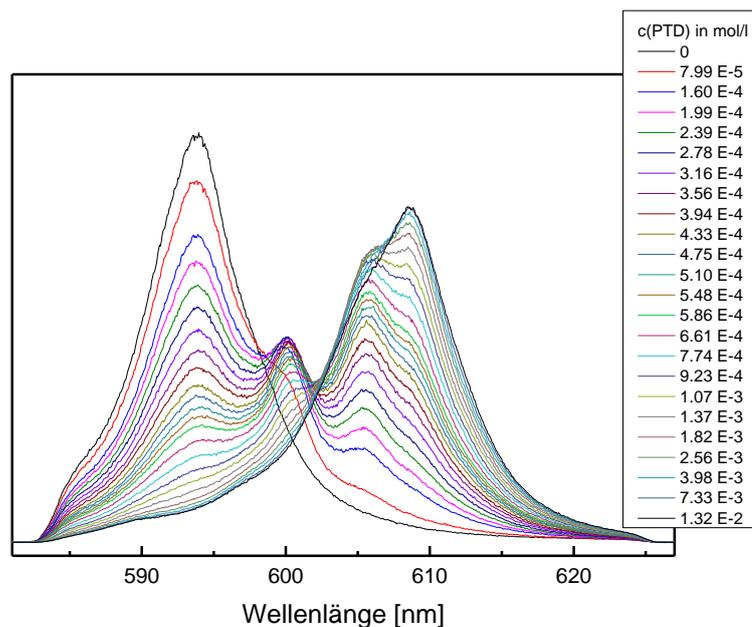


Abbildung 80 Flächennormierte Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) als Funktion der PTD Konzentration in 10^{-3} mol/L HClO_4 ($\text{pH} = 3$), $c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

Vor der Zugabe von PTD zeigt das Cm(III)-Emissionsspektrum die Bande der Cm(III)-Aquoions bei 593.8 nm.⁸⁹ Mit steigender PTD-Konzentration treten drei Emissionsbanden bei 600.1 nm, 605.5 nm und 608.6 nm auf. Diese bathochrom verschobenen Banden resultieren aus der schrittweisen Komplexbildung von Cm(III) mit PTD. Aus den Spektren der Titration wurden die Spektren der entstehenden Komplexe $[\text{Cm}(\text{PTD})_n]^{3+}$, $n = 0 - 3$ entfaltet (Abbildung 81, oben links). Anhand dieser Spektren wurden die Anteile der einzelnen Komplexspezies an den flächennormierten Emissionsspektren bestimmt und unter Berücksichtigung der FI-Faktoren der Komplexe ($\text{FI}([\text{Cm}(\text{PTD})]^{3+}) = 1.0$, $\text{FI}([\text{Cm}(\text{PTD})_2]^{3+}) = 1.1$, $\text{FI}([\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}) = 2.0$) die Konzentrationen der Cm(III)-PTD-Komplexe berechnet. Die resultierende Speziation ist in Abbildung 81 (oben rechts) gezeigt. Die Komplexbildung von Cm(III) durch PTD beginnt bei einer Ligandkonzentration von $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L mit der Bildung des $[\text{Cm}(\text{PTD})]^{3+}$ -Komplexes. Dieser Komplex erreicht einen maximalen Anteil von 25% bei $3.7 \cdot 10^{-4}$ mol/L PTD. Ab $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L PTD wird der $[\text{Cm}(\text{PTD})_2]^{3+}$ -Komplex gebildet. Dieser erreicht ab PTD-Konzentrationen $> 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L einen Anteil von 35% an der Speziesverteilung. Der $[\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplex wird ab einer PTD-Konzentration von $1.6 \cdot 10^{-4}$ mol/L gebildet und stellt ab PTD-Konzentrationen $> 8 \cdot 10^{-4}$ mol/L die dominierende Spezies im System dar. Anhand der Speziesverteilung wurden die konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Cm(III) mit PTD zu $\log \beta_1 = 3.2 \pm 0.2$, $\log \beta_2 = 6.6 \pm 0.2$, $\log \beta_3 = 9.7 \pm 0.3$ berechnet. Die schrittweise

Komplexierung von Cm(III) durch PTD und die Zuordnung der Emissionsbanden wird anhand von Steigungsanalysen bestätigt (Abbildung 81 unten).¹⁸⁷

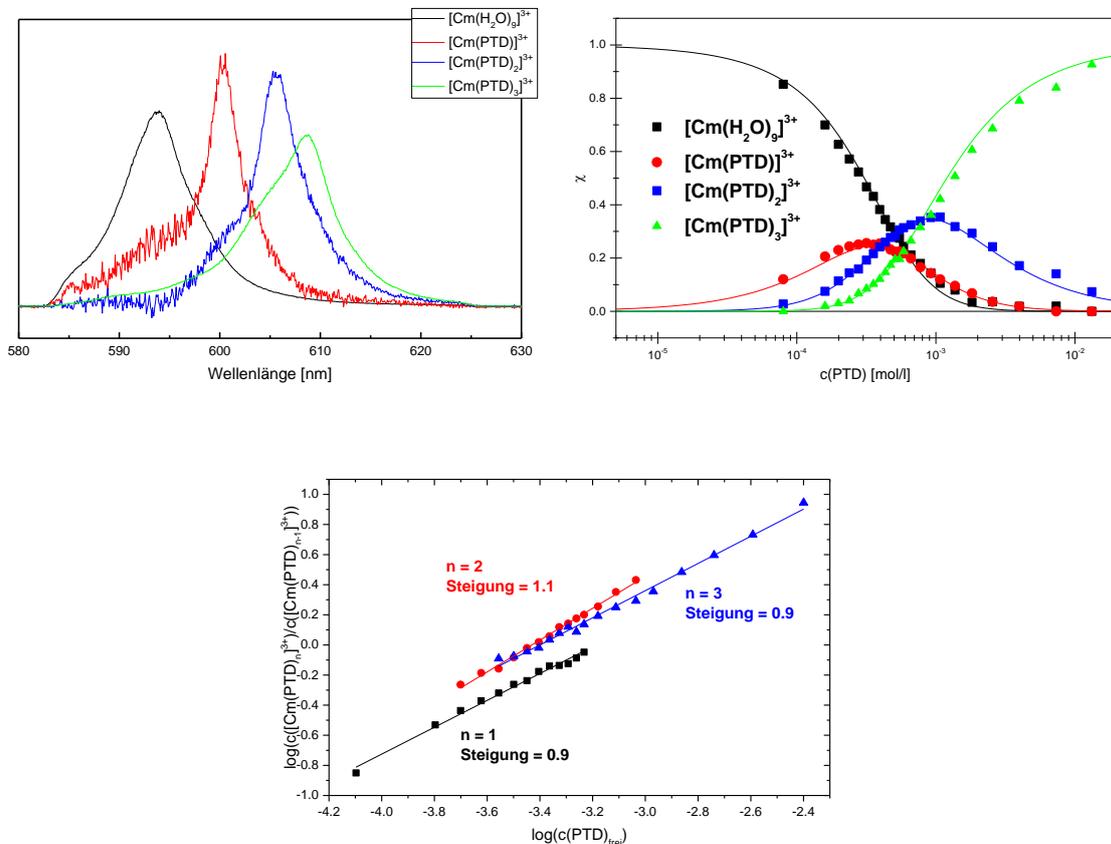


Abbildung 81 oben links Spektren der $[\text{Cm}(\text{PTD})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 0, 1, 2, 3$) in 10^{-3} mol/L HClO_4 . **Oben rechts:** Speziesverteilung von Cm(III) als Funktion der PTD-Konzentration in 10^{-3} mol/L HClO_4 . Punkte stellen die gemessenen Daten dar, Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta_1 = 3.2$, $\log\beta_2 = 6.6$, $\log\beta_3 = 9.7$. **Unten:** Auftragung des logarithmischen Konzentrationsverhältnisses der Cm(III) Komplexspezies bei der schrittweisen Komplexbildung von Cm(III) mit PTD gegen den Logarithmus der freien PTD-Konzentration. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

In vorangegangenen Extraktionsuntersuchungen wurden die besten Ergebnisse für die Trennung von An(III) und Ln(III) durch das PTD/TODGA-System in 0.44 mol/L HNO_3 erzielt werden.⁶⁴ Daher wurde die Komplexbildung von Cm(III) durch PTD auch bei dieser Salpetersäurekonzentration untersucht.¹⁸⁷ Abbildung 82 zeigt die flächennormierten Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in 0.44 mol/L HNO_3 mit steigender PTD-Konzentration.

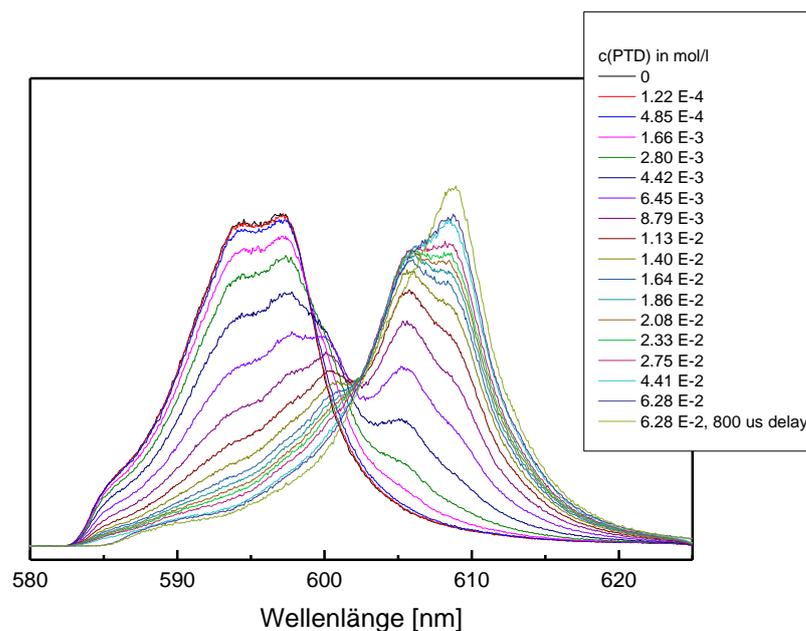


Abbildung 82 Flächennormierte Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) als Funktion der PTD-Konzentration in 0.44 mol/L HNO₃, c(Cm(III))_{ini} = 10⁻⁷ mol/L. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

In Abwesenheit von PTD zeigt das Cm(III)-Emissionsspektrum die zwei Emissionsbanden des Cm(III)-Aquoions und des [Cm(NO₃)(H₂O)₈]²⁺-Komplexes bei 594.4 nm und 597.1 nm.¹⁷² Mit steigender PTD-Konzentration werden drei weitere Emissionsbanden bei $\lambda = 600.2$ nm, $\lambda = 605.5$ nm und $\lambda = 608.7$ nm beobachtet. Die Lage dieser Emissionsbanden sind in exzellenter Übereinstimmung mit den Emissionsbanden der [Cm(PTD)_n]³⁺-Komplexe (n = 1,2,3) in 10⁻³ mol/L HClO₄ (Abbildung 81, oben links). Daher wurden die gleichen Spektren der Cm(III)-PTD-Komplexe zur Analyse der Emissionsspektren in Abbildung 82 verwendet. Außerdem wurden in beiden Medien (0.44 mol/L HNO₃ und 10⁻³ mol/L HClO₄) die gleichen FI-Faktoren erhalten. Damit wurden die Konzentrationen der verschiedenen Cm(III)-PTD-Komplexe und die Cm(III)-Speziesverteilung als Funktion der PTD-Konzentration ermittelt (Abbildung 83, links).

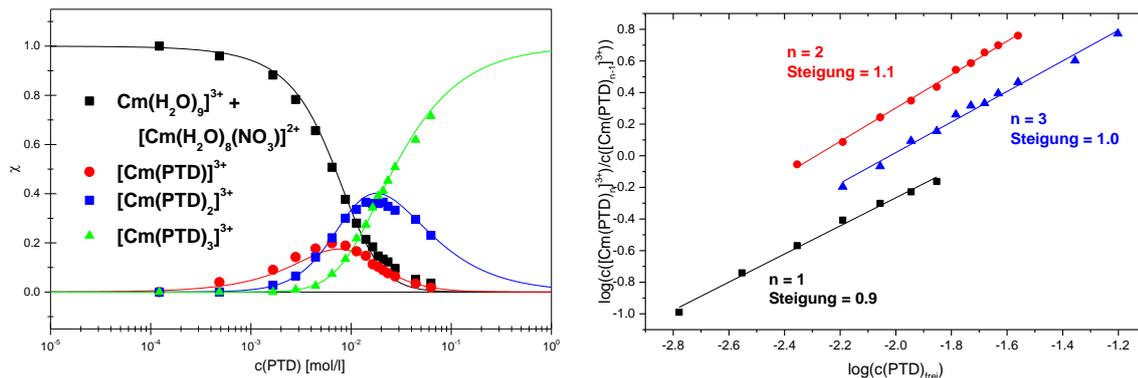


Abbildung 83 links: Speziesverteilung von Cm(III) als Funktion der PTD-Konzentration in 0,44 mol/L HNO₃. Punkte stellen die gemessenen Daten dar, Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta_1 = 1.7$, $\log\beta_2 = 4.0$, $\log\beta_3 = 5.7$. **Rechts:** Auftragung der logarithmischen Konzentrationsverhältnisse der Cm(III) Komplexspezies bei der schrittweisen Komplexbildung von Cm(III) mit PTD gegen den Logarithmus der freien PTD-Konzentration. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

Die Speziation des Cm(III)-PTD-Systems in 0,44 mol/L HNO₃ zeigt die Bildung des [Cm(PTD)]³⁺-Komplexes ab einer PTD-Konzentration von $4.9 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Der maximale Anteil dieses Komplexes an der Speziation von 18% wird bei einer PTD-Konzentration von $7.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L erreicht. Ab einer PTD-Konzentration von $1.7 \cdot 10^{-3}$ mol/L wird der [Cm(PTD)₂]³⁺-Komplex gebildet. Dieser erreicht einen maximalen Anteil von 40% bei $1.1 \cdot 10^{-2}$ mol/L PTD. Die Bildung des [Cm(PTD)₃]³⁺-Komplexes beginnt ab $2.8 \cdot 10^{-3}$ mol/L PTD. Ab PTD-Konzentrationen $> 2.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L ist der 1:3-Komplex die dominierende Spezies im System. Die in Abbildung 83 (rechts) gezeigte Steigungsanalyse für die schrittweise Komplexbildung von Cm(III) durch PTD bestätigt die korrekte Zuordnung der Emissionsbanden. Anhand der Speziation des Cm(III)-PTD-Systems wurden die konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung von Cm(III) durch PTD zu $\log\beta_1 = 1.7 \pm 0.2$, $\log\beta_2 = 4.0 \pm 0.2$, $\log\beta_3 = 5.7 \pm 0.3$ bestimmt.¹⁸⁷

Die in 10^{-3} mol/L HClO₄ und 0,44 mol/L HNO₃ erhaltenen Speziationen (Abbildung 81 oben links, Abbildung 83 links) zeigen große Ähnlichkeiten hinsichtlich der maximalen Anteile der einzelnen Komplexspezies. Der maximale Anteil des [Cm(PTD)]³⁺-Komplexes beträgt 18% in 0,44 mol/L HNO₃ und 25% in 10^{-3} mol/L HClO₄. Die maximalen Anteile von [Cm(PTD)₂]³⁺ sind mit 40% in 0,44 mol/L HNO₃ und 35% in 10^{-3} mol/L HClO₄ ebenfalls sehr ähnlich. Trotz vergleichbarer Anteile der 1:1- und 1:2-Komplexe unterscheiden sich die konditionalen Stabilitätskonstanten für die Bildung des [Cm(PTD)₃]³⁺-Komplexes in den untersuchten Medien um vier Größenordnungen. Das Nitrat anion ist zwar ein konkurrierender Komplexbildner, allerdings ist dieser zu schwach, um die Abnahme der konditionalen Stabilitätskonstanten zu erklären.^{163, 164} Die Differenz der konditionalen Stabilitätskonstanten

kann auch nicht ausschließlich durch die Protonierung von PTD erklärt werden. In 0.44 mol/L HNO₃ ist PTD mit einem pK_s-Wert von 2.1⁶⁴ zu ca. 98% protoniert. Daraus ergibt sich für die auf die Konzentration an deprotoniertem PTD bezogene Stabilitätskonstante ein Wert von $\log\beta'_3 = 10.9 \pm 0.6$. Dieser ist im Vergleich zu der entsprechenden (deprotoniertes PTD) Stabilitätskonstante in 10⁻³ mol/L HClO₄ ($\log\beta'_3 = 9.9 \pm 0.5$) zu groß. Daher muss die Komplexierung von Cm(III) durch PTD durch ein Zusammenspiel verschiedener Effekte beeinflusst werden. Zur Quantifizierung der einzelnen Effekte wurde daher der Einfluss der Ionenstärke und der Protonenkonzentration des Mediums auf die Komplexierung von Cm(III) durch PTD untersucht.¹⁸⁷

4.5.1.1. Einfluss der Ionenstärke auf die Komplexierung von Cm(III) durch PTD

Zur Untersuchung des Ionenstärkeinflusses wurde eine 10⁻⁷ mol/L Cm(III)-Probe mit 5.56·10⁻⁴ mol/L PTD in 10⁻³ mol/L HClO₄ hergestellt und die Ionenstärke durch Zugabe einer Lösung von NaClO₄ in 10⁻³ mol/L HClO₄ schrittweise erhöht. Die erhaltenen flächennormierten Cm(III)-Emissionsspektren sind in Abbildung 84 (links) dargestellt.

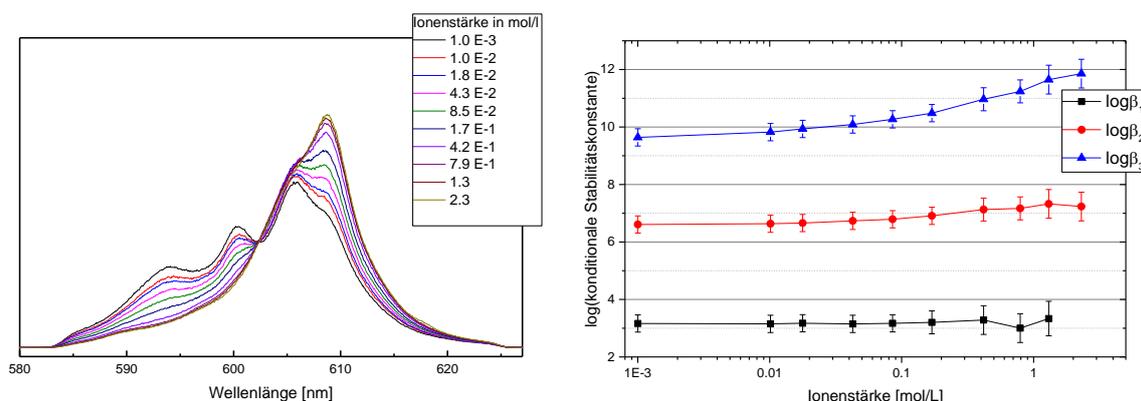


Abbildung 84 links: Flächennormierte Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Gegenwart von PTD als Funktion der Ionenstärke. $c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L, $c(\text{PTD})_{\text{ini}} = 5.56 \cdot 10^{-4}$ mol/L. **Rechts:** Konditionale Stabilitätskonstanten für die Bildung von $[\text{Cm}(\text{PTD})_n]^{3+}$ ($n = 1, 2, 3$) als Funktion der Ionenstärke. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

Mit steigender Ionenstärke zeigen die Cm(III)-Emissionsspektren eine zunehmende Bildung der höher koordinierten Spezies. Die Anteile des Cm(III)-Aquoions und des $[\text{Cm}(\text{PTD})]^{3+}$ -Komplexes nehmen von über 20% in 10⁻³ mol/L HClO₄ auf unter 5% bei einer Ionenstärke von 2.3 mol/L ab. Auch die Anteile des $[\text{Cm}(\text{PTD})_2]^{3+}$ -Komplexes gehen von 33% auf 9% zurück. Gleichzeitig steigt der Anteil des $[\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplexes von 20% auf 87%. Abbildung 84 (rechts) zeigt die konditionalen Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cm(III) mit PTD als Funktion der Ionenstärke. Der Wert für $\log\beta_1$ wird durch die

Ionenstärke nicht beeinflusst. Die konditionale Stabilitätskonstante des $[\text{Cm}(\text{PTD})_2]^{3+}$ -Komplexes nimmt dagegen mit steigender Ionenstärke zu, obwohl der Anteil des $[\text{Cm}(\text{PTD})_2]^{3+}$ -Komplexes an der Speziation abnimmt. Dies resultiert aus dem ansteigenden Verhältnis von $[\text{Cm}(\text{PTD})_2]^{3+}$ zu dem Cm(III)-Aquoion, was eine geringfügige Stabilisierung des $[\text{Cm}(\text{PTD})_2]^{3+}$ -Komplexes mit steigender Ionenstärke zeigt. In Übereinstimmung mit der zunehmenden Bildung von $[\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}$ mit steigender Ionenstärke nimmt β_3 um zwei Größenordnungen zu. Dies zeigt eine deutliche Stabilisierung des $[\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplexes mit steigender Ionenstärke.¹⁸⁷

4.5.1.2 Einfluss der Protonenkonzentration auf die Komplexbildung von Cm(III) durch PTD

Der pK_s -Wert von PTD ($\text{pK}_s = 2.1$)⁶⁴ weist auf eine starke Abhängigkeit der Cm(III)-PTD-Komplexbildung von der Protonenkonzentration im Bereich zwischen 10^{-3} mol/L und 1 mol/L hin. Daher wurde der Einfluss der Protonenkonzentration auf die konditionalen Stabilitätskonstanten detailliert untersucht. Dazu wurde die Protonenkonzentration durch Zugabe von HClO_4 schrittweise erhöht. Die flächennormierten Cm(III)-Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 85 (links) gezeigt.

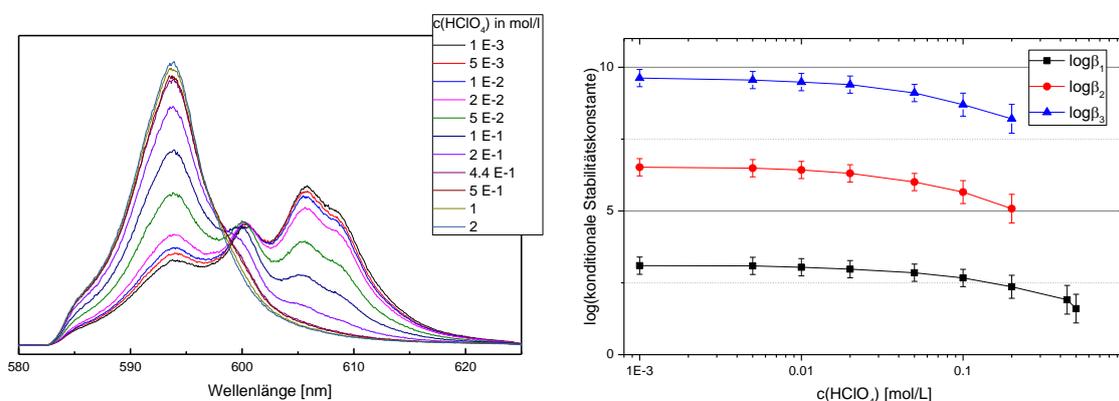


Abbildung 85 links: Flächennormierte Fluoreszenzmissionsspektren von Cm(III) in Gegenwart von PTD als Funktion der HClO_4 -Konzentration. $c(\text{Cm}(\text{III}))_{\text{ini}} = 10^{-7}$ mol/L, $c(\text{PTD})_{\text{ini}} = 5.56 \cdot 10^{-4}$ mol/L. **Rechts:** Konditionale Stabilitätskonstanten für die Bildung von $[\text{Cm}(\text{PTD})_n]^{3+}$ ($n = 1,2,3$) als Funktion der Perchlorsäurekonzentration. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

Bei einer HClO_4 -Konzentration von 10^{-3} mol/L werden vier verschiedene $[\text{Cm}(\text{PTD})_n]^{3+}$ -Spezies mit $n = 0,1,2,3$ beobachtet. Mit steigender HClO_4 -Konzentration nimmt der Anteil der Cm(III)-PTD-Komplexe stark ab, so dass bei HClO_4 -Konzentrationen >0.5 mol/L nur noch das Cm(III)-Aquoion vorliegt. Dies zeigt eine starke Abnahme der konditionalen Stabilitätskonstanten der $[\text{Cm}(\text{PTD})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 1,2,3$) mit steigender Protonenkonzentration, was auf die zunehmende Protonierung der koordinierenden Stickstoffatome des PTD zurückzuführen ist (Abbildung 85 rechts).¹⁸⁷

Anhand der verschiedenen Einflüsse von Protonenkonzentration, Ionenstärke und der Konkurrenzreaktion der Komplexbildung von Cm(III) durch Nitrat kann der Gesamteinfluss des Mediums auf die Komplexbildung von Cm(III) mit PTD nachvollzogen werden. Im Vergleich zur konditionalen Stabilitätskonstanten des $[\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplexes in 10^{-3} mol/L HClO_4 sollte der β_3 -Wert in 0.44 mol/L HNO_3 um 5.2 Größenordnungen durch die Protonierung von PTD und um 0.3 Größenordnungen durch das konkurrierende Anion Nitrat verringert sein. Gleichzeitig bewirkt die höhere Ionenstärke einen Anstieg von circa 1.4 Größenordnungen. Als Resultat dieser gegenläufigen Effekte wird ein $\log\beta'_3 = 9.8 \pm 1.0$. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem auf die deprotonierte PTD-Konzentration bezogenen Wert für $\log\beta'_3 = 9.9 \pm 0.5$ in 10^{-3} mol/L HClO_4 .

4.5.1.3 Einfluss des Mediums auf die Komplexbildung von Cm(III) mit neutralen und anionischen Komplexbildnern

Der Einfluss der Protonenkonzentration und der Ionenstärke auf die Komplexbildung von Cm(III) wurde anhand des neutralen PTD und der anionischen $\text{SO}_3\text{-Ph-BT(B)P}$ -Liganden untersucht (siehe Kapitel 4.1.1, Kapitel 4.5.1.1, 4.5.1.2 sowie Ref.^{126, 163}). Mit steigender H^+ -Konzentration nimmt die Protonierung des Liganden in Konkurrenz zur Komplexbildung von Cm(III) zu. Daher werden in Medien mit hoher Protonenkonzentration niedrigere konditionale Stabilitätskonstanten erhalten. Der Einfluss der Protonenkonzentration auf die konditionalen Stabilitätskonstanten ist dabei abhängig vom pK_s -Wert des Liganden und der Stöchiometrie der gebildeten Komplexe. Es wurde folgende Reihenfolge beobachtet:



Bei $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ wird aufgrund des niedrigen pK_s -Werts von 0.5 ± 0.1 ¹²⁶ nur ein geringer Einfluss der Protonenkonzentration auf die konditionale Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes beobachtet. $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ und PTD weisen ähnliche pK_s -Werte auf ($\text{pK}_s(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}) = 2.2 \pm 0.2$ ¹⁶³, $\text{pK}_s(\text{PTD}) = 2.1$ ⁶⁴). Da $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ allerdings 1:2-Komplexe bildet, ist der Einfluss der freien Ligandkonzentration auf die konditionale Stabilitätskonstante geringer als bei den 1:3-Komplexen mit PTD.

Zudem zeigen die M(III)-Komplexe von anionischen und neutralen Komplexbildnern teilweise unterschiedliche Einflüsse der Ionenstärke. So wird die Stabilität des $[\text{Cm}(\text{PTD})]^{3+}$ -Komplexes durch einen Anstieg der Ionenstärke kaum beeinflusst, während die teilweise koordinierten Komplexspezies der anionischen $\text{SO}_3\text{-Ph-BT(B)P}$ -Liganden unterdrückt werden.

Dies ist durch die höhere Ladung der höher koordinierten Spezies $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})_3]^{9-}$ bzw. $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ begründet. Diese wird durch eine höhere Ionenstärke besser stabilisiert, was zu einer Verschiebung des Gleichgewichts hin zu den höher geladenen und höher koordinierten Spezies führt.¹⁸⁸ Die vollständig koordinierten Komplexspezies werden hingegen sowohl beim neutralen PTD als auch bei den anionischen $\text{SO}_3\text{-Ph-BT(B)P}$ -Liganden mit steigender Ionenstärke stabilisiert.

4.5.2 Komplexierung von Eu(III) mit PTD in verschiedenen Medien

Abbildung 86 (oben links) zeigt die flächennormierten Emissionsspektren der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ - und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergänge von Eu(III) mit steigender PTD-Konzentration in 10^{-3} mol/L HClO_4 .¹⁸⁷

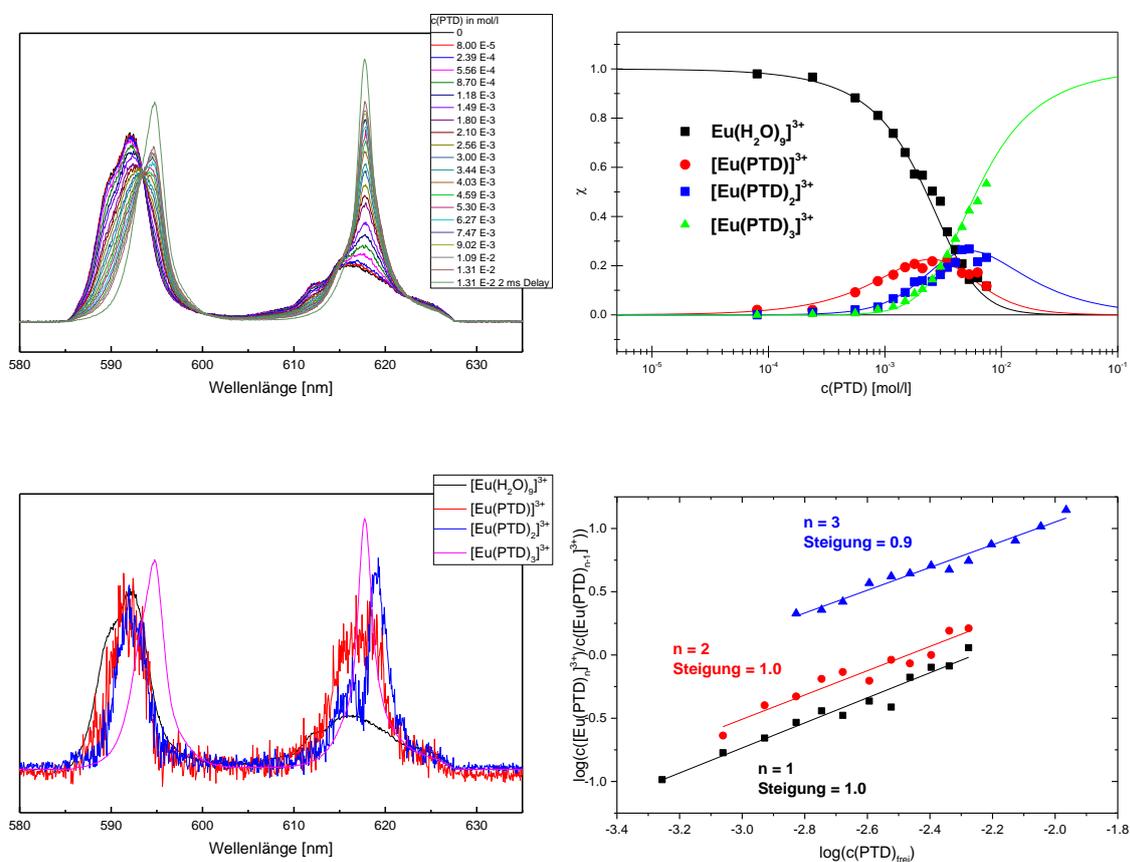


Abbildung 86 oben links: Flächennormierte Fluoreszenzemissionsspektren von Eu(III) als Funktion der PTD-Konzentration in 10^{-3} mol/L HClO_4 . $c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L. **Oben rechts:** Speziesverteilung von Eu(III) als Funktion der PTD-Konzentration in 10^{-3} mol/L HClO_4 . Punkte stellen die gemessenen Daten dar, Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta_1 = 2.3$, $\log\beta_2 = 4.8$, $\log\beta_3 = 7.3$. **Unten links:** Spektren der $[\text{Eu}(\text{PTD})_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 0,1,2,3$) in 10^{-3} mol/L HClO_4 . **Unten rechts:** Auftragung der logarithmischen Konzentrationsverhältnisse der Eu(III)-Komplexspezies bei der schrittweisen Komplexierung von Eu(III) mit PTD gegen den Logarithmus der freien PTD-Konzentration. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

Vor der Zugabe von PTD zeigen die ${}^7\text{F}_1$ - und ${}^7\text{F}_2$ -Bande die charakteristische Aufspaltung und das Intensitätsverhältnis des Eu(III)-Aquoions.⁹⁰ Mit steigender PTD-Konzentration zeigen die ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ -Banden weitere Maxima bei 594.7 nm bzw. 617.8 nm. Auch das

Intensitätsverhältnis der Banden ändert sich mit steigender PTD-Konzentration, bis ein Intensitätsverhältnis von $I(^7F_1)/I(^7F_2) = 0.99$ erreicht wird. Diese Änderung der Aufspaltungsmuster und des Intensitätsverhältnisses der 7F_1 - und 7F_2 -Bande sind konsistent mit Änderungen der Symmetrie am Eu(III)-Ion aufgrund der Komplexbildung durch tridentate N-Donor-Liganden wie PTD.^{60, 101}

Die Spektren der gebildeten Eu(III)-PTD-Spezies sind in Abbildung 86, unten links dargestellt. Da eine vollständige Komplexbildung von Eu(III) durch PTD nicht erreicht wurde, wurde zur Aufzeichnung des Spektrums des $[Eu(PTD)_3]^{3+}$ -Komplexes eine Zeitverzögerung von 2.0 ms zwischen der Anregung durch den Laserpuls und der Fluoreszenzdetektion gewählt. Die flächennormierten Emissionsspektren wurden mit Hilfe der Spektren der verschiedenen Komplexe analysiert und unter Berücksichtigung der FI-Faktoren ($[Eu(PTD)]^{3+} = 1$, $[Eu(PTD)_2]^{3+} = 1$, $[Eu(PTD)_3]^{3+} = 3.5$) die Konzentrationen der $[Eu(PTD)_n]^{3+}$ -Komplexe ($n = 0,1,2,3$) als Funktion der PTD-Konzentration berechnet. Anhand der Speziation (Abbildung 86 oben rechts) wurden Steigungsanalysen durchgeführt, welche die Zuordnung der Spektren zu den Eu(III)-PTD-Komplexen bestätigt (Abbildung 86 unten rechts). Zudem wurden die konditionalen Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe zu $\log\beta_1 = 2.3 \pm 0.3$, $\log\beta_2 = 4.8 \pm 0.3$ und $\log\beta_3 = 7.3 \pm 0.4$ bestimmt.

Die Speziation (Abbildung 86 oben rechts) zeigt die Bildung des $[Eu(PTD)]^{3+}$ -Komplexes ab einer PTD-Konzentration von $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Dieser erreicht einen maximalen Anteil von 23% bei einer PTD-Konzentration von $2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Der $[Eu(PTD)_2]^{3+}$ -Komplex wird ab $5.6 \cdot 10^{-4}$ mol/L PTD gebildet mit einem maximalen Anteil von 27% bei $5.3 \cdot 10^{-3}$ mol/L PTD. Ab $8.7 \cdot 10^{-4}$ mol/L PTD wird der $[Eu(PTD)_3]^{3+}$ -Komplex gebildet und ist bei PTD-Konzentrationen $> 3.7 \cdot 10^{-3}$ mol/L die dominierende Spezies im System.

Die konditionale Stabilitätskonstante von $\log\beta_3 = 7.3 \pm 0.4$ für $[Eu(PTD)_3]^{3+}$ ist mehr als zwei logarithmische Einheiten kleiner als die konditionale Stabilitätskonstante für die Bildung des $[Cm(PTD)_3]^{3+}$ -Komplexes ($\log\beta_3 = 9.7 \pm 0.3$). Dieser Unterschied in den Stabilitätskonstanten spiegelt die Selektivität von PTD für die Komplexbildung von An(III) gegenüber der Komplexbildung von Ln(III) wieder.¹⁸⁷ Ähnliche Unterschiede wurden sowohl bei hydrophilen als auch bei lipophilen BT(B)P/BTPPhen-Liganden beobachtet.^{60, 101, 113, 117, 164}

Zusätzlich zu den Untersuchungen in 10^{-3} mol/L HClO₄ wurde die Komplexbildung von Eu(III) mit PTD auch unter extraktionsrelevanten Bedingungen in 0.44 mol/L HNO₃ untersucht.¹⁸⁷

Die flächennormierten Eu(III)-Emissionsspektren mit steigender PTD-Konzentration sind in Abbildung 87 (oben links) gezeigt.

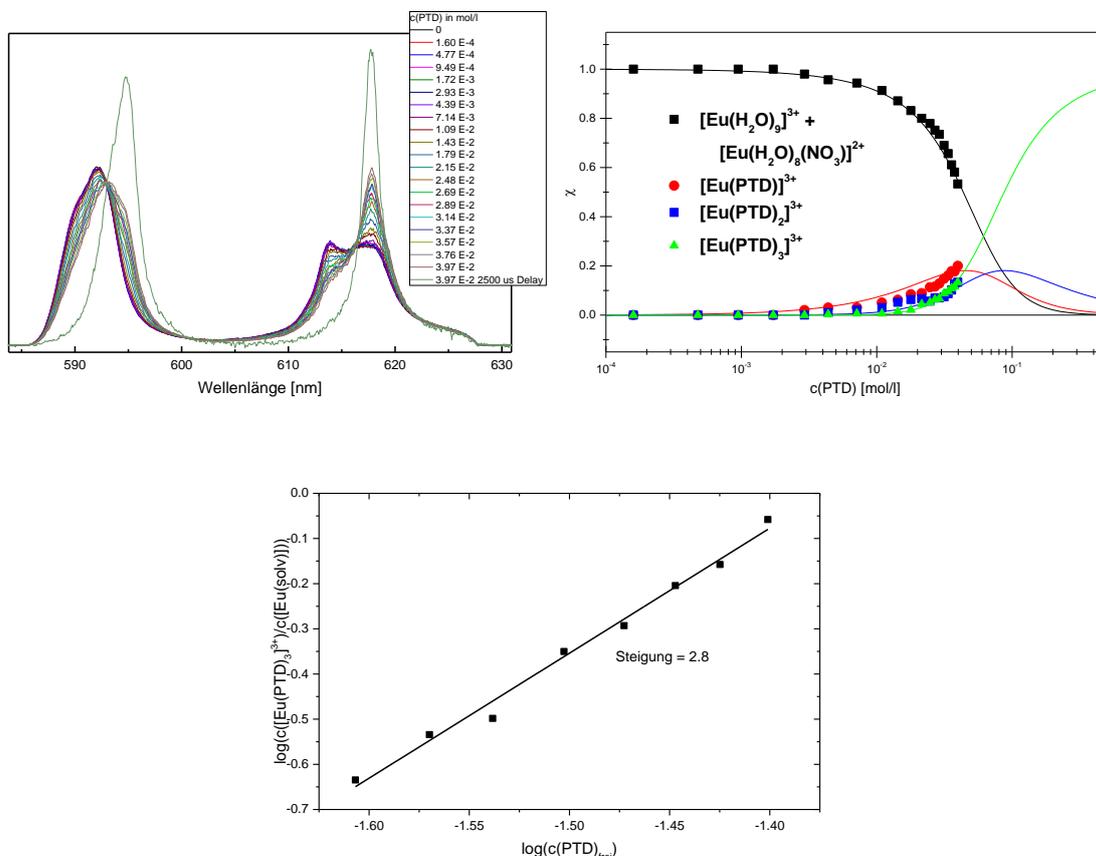


Abbildung 87 Oben links: Flächennormierte Fluoreszenzemissionsspektren von Eu(III) als Funktion der PTD-Konzentration in 0.44 mol/L HNO₃. $c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L. **Oben rechts:** Speziesverteilung von Eu(III) als Funktion der PTD-Konzentration in 0.44 mol/L HNO₃. Punkte stellen die gemessenen Daten dar, Linien die berechnete Speziesverteilung mit $\log\beta_1 = 0.9$, $\log\beta_2 = 2.1$, $\log\beta_3 = 3.7$. **Unten:** Doppellogarithmische Auftragung des Konzentrationsverhältnisses $[\text{Eu}(\text{PTD})_3]^{3+}/([\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)]^{2+})$ gegen die freie PTD-Konzentration. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

Vor der Zugabe von PTD zeigen die ${}^7\text{F}_1$ - und ${}^7\text{F}_2$ -Bande von Eu(III) in 0.44 mol/L HNO₃ Emissionsmaxima bei 592.0 nm respektive bei 614.0 nm und 617.3 nm. Das Intensitätsverhältnis von ${}^7\text{F}_1$ - zu ${}^7\text{F}_2$ -Bande beträgt 1.03. Das Aufspaltungsmuster und das Intensitätsverhältnis der Emissionsbanden weisen auf eine Mischung von $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ und $[\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ hin.⁸⁷ Mit steigender PTD-Konzentration ändert sich das Aufspaltungsmuster der ${}^7\text{F}_1$ - und ${}^7\text{F}_2$ -Banden, wobei bei PTD-Konzentrationen $\geq 1.1 \cdot 10^{-2}$ mol/L neue Maxima bei 594.9 nm (${}^7\text{F}_1$ -Bande) und bei 617.7 nm (${}^7\text{F}_2$ -Bande) auftreten. Das Aufspaltungsmuster stimmt sehr gut mit dem des $[\text{Eu}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplexes in 10^{-3} mol/L HClO₄ überein.

Wie im Falle von Cm(III) wird auch bei der Komplexbildung von Eu(III) mit PTD eine deutlich schwächere Komplexbildung bei höherer Protonenkonzentration beobachtet. Daher

konnte keine vollständige Komplexierung von Eu(III) mit PTD in 0.44 mol/L HNO₃ erreicht werden. Um das Spektrum des [Eu(PTD)₃]³⁺-Komplexes aufzuzeichnen, wurde eine Zeitverzögerung von 2.5 ms zwischen der Anregung durch den Laserpuls und der Fluoreszenzdetektion verwendet. Das Aufspaltungsmuster und das Intensitätsverhältnis der ⁷F₁- und ⁷F₂-Banden ($I(^7F_1)/I(^7F_2) = 1.11$) des so erhaltenen Spektrums des [Eu(PTD)₃]³⁺-Komplexes zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Spektrum von [Eu(PTD)₃]³⁺ in 10⁻³ mol/L HClO₄ ($I(^7F_1)/I(^7F_2) = 0.99$). Der geringe Unterschied in den Intensitätsverhältnissen von ⁷F₁- und ⁷F₂-Bande wird durch Unterschiede in der zweiten Koordinationssphäre von Eu(III) in den verschiedenen Medien begründet.

Mit den Spektren der verschiedenen Spezies und den FI-Faktoren, die identisch zu denen in 10⁻³ mol/L HClO₄ waren, wurde die Speziation des Eu(III)-PTD Systems in 0.44 mol/L HNO₃ berechnet (Abbildung 87 oben rechts). Die Komplexierung von Eu(III) beginnt bei einer PTD Konzentration von 2.9·10⁻³ mol/L mit der Bildung der 1:1- und 1:2-Komplexe. Diese weisen im Verlauf der Titration nur geringe Anteile von unter 20% auf. Ab einer PTD-Konzentration von 4.4·10⁻³ mol/L wird der [Eu(PTD)₃]³⁺-Komplex gebildet und stellt ab 6.2·10⁻² mol/L PTD die dominierende Spezies darstellt.

Aus den niedrigen Anteilen der [Eu(PTD)]³⁺- und des [Eu(PTD)₂]³⁺-Komplexe resultieren größere Unsicherheit bei der Berechnung der konditionalen Stabilitätskonstanten und der Steigungsanalysen. Dies hat große Fehler bei den konditionalen Stabilitätskonstanten zur Folge ($\log\beta_1 = 0.9 \pm 0.4$; $\log\beta_2 = 2.1 \pm 0.5$). Die Bildung des [Eu(PTD)₃]³⁺-Komplexes konnte jedoch eindeutig mittels Steigungsanalyse bestätigt werden (Abbildung 87, unten). Als konditionale Stabilitätskonstante für die Bildung des [Eu(PTD)₃]³⁺-Komplexes in 0.44 mol/L HNO₃ wurde ein Wert von $\log\beta_3 = 3.7 \pm 0.3$ berechnet. Dieser Wert für β_3 ist zwei Größenordnungen kleiner als der für [Cm(PTD)₃]³⁺ ($\log\beta_3 = 5.7 \pm 0.2$).¹⁸⁷ Wie bereits in 10⁻³ mol/L HClO₄ bestätigt diese Differenz die Selektivität von PTD für die Komplexierung von An(III) im Vergleich zu Ln(III).

4.5.3 Diskussion der konditionalen Stabilitätskonstanten und Trennfaktoren

Um die Eigenschaften von PTD als An(III)-selektiven Komplexbildner zu bewerten, wird PTD im Folgenden mit dem strukturell ähnlichen An(III)-selektiven Komplexbildner SO₃-Ph-BTP (Abbildung 9) verglichen.¹⁸⁷ Für SO₃-Ph-BTP wurden sowohl spektroskopische Studien als auch Flüssig-Flüssig-Extraktionen bis hin zu Prozesstests durchgeführt.^{33, 62, 101, 189} Daher dient es als Referenzmolekül für An(III)-selektive Komplexbildner. Die konditionalen

Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-1:3-Komplexe von PTD und SO₃-Ph-BTP in verschiedenen Medien sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10 Konditionale Stabilitätskonstanten der Cm(III) und Eu(III) 1:3-Komplexe mit PTD und dem Referenzliganden SO₃-Ph-BTP in 10⁻³ mol/L HClO₄ und in salpetersaurer Lösung.^{101, 126} Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

Medium	logβ ₃ ([Cm(PTD) ₃] ³⁺)	logβ ₃ ([Eu(PTD) ₃] ³⁺)	logβ ₃ ([Cm(SO ₃ -Ph-BTP) ₃] ⁹⁻)	logβ ₃ ([Eu(SO ₃ -Ph-BTP) ₃] ⁹⁻)
1 mmol/L HClO ₄	9.7 ± 0.2	7.3 ± 0.4	12.2 ± 0.3	10.2 ± 0.3
0.44 mol/L HNO ₃ (für PTD)/0.5 mol/L HNO ₃ (für SO ₃ - Ph-BTP)	5.7 ± 0.2	3.7 ± 0.3	10.6 ± 0.3	8.5 ± 0.3

Der Vergleich der konditionalen Stabilitätskonstanten der 1:3-Komplexe von Cm(III) und Eu(III) ergibt sowohl für PTD als auch für SO₃-Ph-BTP etwa zwei Größenordnungen größere Werte für β₃ bei der Bildung der Cm(III)-Komplexe im jeweiligen Medium. Diese Differenz spiegelt die bevorzugte Komplexbildung von Cm(III) durch beide Komplexbildner wieder. Mit Hilfe von Gleichung 11 können Trennfaktoren zwischen Cm(III) und Eu(III) anhand der konditionalen Stabilitätskonstanten der M(III)-Komplexe mit PTD bzw. SO₃-Ph-BTP berechnet werden. Dabei ergeben sich in salpetersaurer Lösung für PTD $SF_{Eu(III)/Cm(III)} \approx 100$ und für SO₃-Ph-BTP $SF_{Eu(III)/Cm(III)} \approx 125$. Folglich sind in der Flüssig-Flüssig-Extraktion bei der Verwendung einer identischen organischen Phase ähnliche Trennfaktoren in Systemen mit PTD bzw. SO₃-Ph-BTP als Komplexbildner in der wässrigen Phase zu erwarten.¹⁸⁷

Gleichzeitig zeigen die konditionalen Stabilitätskonstanten der 1:3-Komplexe mit PTD unter den untersuchten Bedingungen stets geringere Werte als die analogen Komplexe mit SO₃-Ph-BTP. So ist β₃ für die Bildung des [CmL₃]-Komplexes (L = PTD, SO₃-Ph-BTP) in 10⁻³ mol/L HClO₄ für PTD um zweieinhalb Größenordnungen geringer als für SO₃-Ph-BTP. In ca.

0.5 mol/L Salpetersäure steigt dieser Unterschied auf etwa fünf Größenordnungen. Im Vergleich zu SO₃-Ph-BTP handelt es sich bei PTD daher um einen deutlich schwächeren Komplexbildner, bei dem die konditionalen Stabilitätskonstanten der M(III)-Komplexe stärker von der Protonenkonzentration des verwendeten Mediums abhängen.¹⁸⁷

4.5.4 Untersuchung der bei der Extraktion gebildeten Komplexspezies und deren Einfluss auf die Selektivität des PTD/TODGA Systems

Bei der Extraktion mit TODGA in der organischen Phase sind für das PTD/TODGA- bzw. das SO₃-Ph-BTP/TODGA-System etwa fünffach höhere Trennfaktoren zu erwarten als für die Komplexbildner allein. Der Grund dafür ist, dass TODGA eine zu den Komplexbildnern inverse Selektivität aufweist ($SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}} \approx 5$)³³ und die Trennfaktoren von Komplexbildnern mit inversen Selektivitäten in der wässrigen und organischen Phase sich multipliziert (siehe Gleichung 20). Daher sind für das PTD/TODGA- und das SO₃-Ph-BTP/TODGA-System in der Flüssig-Flüssig-Extraktion vergleichbare Trennfaktoren von $SF_{\text{Eu(III)/Cm(III)}} \approx 700 - 1000$ zu erwarten.¹⁸⁷ Tatsächlich wurden deutlich unterschiedliche Trennfaktoren beobachtet. Während im SO₃-Ph-BTP/TODGA-System die Trennfaktoren bei $SF_{\text{Eu(III)/Cm(III)}} \approx 800$ gemessen³³, wurde für das PTD/TODGA-System lediglich ein maximaler Trennfaktoren von $SF_{\text{Eu(III)/Cm(III)}} \approx 150$ gemessen.⁶⁴ Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied sind die Unterschiede in den Stabilitätskonstanten der 1:3-Komplexe von PTD und SO₃-Ph-BTP mit Cm(III) und Eu(III) (Tabelle 10). Während unter Extraktionsbedingungen im Fall des SO₃-Ph-BTP/TODGA-Systems ausschließlich der 1:3-Komplex vorliegt, zeigt die Speziation des Cm(III)-PTD-Systems in 0.44 mol/L HNO₃ (Abbildung 83 links) die Bildung des [Cm(PTD)₂]³⁺-Komplexes neben dem [Cm(PTD)₃]³⁺-Komplex. Die Anwesenheit dieser niedriger koordinierten Spezies könnte bei der Extraktion den Trennfaktor des PTD/TODGA-Systems deutlich verringern. Zum Nachweis der bei der Extraktion gebildeten Spezies wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit ²⁴⁸Cm(III) durchgeführt und die Phasen nach der Extraktion getrennt mittels TRLFS untersucht.¹⁸⁷ Die erhaltenen flächennormierten Cm(III)-Emissionsspektren sind in Abbildung 88 dargestellt.

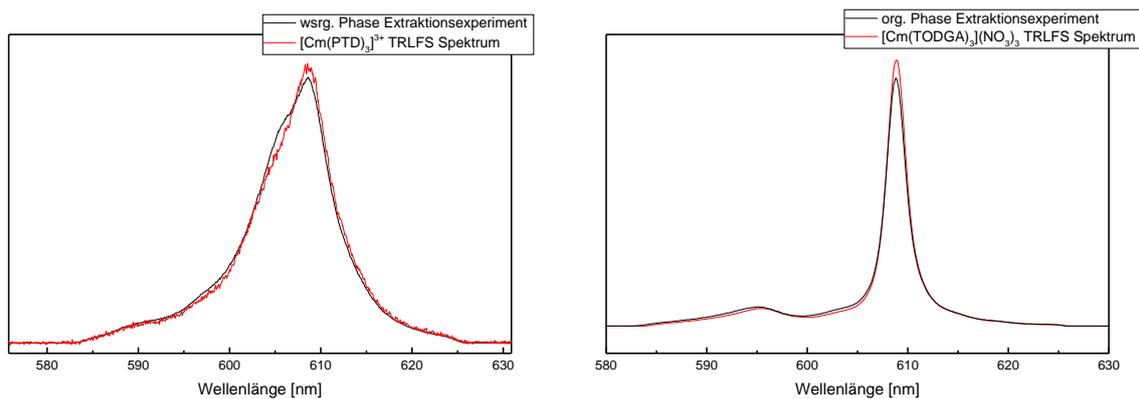


Abbildung 88 Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren der wässrigen Phase (**links**) und der organischen Phase (**rechts**) nach Extraktion im Vergleich zu den Spektren des $[\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplexes in der wässrigen und des $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexes in der organischen Phase.³⁶ Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in TPH + 5% vol. Octanol. Wässrige Phase: $^{248}\text{Cm}(\text{III})$ 10^{-7} mol/L und 80 mmol/L PTD in 0.44 mol/L HNO_3 , A/O = 1, T = 293 K. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

Das Spektrum der wässrigen Phase (Abbildung 88 links) zeigt die hauptsächliche Bildung des $[\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplexes. Anhand der Schulter bei 605.6 nm kann allerdings die Präsenz eines geringen Anteils des $[\text{Cm}(\text{PTD})_2]^{3+}$ -Komplexes nachgewiesen werden. Mit Hilfe der bekannten Spektren der verschiedenen PTD-Komplexe wurde der Anteil des $[\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplexes auf 78% und der Anteil des $[\text{Cm}(\text{PTD})_2]^{3+}$ -Komplexes auf 22% bestimmt. Dieses Ergebnis ist in exzellenter Übereinstimmung mit der Speziation des Cm(III)-PTD-Systems. In der organischen Phase wird ausschließlich das Spektrum des $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexes beobachtet (Abbildung 88 rechts).¹⁸⁷

Da die Anwesenheit des $[\text{Cm}(\text{PTD})_2]^{3+}$ -Komplexes bei der Extraktion eindeutig bestätigt wurde, sollte untersucht werden, wie die Anwesenheit dieser Spezies den An(III)/Ln(III)-Trennfaktor beeinflusst. Dazu wurden weitere Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimente mit PTD/TODGA durchgeführt. Da die konditionalen Stabilitätskonstanten der $[\text{M}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplexe (M = Cm(III), Eu(III)) von der Protonenkonzentration des verwendeten Mediums abhängen, wurde eine geringere Protonenkonzentration von 10^{-3} mol/L bei einer PTD-Konzentration von 80 mmol/L verwendet, um die ausschließliche Bildung der 1:3-Komplexe mit den untersuchten Metallionen sicherzustellen. Außerdem enthielt die wässrige Phase 1 mol/L NaNO_3 , da das Extraktionsmittel TODGA Nitrat anionen zur Bildung des $[\text{M}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexes (M = Cm(III), Eu(III)) in der organischen Phase benötigt. Zur Untersuchung der gebildeten Komplexe mittels TRLFS wurde $^{248}\text{Cm}(\text{III})$ verwendet, die Bestimmung des An(III)/Eu(III)-Trennfaktors erfolgte anhand der γ -Emissionen von $^{241}\text{Am}(\text{III})$ und $^{154}\text{Eu}(\text{III})$.¹⁸⁷ Die erhaltenen flächennormierten Cm(III)-Emissionsspektren sind in Abbildung 89 dargestellt.

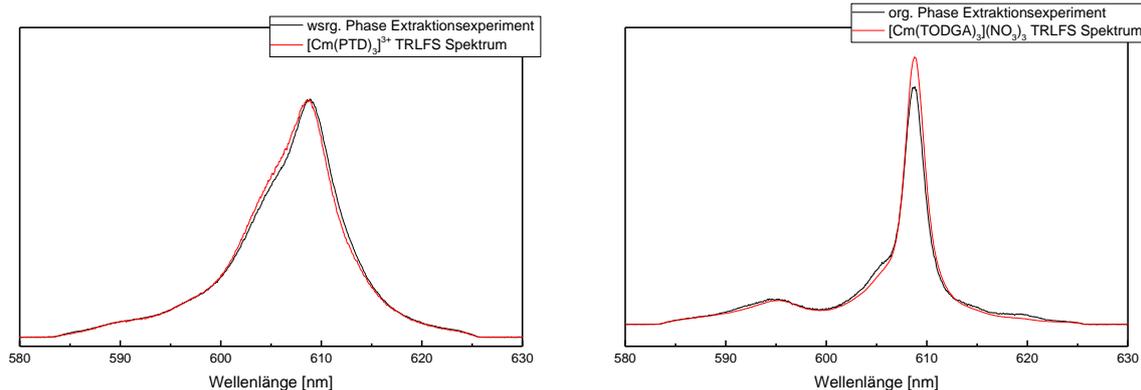


Abbildung 89 Flächennormierte Cm(III)-Emissionsspektren der wässrigen Phase (**links**) und der organischen Phase (**rechts**) nach Extraktion im Vergleich zu den Spektren des $[\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplexes in der wässrigen und des $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexes nach Extraktion aus 1 mol/L NaNO_3 in der organischen Phase. Organische Phase: 0.2 mol/L TODGA in TPH + 5% vol. Octanol. Wässrige Phase: $^{248}\text{Cm}(\text{III})$ 10^{-7} mol/L und 80 mmol/L PTD in 1 mol/L NaNO_3 (pH = 3). A/O = 1, T = 293 K. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

In der wässrigen Phase des Extraktionsexperiments wurde mittels TRLFS ausschließlich der $[\text{Cm}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplex beobachtet (Abbildung 88 links). In der organischen Phase zeigt das Cm(III)-Emissionsspektrum die ausschließliche Bildung des $[\text{Cm}(\text{TODGA})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexes (Abbildung 88 rechts). Der beobachtete Trennfaktor hat bei Verwendung der modifizierten wässrigen Phase einen Wert von $SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 600$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Trennfaktor, der aufgrund der konditionalen Stabilitätskonstanten der $[\text{M}(\text{PTD})_3]^{3+}$ -Komplexe (M = Cm(III), Eu(III)) berechnet wurde. Somit wurde gezeigt, dass die Anwesenheit von niedriger koordinierten Spezies während der Flüssig-Flüssig-Extraktion den An(III)/Ln(III)-Trennfaktor verringert. PTD ist folglich ein nicht wesentlich weniger selektiver Komplexbildner als das Referenzmolekül $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$, sondern ein deutlich schwächerer Ligand, was den Grund für die in der Flüssig-Flüssig-Extraktion beobachteten Unterschiede der An(III)/Ln(III)-Trennfaktoren darstellt.¹⁸⁷

4.6 Charakterisierung des nephelauxetischen Effekts in Eu(III)-N-Donor-Komplexen anhand des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergangs

Der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergang bietet eine direkte Möglichkeit zur Identifikation verschiedener Eu(III)-Komplexe in einem System. Da weder der angeregte $^5\text{D}_0$ -Zustand noch der $^7\text{F}_0$ -Grundzustand aufspalten können, wird für jede Eu(III)-Komplexspezies eine symmetrische $^7\text{F}_0$ -Emissionsbande erhalten. Deren Energie wird in Lösung hauptsächlich durch den nephelauxetischen Effekt bestimmt, der eine bathochrome Verschiebung der Emissionsbande zur Folge hat. Basierend darauf wurde von Choppin *et al.* Gleichung 2 abgeleitet, welche die Verschiebung der $^7\text{F}_0$ -Emissionsbande einer Komplexspezies relativ zum Eu(III)-Aquoion mit

der Anzahl der komplexierenden Donoratome von Sauerstoffliganden korreliert.¹³⁸ Diese Gleichung lässt sich jedoch nicht auf N-Donor-Liganden mit BT(B)P/BTPPhen-Grundgerüst anwenden. Die 7F_0 -Bande des $[\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes zeigt eine Verschiebung auf 581.1 nm.¹⁹⁰ Laut der Gleichung von Choppin *et al.* würde dies 16.5 Donoren in der ersten Koordinationssphäre von Eu(III) entsprechen, die die neunfache Koordination des Eu(III) deutlich überschreitet.^{90, 130} Gleichung 2 unterschätzt folglich die durch N-Donor-Liganden verursachte Verschiebung der 7F_0 -Bande und damit auch die Stärke des nephelauxetischen Effekts in Eu(III)-N-Donor-Komplexen. Um das Ausmaß des nephelauxetischen Effekts in Eu(III)-N-Donor-Komplexen systematisch zu untersuchen, wurden die Lage der 7F_0 -Emissionbanden diverser Eu(III)-N-Donor-Komplexe in organischen und wässrigen Medien bestimmt.¹⁹⁰ Eine Zusammenstellung der erhaltenen Ergebnisse unter Einbezug der verfügbaren Literaturdaten wird in Tabelle 11 gegeben.

Tabelle 11 7F_0 -Emissionsbanden von Eu(III)-N-Donor-Komplexe sowie die Anzahl an N-Donor-Atomen in der ersten Koordinationssphäre (CN_L) und der anhand von Gleichung 24 berechneten N-Donor-Atome in der ersten Koordinationssphäre. Reproduziert nach Ref.¹⁹⁰ mit Erlaubnis des Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und der Royal Society of Chemistry.

Eu(III) Spezies	7F_0 -Emissionsbanden [nm]	$\nu (^5D_0 \rightarrow ^5F_0)$ [cm^{-1}]	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	CN_L	berechnet CN_L	ΔCN_L	ref	Medium
Eu(H ₂ O) ₉	578.8	17276	0	0	0.1	0.1	¹³⁸	H ₂ O
Eu(SO ₃ -Ph-BTP)	579.4	17259	17	3	2.0	1.0	¹²⁶	10 ⁻³ mol/L HClO ₄
Eu(SO ₃ -Ph-BTP) ₂	580.3	17232	44	6	4.9	1.1	¹²⁶	10 ⁻³ mol/L HClO ₄
Eu(SO ₃ -Ph-BTP) ₃	581.4	17200	76	9	8.4	0.6	¹²⁶	0.5 M HNO ₃
Eu(SO ₃ -Ph-BTBP)	579.8	17247	29	4	3.3	0.7	diese Arbeit	10 ⁻³ mol/L HClO ₄
Eu(SO ₃ -Ph-BTBP) ₂	581.1	17209	67	8	7.1	0.9	diese Arbeit	10 ⁻³ mol/L HClO ₄
Eu(SO ₃ -Ph-BTPhen)	579.7	17250	26	4	3.0	1.0	diese Arbeit	10 ⁻³ mol/L HClO ₄
Eu(SO ₃ -Ph-BTPhen) ₂	581.0	17211	65	8	7.2	0.8	diese Arbeit	10 ⁻³ mol/L HClO ₄
Eu(<i>i</i> Pr-BTBP) ₂	581.2	17206	70	8	7.8	0.2	diese Arbeit	MeOH:H ₂ O 9:1
Eu(<i>n</i> Pr-BTBP) ₂	581.2	17206	70	8	7.8	0.2	diese Arbeit	MeOH:H ₂ O 9:1
Eu(CyMe ₄ -BTPhen)	579.6	17253	23	4	2.6	1.4	¹¹⁷	MeOH (3.3mol% H ₂ O)
Eu(CyMe ₄ -BTPhen) ₂	581.1	17209	67	8	7.4	0.6	¹¹⁷	MeOH (3.3mol% H ₂ O)
Eu(CyMe ₄ -BTBP) ₂	581.1	17209	67	8	7.4	0.6	¹¹⁷	MeOH (3.3mol% H ₂ O)
Eu(C5-BTBP) ₂	581.2	17206	70	8	7.8	0.2	¹¹²	Octan-1-ol
Eu(<i>t</i> Bu-C2-BTBP) ₂	581.2	17206	70	8	7.8	0.2	¹¹²	Octan-1-ol
Eu(CA-BTP) ₂	580.4	17229	47	6	5.3	0.7	diese Arbeit	MeOH:H ₂ O 9:1
Eu(CA-BTP) ₃	581.4	17200	76	9	8.4	0.6	diese Arbeit	MeOH:H ₂ O 9:1
Eu(<i>i</i> Pr-BTP) ₃	581.3	17203	73	9	8.1	0.9	diese Arbeit	MeOH:H ₂ O 9:1
Eu(<i>n</i> Pr-BTP)	579.5	17256	20	3	2.3	0.7	diese Arbeit	MeOH (3.3mol% H ₂ O)
Eu(<i>n</i> Pr-BTP) ₂	580.4	17229	47	6	5.3	0.7	diese Arbeit	MeOH (3.3mol% H ₂ O)
Eu(<i>n</i> Pr-BTP) ₃	581.2	17206	70	9	7.8	1.2	diese Arbeit	MeOH (3.3mol% H ₂ O)
Eu(MeO-CyMe ₄ -BTPhen) ₂	581.2	17206	70	8	7.8	0.2	diese Arbeit	EtOH(2mol% H ₂ O)
Eu(Cl-CyMe ₄ -BTPhen) ₂	581.1	17209	67	8	7.4	0.6	diese Arbeit	EtOH(2mol% H ₂ O)

Tabelle 11 zeigt, dass die beobachteten Verschiebungen der 7F_0 -Bande und damit der nephelauxetische Effekt bei allen untersuchten Komplexen deutlich größer ist als von Choppin *et al.* vorhergesagt. Da der nephelauxetische Effekt durch elektronische Wechselwirkungen zwischen Metallion und Liganden entsteht, ist die Stärke dieses Effekts ein Maß für den kovalenten Charakter einer Metall-Ligand Bindung.^{133, 191} Somit bestätigt der größere nephelauxetische Effekt bei Eu(III)-Komplexen mit N-Donor-Liganden einen höheren kovalenten Anteil in der Metall-Ligand-Bindung als die von Choppin *et al.*

untersuchten Eu(III)-Komplexe mit harten O-Donor-Liganden. Außerdem zeigen Eu(III)-N-Donor-Komplexe, die die gleiche Zahl an N-Donor-Atomen enthalten, eine sehr ähnliche Verschiebung der 7F_0 -Bande. Daher wurde in Analogie zu den Arbeiten von Choppin *et al.* die Verschiebung der 7F_0 -Emissionsbanden der untersuchten Komplexe relativ zur 7F_0 -Bande des Eu(III)-Aquoions als Funktion der N-Donor-Atome in der ersten Koordinationssphäre von Eu(III) aufgetragen (Abbildung 90).¹⁹⁰

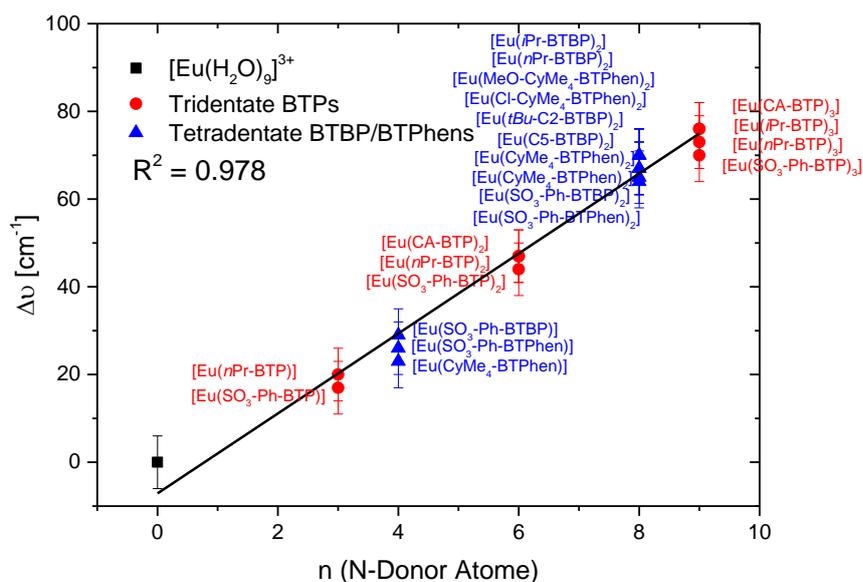


Abbildung 90 Verschiebung der 7F_0 -Emissionsbanden von Eu(III)-N-Donor-Komplexen als Funktion der im Komplex enthaltenen N-Donor-Atome. Reproduziert nach Ref.¹⁹² mit Erlaubnis des Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und der Royal Society of Chemistry.

Abbildung 90 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Verschiebung der 7F_0 -Bande von Eu(III)-N-Donor-Komplexen relativ zur 7F_0 -Bande des Eu(III)-Aquoions und der Anzahl der koordinierenden N-Donor-Atome (CN_L). Durch lineare Regression wurde Gleichung 24 erhalten¹⁹⁰, die diesen Zusammenhang quantitativ erfasst:

$$CN_L = 0.109 \cdot \Delta\nu + 0.134 \quad 24$$

$$\Delta\nu = \nu([Eu(soln)]) - \nu([Eu(complex)]) \quad \text{in } [cm^{-1}]$$

$$CN_L = \text{Anzahl koordinierender N - Donor - Atome}$$

Mit Hilfe von Gleichung 24 ist es möglich, die Stöchiometrie einer Eu(III)-N-Donor-Komplexspezies anhand der Energie der 7F_0 -Emissionbande zu identifizieren. Die Gültigkeit von Gleichung 24 bleibt trotz unterschiedlicher Substituenten am Grundgerüst der

BT(B)P/BTPPhen-Liganden bestehen und ist unabhängig vom verwendeten Medium. Der durchschnittliche Fehler beträgt dabei $\Delta CN_L = 0.7$. Da Komplexe der tridentaten BTP-Liganden nur 3, 6 oder 9 N-Donor-Atome aufweisen können, ist damit eine eindeutige Identifikation der Komplexstöchiometrie möglich. Gleiches gilt für Komplexe der tetradentaten BTBP- und BTPPhen-Liganden, die nur durch 4 oder 8 N-Donor-Atome in der ersten Koordinationssphäre von Eu(III) koordiniert sind.

Die spektroskopischen Untersuchungen des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs wurden mittels TRIFS durchgeführt. TRIFS stellt jedoch aufgrund des experimentellen Aufwands keine verbreitete spektroskopische Standardmethode dar. Daher wurde überprüft, ob eine Analyse der 7F_0 -Emissionsbanden zur Identifikation der vorliegenden Eu(III)-Komplexe auch mittels Lumineszenzspektroskopie (Fluorimetrie) möglich ist. Dazu wurde eine Probe mit Eu(III) und SO_3 -Ph-BTP in 0.5 mol/L HNO_3 hergestellt und das Fluoreszenzspektrum von Eu(III) mittels eines Fluorimeters aufgezeichnet.¹⁹⁰ Unter diesen Bedingungen wird ausschließlich der $[Eu(SO_3\text{-Ph-BTP})_3]^{9-}$ -Komplex gebildet.¹²⁶ Das erhaltene Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 91 gezeigt.

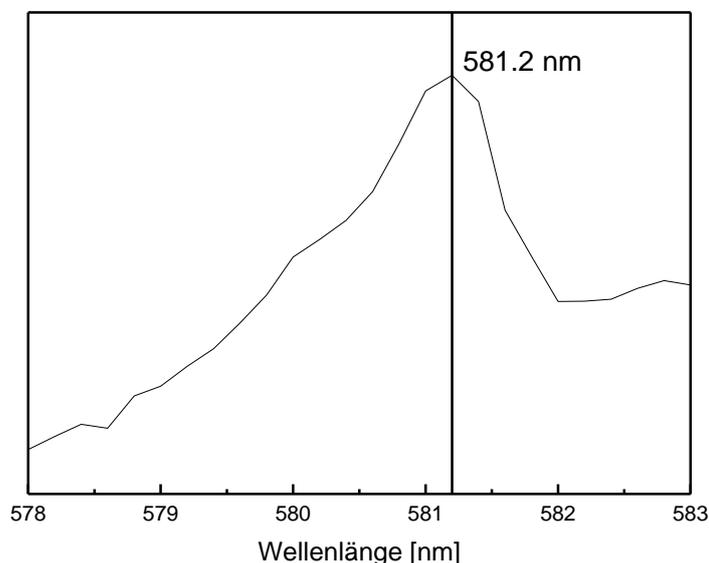


Abbildung 91 Emissionsspektrum des $[Eu(SO_3\text{-Ph-BTP})_3]^{9-}$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs, gemessen mittels Lumineszenzspektroskopie. $c(Eu(III)) = 2$ mmol/L, $c(SO_3\text{-Ph-BTP}) = 2.7$ mmol/L. Reproduziert nach Ref.¹⁹² mit Erlaubnis des Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und der Royal Society of Chemistry.

Trotz der geringeren Sensitivität und geringen Auflösung von 0.2 nm des verwendeten Fluorimeters ist die 7F_0 -Emissionsbande des $[Eu(SO_3\text{-Ph-BTP})_3]^{9-}$ -Komplexes bei 581.2 nm zu erkennen. Nach Gleichung 24 ergibt sich aus der Energie der beobachteten 7F_0 -Bande eine

Koordination von 7.8 N-Donor-Atomen in der ersten Koordinationssphäre von Eu(III), was die Bildung des $[\text{Eu}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP})_3]^{9-}$ -Komplexes bestätigt. Somit konnte gezeigt werden, dass Fluorimetrie zur Bestimmung der Stöchiometrie von N-Donor-Komplexen verwendet werden kann.¹⁹⁰ Damit leistet Gleichung 24 einen wertvollen Beitrag bei der Identifikation der z.B. in der Flüssig-Flüssig-Extraktion gebildeten Komplexe.

5 Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Dissertation untersuchten hydrophilen N-Donor-Liganden dienen der selektiven Komplexbildung von An(III) bzw. der trivalenten Actiniden (Am(III) und Cm(III)) in Gegenwart der chemisch ähnlichen trivalenten Lanthaniden. Die Nutzung dieser hydrophilen N-Donor-Liganden als selektive Komplexbildner in der Flüssig-Flüssig-Extraktion ermöglicht die Konzeption neuer, kompakterer und selektiverer Prozesse zur Abtrennung der An(III) bzw. von Am(III) aus PUREX-Raffinaten. Trotz ihrer hervorragenden Eigenschaften als selektive Komplexbildner sind grundlegende Daten zur Koordinationschemie der An(III) und Ln(III) mit den untersuchten Liganden nicht hinreichend bekannt. Diese Informationen sind allerdings essentiell für die Entwicklung und Validierung von Modellen für Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesse, wie sie zur Implementierung eines realen Prozesses benötigt werden. In der vorliegenden Dissertation wurde daher die Komplexbildung von An(III) und Ln(III) mit hydrophilen N-Donor-Liganden mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), Absorptionsspektroskopie und vibronischer Seitenbandspektroskopie untersucht und thermodynamische Daten bestimmt. Mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden zudem die Komplexbildungseigenschaften in zweiphasigen Systemen charakterisiert und mit den spektroskopischen Ergebnissen verglichen.

Die An(III)- und Ln(III)-Komplexe des im AmSel-Prozess verwendeten hydrophilen Komplexbildners $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ wurden mittels TRLFS, Absorptionsspektroskopie und vibronischer Seitenbandspektroskopie charakterisiert. Die Bildung $[\text{M}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_n]^{(4n-3)-}$ -Komplexe ($n = 1, 2$; $\text{M} = \text{Cm(III)}, \text{Eu(III)}$) wurde nachgewiesen und die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe in verschiedenen Medien bestimmt (Tabelle 12). Dabei trat bei extraktionsrelevanten $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentrationen ($> 1 \text{ mmol/L}$) der 1:2-Komplex auf, während der 1:1-Komplex nur bei niedrigen $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentrationen und niedriger Ionenstärke gebildet wird.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden grundlegende Untersuchungen zum Einfluss der Ionenstärke auf die Komplexbildung von Cm(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ durchgeführt. Diese zeigen einen stabilisierenden Einfluss auf den höher geladenen 1:2-Komplex im Vergleich zum 1:1-Komplex. Die Bestimmung von $\Delta_R H$, $\Delta_R S$ und $\Delta_R G$ für die Bildung der Cm(III)- $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Komplexe ergibt eine exotherme Komplexbildungsreaktion in Medien mit hoher Protonenkonzentration, während bei niedriger Protonenkonzentration eine endotherme Reaktion beobachtet wird (Tabelle 3), was auf eine unterschiedliche Hydratation in

verschiedenen Medien zurückzuführen ist. Zudem wurde die Struktur des $[\text{Cm}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes in Lösung durch quantenchemische Rechnungen, vibronische Seitenbandspektroskopie und TRLFS aufgeklärt, wobei zusätzlich zur Koordination von zwei $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Molekülen ein bis zwei Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) nachgewiesen wurde.

Darüber hinaus wurde mittels Absorptionsspektroskopie die Komplexbildung von Am(III) mit $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ untersucht und die konditionale Stabilitätskonstante für die Bildung des $[\text{Am}(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_2]^{5-}$ -Komplexes zu $\log\beta_2 = 7.5 \pm 0.2$ bestimmt (Tabelle 12). Dieser Wert ist zwei Größenordnungen größer als die konditionale Stabilitätskonstante des analogen Eu(III)-Komplexes (Tabelle 12) und geringfügig höher als der Wert für den Cm(III)-1:2-Komplex (Tabelle 12). Dies stimmt sehr gut mit den aus Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimenten abgeleiteten Am(III)/Eu(III)- und Am(III)/Cm(III)-Trennfaktoren ($SF(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_{\text{Eu(III)/Am(III)}} \approx 100$, $SF(\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP})_{\text{Cm(III)/Am(III)}} \approx 1.6$) überein.

Mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion im $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -System wurde die Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse der An(III) und Ln(III) von der Salpetersäure- und $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ -Konzentration sowie von der Temperatur ermittelt. Dabei wurden hohe Trennfaktoren zwischen Am(III) und den leichten Ln(III) ($SF_{\text{Eu(III)/Am(III)}}$ bis zu 1100) sowie ein Trennfaktor von $SF_{\text{Cm(III)/Am(III)}} = 2.6\text{-}3.0$ zwischen Cm(III) und Am(III) erhalten. Dies demonstriert, dass Am(III) durch den AmSel-Prozess selektiv aus PUREX-Raffinaten abgetrennt werden kann. Untersuchungen bei zunehmender Eu(III)-Konzentration demonstrieren, dass die Selektivität des $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -Systems nicht durch Eu(III)-Konzentrationen von bis zu 15 mmol/L beeinträchtigt wird. Des Weiteren zeigen die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) keine Veränderung nach 63 Tagen in Kontakt mit Salpetersäure, was die Hydrolysestabilität des AmSel-Systems belegt. Bei α -Strahlung durch $^{243}\text{Am(III)}$ und $^{241}\text{Am(III)}$ wurde jedoch eine Degradation von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ bei Dosen >10 kGy beobachtet, was die Rezyklierung von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP}$ im AmSel-Prozess einschränkt.

Die bei der Extraktion in der wässrigen Phase gebildeten Komplexspezies wurden durch TRLFS-Untersuchungen als 1:2-Komplexe identifiziert, obwohl die Steigungsanalyse in der Flüssig-Flüssig-Extraktion die Bildung niedriger koordinierter Spezies nahelegt. Ein möglicher Grund für diese Abweichung stellt die Bildung heteroleptischer $\text{SO}_3\text{-Ph-BTBP/TODGA}$ -Komplexe dar, die in der organischen Phase löslich wären. Deren Bildung

wurde in monophasigen Studien mittels TRLFS bestätigt, in zweiphasigen Untersuchungen konnten heteroleptische Komplexe jedoch nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 12 Konditionale Stabilitätskonstanter der M(III)-Komplexe der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Liganden. Reproduziert nach Ref.¹⁶⁴ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry, mit Erlaubnis von Ref.¹⁷⁵. Copyright 2016 American Chemical Society, <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2016.1151308>, nach Ref.¹⁸⁵ und mit Erlaubnis von Ref.¹⁸⁷. Copyright 2017 American Chemical Society, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b02788.

Ligand	M(III)	Medium	log β_1	log β_2	log β_3
SO ₃ -Ph-BTBP ¹⁶³ , 164	Cm(III)	10 ⁻³ mol/L HClO ₄	5.3 ± 0.2	10.4 ± 0.3	-
SO ₃ -Ph-BTBP ¹⁶³ , 164	Cm(III)	0.5 mol/L HNO ₃	-	7.3 ± 0.2	-
SO ₃ -Ph-BTBP ¹⁶³ , 164	Cm(III)	0.5 mol/L NaClO ₄ in 10 ⁻³ mol/L HClO ₄	-	9.7 ± 0.2	-
SO ₃ -Ph-BTBP ¹⁶³ , 164	Cm(III)	0.5 mol/L NaNO ₃ in 10 ⁻³ mol/L HClO ₄	-	9.4 ± 0.2	-
SO ₃ -Ph-BTBP ¹⁶³ , 164	Cm(III)	0.5 mol/L HClO ₄	-	8.5 ± 0.3	-
SO ₃ -Ph-BTBP ¹⁶³ , 164	Eu(III)	10 ⁻³ mol/L HClO ₄	4.9 ± 0.2	8.4 ± 0.3	-
SO ₃ -Ph-BTBP ¹⁶³ , 164	Eu(III)	0.5 mol/L HNO ₃	1.8 ± 0.3	5.4 ± 0.5	-
SO ₃ -Ph-BTBP	Am(III)	0.5 mol/L HNO ₃	-	7.5 ± 0.2	-
SO ₃ -Ph-BTPhen ¹⁷⁵	Cm(III)	10 ⁻³ mol/L HClO ₄	6.2 ± 0.2	10.7 ± 0.3	-
SO ₃ -Ph-BTPhen ¹⁷⁵	Cm(III)	0.5 mol/L HNO ₃	4.2 ± 0.3	8.8 ± 0.4	-
SO ₃ -Ph-BTPhen	Eu(III)	10 ⁻³ mol/L HClO ₄	5.5 ± 0.3	7.8 ± 0.4	-
SO ₃ -Ph-BTPhen	Eu(III)	0.5 mol/L HNO ₃	3.8 ± 0.2	7.0 ± 0.3	-
H ₄ TPAEN ¹⁸⁵	Cm(III)	0.1 mol/L HNO ₃	4.3 ± 0.2	-	-
H ₄ TPAEN ¹⁸⁵	Eu(III)	0.1 mol/L HNO ₃	2.4 ± 0.3	-	-
PTD ¹⁸⁷	Cm(III)	10 ⁻³ mol/L HClO ₄	3.2 ± 0.2	6.6 ± 0.2	9.7 ± 0.3
PTD ¹⁸⁷	Cm(III)	0.44 mol/L HNO ₃	1.7 ± 0.2	4.0 ± 0.2	5.7 ± 0.3
PTD ¹⁸⁷	Eu(III)	10 ⁻³ mol/L HClO ₄	2.3 ± 0.3	4.8 ± 0.3	7.3 ± 0.4
PTD ¹⁸⁷	Eu(III)	0.44 mol/L HNO ₃	0.9 ± 0.4	2.1 ± 0.5	3.7 ± 0.3

Neben SO₃-Ph-BTBP wurde auch der chemisch verwandte, Am(III)-selektive Komplexbildner SO₃-Ph-BTPPhen mittels TRLFS untersucht. Bei diesem Liganden sind die Pyridinstickstoffatome durch das Phenanthrolingerüst in der für die Komplexierung notwendigen *cis*-Stellung fixiert. Die bei der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit SO₃-Ph-BTPPhen auftretenden Komplexe wurden als [M(SO₃-Ph-BTPPhen)_n]⁽⁴ⁿ⁻³⁾⁻-Komplexe (n = 1, 2) identifiziert und deren konditionale Stabilitätskonstanten in verschiedenen Medien bestimmt (Tabelle 12). Die Stabilitätskonstanten der M(III)-SO₃-Ph-BTPPhen-Komplexe in 10⁻³ mol/L HClO₄ sind vergleichbar mit denen der analogen Cm(III)/Eu(III)-SO₃-Ph-BTBP-Komplexe. Die Präorganisation des BTPPhen-Liganden hat in wässriger Lösung folglich nur einen geringen Einfluss auf die Stabilität der 1:2-Komplexe. Unter Extraktionsbedingungen (0.5 mol/L HNO₃) zeigen die konditionalen Stabilitätskonstanten der 1:2-Komplexe allerdings höhere Werte als die der analogen SO₃-Ph-BTBP-Komplexe (Tabelle 12). Dies weist auf eine geringere Protonierung der koordinierenden Stickstoffatome im Phenanthrolingerüst hin. Die Bildung von 1:2-Komplexen wurde auch im zweiphasigen System nachgewiesen. Die konditionalen Stabilitätskonstanten der [M(SO₃-Ph-BTPPhen)₂]⁵⁻-Komplexe (M = Cm(III), Eu(III)) zeigen unter Extraktionsbedingungen einen Unterschied von 1.8 Größenordnungen, was sehr gut mit dem aus Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimenten abgeleiteten Trennfaktor von SO₃-Ph-BTPPhen ($SF_{Eu(III)/Cm(III)} \approx 100$) übereinstimmt.

Ein weiterer Am(III)-selektiver Komplexbildner ist das CHON-kompatible H₄TPAEN. Unter extraktionsrelevanten Bedingungen (0.1 mol/L Salpetersäure) bilden Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN 1:1-Komplexe ([M(TPAEN)]⁻, M = Cm(III), Eu(III)). Für die Bildung dieser Komplexe wurden konditionale Stabilitätskonstanten bestimmt (Tabelle 12). Der damit berechnete Trennfaktor $SF_{Cm(III)/Eu(III)} \approx 80$ ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion abgeleiteten Trennfaktor von $SF_{Cm(III)/Eu(III)} \approx 100$. Die Bildung der ([M(TPAEN)]⁻-Komplexe wurde durch TRLFS-Untersuchungen auch für das zweiphasige H₄TPAEN/TODGA-System bestätigt. Zudem erfolgte die Bestimmung von $\Delta_R H$, $\Delta_R S$ und $\Delta_R G$ der Komplexierungsreaktion von Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN. Dabei wurde für beide Metallionen eine entropiegetriebene Reaktion ($\Delta_R S_1(\text{Cm(III)}) = 116 \pm 12 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $\Delta_R S_1(\text{Eu(III)}) = 92 \pm 18 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) mit endothermer Reaktionsenthalpie beobachtet ($\Delta_R H_1(\text{Cm(III)}) = 10 \pm 2.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_R H_1(\text{Eu(III)}) = 13.9 \pm 3.8 \text{ kJ/mol}$).

Des Weiteren wurde der für den *i*-SANEX-Prozess entwickelte An(III)-selektive Komplexbildner PTD untersucht, bei dem die in BTP/BTBP-Liganden enthaltenen Triazinringe durch 1,2,3-Triazole ersetzt und die Wasserlöslichkeit des Liganden durch

neutrale Hydroxygruppen erreicht wurde. Die Bildung von 1:1-, 1:2-, und 1:3-Komplexen von Cm(III) und Eu(III) mit PTD wurde in verschiedenen Medien (0.44 mol/L HNO₃, 10⁻³ mol/L HClO₄) nachgewiesen und die konditionalen Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe bestimmt (siehe Tabelle 12). Die Cm(III)- und Eu(III)-1:3-Komplexe sind in 0.44 mol/L HNO₃ um circa vier Größenordnungen weniger stabil als in 10⁻³ mol/L HClO₄. Studien zum Einfluss des Mediums auf die Cm(III)-PTD-Komplexierung zeigen, dass dies neben Ionenstärkeinflüssen und der Konkurrenzreaktion durch Nitrat hauptsächlich auf die Protonierung von PTD zurückzuführen ist. Für das PTD/TODGA-System wurden niedrigere Am(III)/Eu(III)-Trennfaktoren bestimmt als aus den konditionalen Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-1:3-Komplexe und der Selektivität von TODGA berechnet wurden ($SF(\text{berechnet})_{\text{Eu(III)/Cm(III)}} \approx 1000$, $SF(\text{gemessen})_{\text{Eu(III)/Cm(III)}} \approx 200$). Die Ergebnisse zeigen, dass die Anwesenheit geringer Konzentrationen von 1:2-Komplexen in der wässrigen Phase für diese niedrigen Trennfaktoren verantwortlich ist. Bei PTD handelt es sich folglich nicht um einen weniger selektiven, sondern um einen schwachen Liganden.

Die Eigenschaften der Metall-Ligand-Bindung in Eu(III)-BT(B)P/BTPhen-Komplexen wurden anhand des ⁵D₀ → ⁷F₀-Übergangs von Eu(III) untersucht. Der für Eu(III)-BT(B)P/BTPhen-Komplexe beobachtete nephelauxetische Effekt ist deutlich größer als bei der Komplexbildung von Eu(III) durch harte O-Donor-Liganden, was durch einen höheren kovalenten Anteil in der Eu(III)-N-Donor-Bindung bedingt ist. Außerdem wurde anhand der ⁷F₀-Emissionsbanden von Eu(III)-BT(B)P/BTPhen-Komplexen eine neue Korrelation zwischen der Verschiebung der ⁷F₀-Emissionsbande und der Koordinationszahl von Eu(III) in der untersuchten Komplexspezies erstellt. Dieser Zusammenhang kann auch zur Bestimmung der Stöchiometrie von unbekanntem Eu(III)-N-Donor-Komplexen verwendet werden.

Die im Rahmen dieser Dissertation erhaltenen Ergebnisse liefern einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung des grundlegenden Verständnisses der Koordination von trivalenten Actiniden und Lanthaniden mit hydrophilen N-Donor-Liganden. Zudem bilden die Informationen über die gebildeten Komplexe und ihre Stabilität eine essentielle Grundlage für die Modellierung der Extraktionseigenschaften der untersuchten Komplexbildner. Daher stellt diese Arbeit eine wichtige Grundlage für die Entwicklung neuer Prozesse zur Rezyklisierung von Am(III) oder der An(III) dar.

6 Literaturverzeichnis

- 1) <http://www.iaea.org/pris/>, 2017.
- 2) W. B. Lanham and T. C. Runion, PUREX process for plutonium and uranium recovery, USAEC Report ORNL-479, Oak Ridge National Laboratory, USA, 1949.
- 3) C. Poinssot, S. Bourg, N. Ouvrier, N. Combernoux, C. Rostaing, M. Vargas-Gonzalez and J. Bruno, Assessment of the environmental footprint of nuclear energy systems. Comparison between closed and open fuel cycles, *Energy*, 2014, **69**, 199-211.
- 4) R. J. Taylor, C. R. Gregson, M. J. Carrott, C. Mason and M. J. Sarsfield, Progress towards the Full Recovery of Neptunium in an Advanced PUREX Process, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2013, **31**, 442-462.
- 5) C. Ekberg, A. Fermvik, T. Retegan, G. Skarnemark, M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, S. Englund and M. Nilsson, An overview and historical look back at the solvent extraction using nitrogen donor ligands to extract and separate An(III) from Ln(III), *Radiochimica Acta*, 2008, **96**, 225-233.
- 6) P. J. Panak and A. Geist, Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides by Triazinylpyridine N-Donor Ligands, *Chemical Reviews*, 2013, **113**, 1199-1236.
- 7) C. Poinssot, C. Rostaing, P. Baron, D. Warin and B. Boullis, Main Results of the French Program on Partitioning of Minor Actinides, a Significant Improvement Towards Nuclear Waste Reduction, *Procedia Chemistry*, 2012, **7**, 358-366.
- 8) OECD-NEA, Status and Assessment Report on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, NEA Report No. 3108, OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), Paris, 1999.
- 9) OECD-NEA, Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation, NEA Report No. 6894, OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), Paris, 2011.
- 10) M. Salvatores and G. Palmiotti, Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges, *Progress in Particle and Nuclear Physics*, 2011, **66**, 144-166.
- 11) C. Poinssot, C. Rostaing, S. Greandjean and B. Boullis, Recycling the Actinides, The Cornerstone of Any Sustainable Nuclear Fuel Cycles, *Procedia Chemistry*, 2012, **7**, 349-357.
- 12) K. L. Nash, The Chemistry of TALSPEAK: A Review of the Science, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2014, **33**, 1-55.
- 13) G. Modolo, A. Geist and M. Miguirditchian, in *Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel*, Woodhead Publishing, 2015, Kapitel. 10, pp. 245-287.
- 14) S. Tachimori, ARTIST process - A novel chemical process for treatment of spent nuclear fuel, Japan Atomic Energy Research Institute, 2001.
- 15) H. Lee, in *Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel*, Woodhead publishing series in energy, 2015.

- 16) R. Malmbeck, C. Nourry, M. Ougier, P. Souček, J. P. Glatz, T. Kato and T. Koyama, Advanced Fuel Cycle Options, *Energy Procedia*, 2011, **7**, 93-102.
- 17) S. Bourg, A. Geist and J. Narbutt, SACSESS – the EURATOM FP7 project on actinide separation from spent nuclear fuels, *Nukleonika*, 2015, **60**, 809-814.
- 18) K. L. Nash and M. Nilsson, Introduction to the reprocessing and recycling of spent nuclear fuel, 2015,
- 19) J. Saling, *Radioactive Waste management*, Taylor & Francis Inc., 2001.
- 20) H. Chen, R. Taylor, M. Jobson, D. Woodhead and A. Masters, Development and Validation of a Flowsheet Simulation Model for Neptunium Extraction in an Advanced PUREX Process, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2016, **34**, 297-321.
- 21) H. Chen, R. J. Taylor, M. Jobson, D. A. Woodhead, C. Boxall, A. J. Masters and S. Edwards, Simulation of Neptunium Extraction in an Advanced PUREX Process—Model Improvement, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2017, 1-18.
- 22) B. Dinh, P. Moisy, P. Baron, J.-N. Calor, D. Espinoux, B. Lorrain and M. Benchikouhne-Ranchoux, Modified PUREX first-cycle extraction for neptunium recovery, Internation Solvent Extraction Conference (ISEC), Tucson, Arizona, September 15 - 19, 2008.
- 23) G. Modolo, H. Vijgen, D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel and P. Baron, DIAMEX Counter-Current Extraction Process for Recovery of Trivalent Actinides from Simulated High Active Concentrate, *Separation Science and Technology*, 2007, **42**, 439-452.
- 24) A. Geist and K. Gompper, Miniature DIAMEX processes in a hollow fibre module micro-plant: process development and optimisation, *Radiochimica Acta*, 2008, **96**, 211-218.
- 25) C. Sorel, M. Montuir, D. Espinoux, B. Lorrain and P. Baron, Technical feasibility of the DIAMEX process, 2008.
- 26) D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel and J. P. Glatz, Recovery of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process, 2005,
- 27) L. Nigond, C. Musikas and C. Cuillerdier, EXTRACTION BY N,N,N',N'-TETRAALKYL -2 ALKYL PROPANE -1,3 DIAMIDES. I. H₂O, HNO₃ and HClO₄, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1994, **12**, 261-296.
- 28) L. Nigond, C. Musikas and C. Cuillerdier, EXTRACTION BY N,N,N',N'-TETRAALKYL -2 ALKYL PROPANE -1,3 DIAMIDES. II. U(VI) and Pu(IV), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1994, **12**, 297-323.
- 29) G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers and H. Vijgen, Development of a TODGA based Process for Partitioning of Actinides from a PUREX Raffinate Part I: Batch Extraction Optimization Studies and Stability Tests, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2007, **25**, 703-721.
- 30) D. Magnusson, B. Christiansen, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. S. Purroy and C. Sorel, Partitioning of Minor Actinides from PUREX raffinate by the TODGA process, Global 2007, Boise, November 11-15, 2007.

- 31) Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki and S. Tachimori, The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃-n-dodecane system, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2001, **19**, 91-103.
- 32) Y. Sasaki, Y. Sugo, Y. Kitatsuji, A. Kirishima, T. Kimura and G. R. Choppin, Complexation and Back Extraction of Various Metals by Water-soluble Diglycolamide, *Analytical Sciences*, 2007, **23**, 727-731.
- 33) A. Geist, U. Müllich, D. Magnusson, P. Kaden, G. Modolo, A. Wilden and T. Zevaco, 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 Extraction and Ion Exchange*, 2012, **30**, 433-444.
- 34) Z.-X. Zhu, Y. Sasaki, H. Suzuki, S. Suzuki and T. Kimura, Cumulative study on solvent extraction of elements by N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into n-dodecane, *Analytica Chimica Acta*, 2004, **527**, 163-168.
- 35) A. Geist and G. Modolo, TODGA Process Development: an Improved Solvent Formulation, GLOBAL (The Nuclear Fuel Cycle: Sustainable Options & Industrial Perspectives), Paris, September 6-11, 2009.
- 36) A. Wilden, G. Modolo, S. Lange, F. Sadowski, B. B. Beele, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, M. Iqbal, W. Verboom, A. Geist and D. Bosbach, Modified Diglycolamides for the An(III) + Ln(III) Co-separation: Evaluation by Solvent Extraction and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2014, **32**, 119-137.
- 37) D. Magnusson, B. Christiansen, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy and C. Sorel, Demonstration of a TODGA based Extraction Process for the Partitioning of Minor Actinides from a PUREX Raffinate, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2009, **27**, 26-35.
- 38) H. Galán, A. Núñez, A. G. Espartero, R. Sedano, A. Durana and J. de Mendoza, Radiolytic Stability of TODGA: Characterization of Degraded Samples under Different Experimental Conditions, *Procedia Chemistry*, 2012, **7**, 195-201.
- 39) Z. Kolarik, Separation of actinides and long-lived fission products from high-level radioactive wastes (a review), KFK Report 4945, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1991.
- 40) G. T. Seaborg, Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements, *Radiochimica Acta*, 1993, **61**, 115-122.
- 41) D. F. Peppard, P. R. Gray and M. M. Markus, The Actinide—Lanthanide Analogy as Exemplified by Solvent Extraction Behavior, *Journal of the American Chemical Society*, 1953, **75**, 6063-6064.
- 42) D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier and W. J. Driscoll, Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1957, **4**, 334-343.
- 43) C. Musikas, Actinide-lanthanide group separation using sulfur and nitrogen donor extractants, Proc. Int. Symp., December 16-21, 1985.

- 44) T. Retegan, C. Ekberg, I. Dubois, A. Fermvik, G. Skarnemark and T. J. Wass, Extraction of Actinides with Different 6,6'-Bis(5,6-Dialkyl-[1,2,4]-Triazin-3-yl)-[2,2']-Bipyridines (BTBPs), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2007, **25**, 417-431.
- 45) Z. Kolarik, U. Müllich and F. Gassner, Selective Extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl - and 2,6-ditriazinylpyridines, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1999, **17**, 23-32.
- 46) M. J. Hudson, L. M. Harwood, D. M. Laventine and F. W. Lewis, Use of Soft Heterocyclic N-Donor Ligands To Separate Actinides and Lanthanides, *Inorganic Chemistry*, 2012, **52**, 3414-3428.
- 47) F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, J. F. Desreux, G. Vidick, N. Bouslimani, G. Modolo, A. Wilden, M. Sypula, T.-H. Vu and J.-P. Simonin, Highly Efficient Separation of Actinides from Lanthanides by a Phenanthroline-Derived Bis-triazine Ligand, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 13093-13102.
- 48) C. Hill, D. Guillaneux, L. Berthon and C. Madic, Sanex-Btp Process Development Studies, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2002, **39**, 309-312.
- 49) D. Magnusson, B. Christiansen, M. R. S. Foreman, A. Geist, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy and C. Sorel, Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors using the CyMe4-BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2009, **27**, 97-106.
- 50) G. Modolo, A. Wilden, H. Daniels, A. Geist, D. Magnusson and R. Malmbeck, Development and demonstration of a new SANEX Partitioning Process for selective actinide(III)/lanthanide(III) separation using a mixture of CyMe4BTBP and TODGA, *Radiochimica Acta*, 2013, **101**, 155-162.
- 51) A. Wilden, C. Schreinemachers, M. Sypula and G. Modolo, Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe4BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011, **29**, 190-212.
- 52) M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, C. Hill and C. Madic, 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 Transactions*, 2006, 1645-1653.
- 53) A. Geist, C. Hill, G. Modolo, M. R. S. J. Foreman, M. Weigl, K. Gompper, M. J. Hudson and C. Madic, 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 Extraction and Ion Exchange*, 2006, **24**, 463-483.
- 54) B. Weaver and F. A. Kappelmann, TALSPEAK: a new method of separating americium and curium from the lanthanides by extraction from an aqueous solution of an aminopolyacetic acid complex with a

- monoacidic organophosphate or phosphonate, *U. S. A. E. C.*, 1964, **ORNL 3559**, 61 pp.
- 55) G. Persson, I. Svantesson, S. Wingefors and J. O. Liljenzin, Hot test of a TALSPEAK procedure for separation of actinides and lanthanides using recirculating DTPA-lactic acid solution, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1984, **2**, 89-113.
 - 56) G. Modolo, H. Asp, H. Vijgen, R. Malmbeck, D. Magnusson and C. Sorel, 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 Extraction and Ion Exchange*, 2007, **26**, 62-76.
 - 57) X. Heres, P. Baron, C. Hill, E. Ameil, I. Martinez and P. Rivalier, The separation of extractants implemented in the DIAMX-SANEX process, ATALANTE 2008 (Nuclear Fuel Cycles for a Sustainable Future), Montpellier, France, 2008.
 - 58) S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak and T. Fanghänel, An Improved Hydrolytically-Stable Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP) for Selective Actinide Extraction, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011, **29**, 213-229.
 - 59) M. Weigl, A. Geist, U. Müllich and K. Gompper, Kinetics of Americium(III) Extraction and Back Extraction with BTP, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2006, **24**, 845-860.
 - 60) S. Trumm, P. J. Panak, A. Geist and T. Fanghänel, A TRLFS 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, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 3022-3028.
 - 61) A. Wilden, G. Modolo, M. Sypula, A. Geist and D. Magnusson, The recovery of An(III) in an innovative-SANEX process using a TODGA-based solvent and selective stripping with a hydrophilic BTP, *Procedia Chem.*, 2012, **7**, 418-424.
 - 62) A. Wilden, G. Modolo, P. Kaufholz, F. Sadowski, S. Lange, M. Sypula, D. Magnusson, U. Müllich, A. Geist and D. Bosbach, Laboratory-Scale Counter-Current Centrifugal Contactor Demonstration of an Innovative-SANEX Process Using a Water Soluble BTP, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2015, **33**, 91-108.
 - 63) R. Malmbeck, M. J. Carrott, A. Geist, X. Hérès, D. Magnusson, M. Miguiditchian, G. Modolo, C. Sorel, J. Taylor and A. Wilden, The hydrometallurgical co-separation of neptunium, plutonium, americium and curium by the EURO-GANEX process, International Solvent Extraction Conference (ISEC), Würzburg, September 7-11 2014.
 - 64) E. Macerata, E. Mossini, S. Scaravaggi, M. Mariani, A. Mele, W. Panzeri, N. Boubals, L. Berthon, M.-C. Charbonnel, F. Sansone, A. Arduini and A. Casnati, Hydrophilic Clicked 2,6-Bis-triazolyl-pyridines Endowed with High Actinide Selectivity and Radiochemical Stability: Toward a Closed Nuclear Fuel Cycle, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**, 7232-7235.

- 65) C. Rostaing, C. Poinssot, D. Warin, P. Baron and B. Lorrain, Development and Validation of the EXAm Separation Process for Single Am Recycling, *Procedia Chemistry*, 2012, **7**, 367-373.
- 66) W. H. Runde and B. J. Mincher, Higher Oxidation States of Americium: Preparation, Characterization and Use for Separations, *Chemical Reviews*, 2011, **111**, 5723-5741.
- 67) G. W. Mason, A. F. Bollmeier and D. F. Peppard, Partition of oxidized americium from actinides(III) and lanthanides(III), *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1970, **32**, 1011-1022.
- 68) L. Donnet, J. M. Adnet, N. Faure, P. Bros, P. Brossard and F. Josso, Development of the SESAME process, 5th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mol, Belgium November 25-27 1998.
- 69) C. Musikas, M. Germain and A. Bathellier, in *Actinide Separations*, American Chemical Society, 1980, Kapitel. 12, pp. 157-173.
- 70) B. J. Mincher, N. C. Schmitt and M. E. Case, A TRUEX-Based Separation of Americium from the Lanthanides, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011, **29**, 247-259.
- 71) M. Hara and S. Suzuki, Oxidation of americium(III) with sodium bismuthate, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 1977, **36**, 95-104.
- 72) B. J. Mincher, R. D. Tillotson, T. Garn, V. Rutledge, J. Law and N. C. Schmitt, The solvent extraction of Am(VI) using centrifugal contactors, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, **307**, 1833-1836.
- 73) G. Modolo and R. Odoj, Separation of trivalent americium from trivalent curium by solvent extraction, WO2005021810A1, 2005.
- 74) G. Modolo, P. Kluxen and A. Geist, Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate, *Radiochimica Acta*, 2010, **98**, 193-201.
- 75) G. Modolo and S. Nabet, Thermodynamic Study on the Synergistic Mixture of Bis(chlorophenyl)dithiophosphinic Acid and Tris(2-ethylhexyl)phosphate for Separation of Actinides(III) from Lanthanides(III), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2005, **23**, 359-373.
- 76) M.-J. Bollesteros, J.-N. Calor, S. Costenoble, M. Montuir, V. Pacary, C. Sorel, F. Burdet, D. Espinoux, X. Hérès and C. Eysseric, Implementation of Americium Separation from a PUREX Raffinate, *Procedia Chemistry*, 2012, **7**, 178-183.
- 77) S. Chapron, C. Marie, G. Arrachart, M. Miguirditchian and S. Pellet-Rostaing, New Insight into the Americium/Curium Separation by Solvent Extraction Using Diglycolamides, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2015, **33**, 236-248.
- 78) X. Hérès, P. Baron, C. Sorel, C. Hill and G. Bernier, Method for selectively recovering americium from an aqueous nitric phase, WO2011012563A1, 2011.

- 79) B. B. Beele, A. Bremer, A. Geist, D. Magnusson, R. Malmbeck, G. Modolo, U. Müllich, J. Panak Petra, C. M. Ruff and A. Wilden, Separation of long-lived minor actinides, Chapter The AmSel Prozess, Annual Report 2012, Institut für Nukleare Entsorgung, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- 80) S. Gracia, G. Arrachart, C. Marie, S. Chapron, M. Miguiditchian and S. Pellet-Rostaing, Separation of Am (III) by solvent extraction using water-soluble H₄tpaen derivatives, *Tetrahedron*, 2015, **71**, 5321-5336.
- 81) J. Borrini, A. Favre-Reguillon, M. Lemaire, S. Gracia, G. Arrachart, G. Bernier and S. Pellet-Rostaing, Water Soluble PDCA Derivatives for Selective Ln(III)/An(III) and Am(III)/Cm(III) Separation, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2015, **33**, 224-235.
- 82) N. Chatterton, Y. Bretonnière, J. Pécaut and M. Mazzanti, An Efficient Design for the Rigid Assembly of Four Bidentate Chromophores in Water-Stable Highly Luminescent Lanthanide Complexes, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 7595-7598.
- 83) C. Marie, E. Russello, M. T. Duchesne, P. Kaufholz, A. Wilden, G. Modolo, N. Boubals and M. Miguiditchian, Development of a selective Am separation process using TPAEN, 2015, Vortrag im Rahmen des First SACSESS International Workshop in Warschau, Polen, 22-24 April
- 84) S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley Sons Ltd., Chichester, 2006.
- 85) A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- 86) N. M. Edelstein, Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides, *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, **223**, 197-203.
- 87) J. C. G. Bünzli and G. R. Choppin, *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice*, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, 1989.
- 88) N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz and L. R. Morss, in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, 2006, Kapitel. Summary and Comparison of Properties of the Actinide and Transactinide Elements, pp. 1753-1835.
- 89) N. M. Edelstein, R. Klenze, T. Fanghänel and S. Hubert, Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation, *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, **250**, 948-973.
- 90) J. C. G. Bünzli and J. R. Yersin, Fluorescence spectra and lifetime measurements of aqueous solutions of europium nitrate and perchlorate, *Inorganic Chemistry*, 1979, **18**, 605-607.
- 91) P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze and N. M. Edelstein, Optical Spectra and Crystal-Field Levels of [Cm(H₂O)₉]³⁺ Ions with C_{3h} Symmetry in Isotypic Rare-Earth Triflate and Ethyl Sulfate Salts, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 449-458.
- 92) S. Skanthakumar, M. R. Antonio, R. E. Wilson and L. Soderholm, The Curium Aqua Ion, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 3485-3491.

- 93) R. G. Pearson, The HSAB Principle — more quantitative aspects, *Inorganica Chimica Acta*, 1995, **240**, 93-98.
- 94) G. R. Choppin, Comparative solution chemistry of the 4f and 5f elements, *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, **223**, 174-179.
- 95) N. L. Banik, M. A. Denecke, A. Geist, G. Modolo, P. J. Panak and J. Rothe, 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, *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, **29**, 172-174.
- 96) C. Adam, P. Kaden, B. B. Beele, U. Müllich, S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak and M. A. Denecke, Evidence for covalence in a N-donor complex of americium(III), *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 14068-14074.
- 97) C. Adam, B. B. Beele, A. Geist, U. Mullich, P. Kaden and P. J. Panak, NMR and TRLFS studies of Ln(iii) and An(iii) C5-BPP complexes, *Chemical Science*, 2015, **6**, 1548-1561.
- 98) M. L. Neidig, D. L. Clark and R. L. Martin, Covalency in f-element complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, **257**, 394-406.
- 99) R. M. Diamond, K. Street and G. T. Seaborg, An Ion-exchange Study of Possible Hybridized 5f Bonding in the Actinides¹, *Journal of the American Chemical Society*, 1954, **76**, 1461-1469.
- 100) V. Hubscher-Bruder, J. Haddaoui, S. Bouhroum and F. Arnaud-Neu, Recognition of Some Lanthanides, Actinides, and Transition- and Heavy-Metal Cations by N-Donor Ligands: Thermodynamic and Kinetic Aspects, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 1363-1371.
- 101) C. M. Ruff, U. Müllich, A. Geist and P. J. Panak, 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 Transactions*, 2012, **41**, 14594-14602.
- 102) A. Bremer, U. Mullich, A. Geist and P. J. Panak, Influence of the solvent on the complexation of Cm(iii) and Eu(iii) with nPr-BTP studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy, *New Journal of Chemistry*, 2015, **39**, 1330-1338.
- 103) M. A. Denecke, P. J. Panak, F. Burdet, M. Weigl, A. Geist, R. Klenze, M. Mazzanti and K. Gompper, A comparative spectroscopic study of U(III)/Am(III) and Ln(III) complexed with N-donor ligands, *Comptes Rendus Chimie*, 2007, **10**, 872-882.
- 104) N. L. Banik, B. Schimmelpfennig, C. M. Marquardt, B. Brendebach, A. Geist and M. A. Denecke, Characterization of redox sensitive plutonium(iii) complexed with alkylated 2,6-ditriazinylpyridine (BTP) in organic solution, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 5117-5122.
- 105) M. Steppert, C. Walther, A. Geist and T. Fanghanel, Direct nano ESI time-of-flight mass spectrometric investigations on lanthanide BTP complexes in the extraction-relevant diluent 1-octanol, *New Journal of Chemistry*, 2009, **33**, 2437-2442.
- 106) P. B. Iveson, C. Riviere, D. Guillaneux, M. Nierlich, P. Thuery, M. Ephritikhine and C. Madic, Selective complexation of uranium over cerium by 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines: H NMR and X-

- ray crystallography studies, *Chemical Communications*, 2001, 1512-1513.
- 107) N. Rawat, A. Bhattacharyya, S. K. Ghosh, T. Gadly and B. S. Tomar, Thermodynamics of complexation of lanthanides with 2,6-bis(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl) pyridine, 2011,
- 108) M. Trumm and B. Schimmelpfennig, Towards the origin of effective An(III)/Ln(III) separation by tridentate N-donor ligands: a theoretical study on atomic charges and polarisabilities for Cm(III)/Gd(III) separation, *Molecular Physics*, 2016, **114**, 876-883.
- 109) M. Trumm, B. Schimmelpfennig and A. Geist, Structure and separation quality of various N- and O-donor ligands from quantum-chemical calculations, 2015,
- 110) D. Guillaumont, Quantum Chemistry Study of Actinide(III) and Lanthanide(III) Complexes with Tridentate Nitrogen Ligands, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**, 6893-6900.
- 111) M. G. B. Drew, M. R. S. J. Foreman, C. Hill, M. J. Hudson and C. Madic, 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), *Inorganic Chemistry Communications*, 2005, **8**, 239-241.
- 112) M. Steppert, I. Cisarova, T. Fanghänel, A. Geist, P. Lindqvist-Reis, P. Panak, P. Stepnicka, S. Trumm and C. Walther, Complexation of Europium(III) by Bis(dialkyltriazinyl)bipyridines in 1-Octanol, *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**, 591-600.
- 113) S. Trumm, G. Lieser, M. R. S. J. Foreman, P. J. Panak, A. Geist and T. Fanghänel, 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 Transactions*, 2010, **39**, 923-929.
- 114) D. M. Whittaker, T. L. Griffiths, M. Helliwell, A. N. Swinburne, L. S. Natrajan, F. W. Lewis, L. M. Harwood, S. A. Parry and C. A. Sharrad, Lanthanide Speciation in Potential SANEX and GANEX Actinide/Lanthanide Separations Using Tetra-N-Donor Extractants, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 3429-3444.
- 115) C. Ekberg, E. Lofstrom-Engdahl, E. Aneheim, M. R. S. Foreman, A. Geist, D. Lundberg, M. Denecke and I. Persson, The structures of CyMe₄-BTBP complexes of americium(III) and europium(III) in solvents used in solvent extraction, explaining their separation properties, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 18395-18402.
- 116) A. C. Edwards, C. Wagner, A. Geist, N. A. Burton, C. A. Sharrad, R. W. Adams, R. G. Pritchard, P. J. Panak, R. C. Whitehead and L. M. Harwood, Exploring electronic effects on the partitioning of actinides(III) from lanthanides(III) using functionalised bis-triazinyl phenanthroline ligands, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 18102-18112.
- 117) A. Bremer, D. M. Whittaker, C. A. Sharrad, A. Geist and P. J. Panak, Complexation of Cm(III) and Eu(III) with CyMe₄-BTPPhen and CyMe₄-BTBP studied by time resolved laser fluorescence spectroscopy, *Dalton Transactions*, 2014, **43**, 2684-2694.

- 118) G. Liu and J. V. Beitz, in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, 2006, Kapitel. Optical Spectra and Electronic Structure, pp. 2013-2103.
- 119) P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze, A. Eichhöfer and T. Fanghänel, Large Ground-State and Excited-State Crystal Field Splitting of 8-fold-Coordinate Cm³⁺ in [Y(H₂O)₈]Cl₃·15-crown-5, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 5279-5285.
- 120) N. Edelstein and W. Easley, Zero-Field Splittings of Am²⁺ and Cm³⁺ in Cubic Symmetry Sites in CaF₂, *The Journal of Chemical Physics*, 1968, **48**, 2110-2115.
- 121) W. T. Carnall and K. Rajnak, Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. II. Cm³⁺, *The Journal of Chemical Physics*, 1975, **63**, 3510-3514.
- 122) J. Panak Petra, Untersuchung von intramolekularen Energietransferprozessen in Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie, Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- 123) W. T. Carnall, A systematic analysis of the spectra of trivalent actinide chlorides in D_{3h} site symmetry, *The Journal of Chemical Physics*, 1992, **96**, 8713-8726.
- 124) P. Lindqvist-Reis, R. Klenze, G. Schubert and T. Fanghänel, Hydration of Cm³⁺ in Aqueous Solution from 20 to 200 °C. A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 3077-3083.
- 125) T. Kimura, G. R. Choppin and Y. Kato, Determination of the hydration number of Cm(III) in various aqueous solutions, *Radiochimica Acta*, 1996, **72**, 61-64.
- 126) C. M. Ruff, Spektroskopische und thermodynamische Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit hydrophilen Bis-Triazinylpyridinen, PhD Thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- 127) G. R. Choppin and D. R. Peterman, Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry, *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, **174**, 283-299.
- 128) A. U. Pawar, A. P. Jadhav, U. Pal, B. K. Kim and Y. S. Kang, Blue and red dual emission nanophosphor CaMgSi₂O₆:Eu³⁺; crystal structure and electronic configuration, *Journal of Luminescence*, 2012, **132**, 659-664.
- 129) G. Plancque, V. Moulin, P. Toulhoat and C. Moulin, Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence, *Analytica Chimica Acta*, 2003, **478**, 11-22.
- 130) W. D. Horrocks and D. R. Sudnick, Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules, *Journal of the American Chemical Society*, 1979, **101**, 334-340.

- 131) J. L. Kropp and M. W. Windsor, Luminescence and Energy Transfer in Solutions of Rare-Earth Complexes. I. Enhancement of Fluorescence by Deuterium Substitution, *The Journal of Chemical Physics*, 1965, **42**, 1599-1608.
- 132) S. T. Frey and W. D. Horrocks Jr, On correlating the frequency of the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition in Eu^{3+} complexes with the sum of 'nephelauxetic parameters' for all of the coordinating atoms, *Inorganica Chimica Acta*, 1995, **229**, 383-390.
- 133) O. L. Malta, H. J. Batista and L. D. Carlos, Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds, *Chemical Physics*, 2002, **282**, 21-30.
- 134) L. D. Carlos, O. L. Malta and R. Q. Albuquerque, A covalent fraction model for lanthanide compounds, *Chemical Physics Letters*, 2005, **415**, 238-242.
- 135) M. Latva and J. Kankare, The ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ excitation spectra of europium(III) complexes of aminocarboxylic acids, *Journal of Coordination Chemistry*, 1998, **43**, 121-142.
- 136) C. Brecher and L. A. Riseberg, Laser-induced line-narrowing of Eu^{3+} fluorescence in fluoroberyllate glass: Site-dependent spectroscopic properties and their structural implications, *Physical Review B*, 1980, **21**, 2607-2618.
- 137) G. Boulon, M. Bouderbala and J. Sériot, Site selection using laser-induced fluorescence spectroscopy of the Eu^{3+} probe ions in oxide glass hosts: A review and some new results, *Journal of the Less Common Metals*, 1985, **112**, 41-66.
- 138) G. R. Choppin and Z. M. Wang, Correlation between Ligand Coordination Number and the Shift of the ${}^7F_0 - {}^5D_0$ Transition Frequency in Europium(III) Complexes, *Inorganic Chemistry*, 1997, **36**, 249-252.
- 139) D. G. Karraker, Hypersensitive transitions of six-, seven-, and eight-coordinate neodymium, holmium, and erbium chelates, *Inorganic Chemistry*, 1967, **6**, 1863-1868.
- 140) N. Wang, W. Jiang, X. Xu, Z. Si, H. Bai and C. Tian, Visible absorption spectra of the 4f electron transitions of neodymium, praseodymium, holmium and erbium complexes with fleroxacin and their analytical application, *Anal. Sci.*, 2002, **18**, 591-594.
- 141) J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot and M. D. Faucher, Spectroscopy of Eu^{3+} ions in monazite type lanthanide orthophosphates LnPO_4 , Ln = La or Eu, *Journal of Luminescence*, 1996, **69**, 203-215.
- 142) M. C. F. Cunha, H. F. Brito, L. B. Zinner, G. Vicentini and A. B. Nascimento, Europium complexes with organic ligands containing oxygen as donor atom: Calculation of crystal-field and scalar strength parameters for C_{3v} , D_3 and D_{3d} symmetries, *Coordination Chemistry Reviews*, 1992, **119**, 1-28.
- 143) C. Görller-Walrand and K. Binnemans, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 1996, pp. 121-283.
- 144) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2006.

- 145) T. L. Griffiths, L. R. Martin, P. R. Zalupski, J. Rawcliffe, M. J. Sarsfield, N. D. M. Evans and C. A. Sharrad, Understanding the Solution Behavior of Minor Actinides in the Presence of EDTA⁴⁻, Carbonate, and Hydroxide Ligands, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 3728-3737.
- 146) M. Morgenstern, R. Klenze and J. I. Kim, The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range, *Radiochimica Acta*, 2000, **88**, 7.
- 147) A. Barkleit, J. Kretzschmar, S. Tsushima and M. Acker, Americium(III) and europium(III) complex formation with lactate at elevated temperatures studied by spectroscopy and quantum chemical calculations, *Dalton Transactions*, 2014, **43**, 11221-11232.
- 148) J. Wimmer, Laser-induzierte optische Spektroskopie zur Speziation von f-Elementen in natürlichen aquatischen Systemen, Technische Universität München, 1992.
- 149) A. B. Yusov, Photoluminescence of americium(III) in aqueous and organic solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1990, **143**, 287-294.
- 150) B. Raditzky, S. Sachs, K. Schmeide, A. Barkleit, G. Geipel and G. Bernhard, Spectroscopic study of americium(III) complexes with nitrogen containing organic model ligands, *Polyhedron*, 2013, **65**, 244-251.
- 151) C. Moulin, P. Decambox and P. Mauchien, State of the art in time-resolved laser-induced fluorescence for actinides analysis: Applications and trends, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997, **226**, 135-138.
- 152) T. Kimura and G. R. Choppin, Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III), *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, **213-214**, 313-317.
- 153) A. Bremer, Spektroskopische Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit partitioning-relevanten N-Donor-Liganden, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- 154) P. Panak, R. Klenze, J. I. Kim and H. Wimmer, A study of intramolecular energy transfer in Cm(III) complexes with aromatic ligands by time-resolved laser fluorescence spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, **225**, 261-266.
- 155) H. Ewald, Die Analyse und Deutung der Neodymsalzspektren, *Annalen der Physik*, 1939, **426**, 209-236.
- 156) I. E. Iben, M. Stavola, R. B. Macgregor, X. Y. Zhang and J. M. Friedman, Gd³⁺ vibronic side band spectroscopy. New optical probe of Ca²⁺ binding sites applied to biological macromolecules, *Biophysical Journal*, 1991, **59**, 1040-1049.
- 157) S. L. Chodos and R. A. Satten, Model calculation of vibronic sidebands in Cs₂UBr₆, *The Journal of Chemical Physics*, 1975, **62**, 2411-2417.
- 158) S. Freed, Spectra of Ions in Fields of Various Symmetry in Crystals and Solutions, *Reviews of Modern Physics*, 1942, **14**, 105-111.
- 159) B. J. Mincher, Am(VI), 2015, Vortrag im Rahmen des First SACSESS International Workshop in Warschau, Polen, 22-24 April

- 160) M. P. Seah, I. S. Gilmore and G. Beamson, XPS: binding energy calibration of electron spectrometers 5—re-evaluation of the reference energies, *Surface and Interface Analysis*, 1998, **26**, 642-649.
- 161) U. Müllich, A. Geist and T. Zevaco, Water-soluble bis-triazinyl-pyridines, bipyridines and terpyridines, synthesis and use of same, EP2377861A1, 2011.
- 162) F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, A. Geist, V. N. Kozhevnikov, P. Distler and J. John, Hydrophilic sulfonated bis-1,2,4-triazine ligands are highly effective reagents for separating actinides(III) from lanthanides(III) via selective formation of aqueous actinide complexes, *Chemical Science*, 2015, **6**, 4812-4821.
- 163) C. Wagner, Komplexierung von An(III) und Ln(III) mit aq-BTBP, Master Thesis, Karls-Ruprecht Universität Heidelberg, 2013.
- 164) C. Wagner, U. Müllich, A. Geist and P. J. Panak, TRLFS study on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with SO₃-Ph-BTBP, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 17143-17151.
- 165) D. Lundberg, I. Persson and C. Ekberg, Crystal structure of [Eu(CyMe₄-BTBP)₂η₂O,O'-(NO₃)](NO₃)₂·n-C₈H₁₇OH and its structure in 1-octanol solution, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 3767-3770.
- 166) M. Trumm, C. Wagner, B. Schimmelpfennig, A. Geist and P. J. Panak, A closer look on the coordination of soft nitrogen-donor ligands to Cm(III): SO₃-Ph-BTBP, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 12308-12311.
- 167) A. D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**, 1372-1377.
- 168) Turbomole, <http://www.turbomole.com>.
- 169) W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide, *The Journal of Chemical Physics*, 1994, **100**, 7535-7542.
- 170) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt and R. Ahlrichs, RI-MP2: Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency, *Chemical Physics Letters*, 1998, **294**, 143.
- 171) A. Klamt and G. Schüürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1993, 799-805.
- 172) A. Skerencak, P. J. Panak, W. Hauser, V. Neck, R. Klenze, P. Lindqvist-Reis and T. Fanghänel, TRLFS study on the complexation of Cm(III) with nitrate in the temperature range from 5 to 200 °C, *Radiochimica Acta*, 2009, **97**, 385-393.
- 173) C. Wagner, U. Müllich, A. Geist and P. J. Panak, Selective Extraction of Am(III) from PUREX Raffinate: The AmSel System, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2016, **34**, 103-113.
- 174) P. Kaufholz Selective separation of Am(III) from PUREX Raffinate, PhD Thesis, Forschungszentrum Jülich, 2016.
- 175) P. Kaufholz, G. Modolo, A. Wilden, F. Sadowski, D. Bosbach, C. Wagner, A. Geist, P. J. Panak, F. W. Lewis and L. M. Harwood, Solvent

- extraction and fluorescence spectroscopic investigation of the selective Am(III) complexation with TS-BTPPhen, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2016, **34**, 126-140.
- 176) C. Wagner, L. Klaß, A. Wilden, G. Modolo, A. Geist and J. Panak Petra, Komplexierung von Cm(III) durch TEDGA und Me-TEDGA Derivate, unpublished work.
- 177) U. Müllich and A. Geist, unpublished results - TODGA thermodynamics in solvent extraction, 2015.
- 178) B. Heits, Zusammensetzung von Herstellung von HAW/HAWC-Simulaten, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH, 1982.
- 179) H. Galán, D. Munzel, A. Núñez, U. Müllich, J. Cobos and A. Geist, Stability and Recyclability of SO₃-Ph-BTP for *i*-SANEX Process Development, ISEC - International Solvent Extraction Conference, Würzburg, 2014.
- 180) F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, V. Hubscher-Bruder, V. Videva, F. Arnaud-Neu, K. Stamberg and S. Vyas, BTBPs versus BTPPhens: Some Reasons for Their Differences in Properties Concerning the Partitioning of Minor Actinides and the Advantages of BTPPhens, *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**, 4993-5005.
- 181) F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, A. Wilden, M. Sypula, G. Modolo, T.-H. Vu, J.-P. Simonin, G. Vidick, N. Bouslimani and J. F. Desreux, From BTBPs to BTPPhens: The Effect of Ligand Pre-Organization on the Extraction Properties of Quadridentate Bis-Triazine Ligands, *Procedia Chemistry*, 2012, **7**, 231-238.
- 182) A. Afsar, D. M. Laventine, L. M. Harwood, M. J. Hudson and A. Geist, Utilizing electronic effects in the modulation of BTPPhen ligands with respect to the partitioning of minor actinides from lanthanides, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 8534-8536.
- 183) A. Afsar, L. M. Harwood, M. J. Hudson, J. Westwood and A. Geist, Effective separation of the actinides Am(III) and Cm(III) by electronic modulation of bis-(1,2,4-triazin-3-yl)phenanthrolines, *Chemical Communications*, 2015, **51**, 5860-5863.
- 184) P. Kaufholz, F. Sadowski, A. Wilden, G. Modolo, F. W. Lewis, A. W. Smith and L. M. Harwood, TS-BTPPhen as a promising hydrophilic complexing agent for selective Am(III) separation by solvent extraction *Nukleonika*, 2015, **60**, 815-820.
- 185) N. Boubals, C. Wagner, T. Dumas, L. Chanéac, G. Manie, P. Kaufholz, C. Marie, P. Panak, G. Modolo, A. Geist and P. Guilbaud, Selective Complexation of Am(III) with H₄TPAEN: Separation of Americium from Curium and Lanthanides, *Inorganic Chemistry*, 2017, submitted.
- 186) A. Skerencak-Frech, Temperaturabhängige Komplexierung von Eu(III) durch DTPA unpublished work.
- 187) C. Wagner, E. Mossini, E. Macerata, M. Mariani, A. Casnati, A. Geist and P. J. Panak, A time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the coordination chemistry of an hydrophilic CHON [1,2,3-triazol-4-

- yl]pyridine ligand with Cm(III) and Eu(III), *Inorganic Chemistry*, 2017, **56**, 2135-2144.
- 188) T. Fanghänel, V. Neck and J. I. Kim, Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: II. Ion Interaction (Pitzer) Parameters for Np(V) Hydrolysis Species and Carbonate Complexes, 1995,
- 189) G. Modolo, A. Wilden, P. Kaufholz, D. Bosbach and A. Geist, Development and demonstration of innovative partitioning processes (i-SANEX and 1-cycle SANEX) for actinide partitioning, *Progress in Nuclear Energy*, 2014, **72**, 107-114.
- 190) C. Wagner, C. Ruff, U. Mullich, A. Geist and P. J. Panak, The nephelauxetic effect of Eu(III)-N-donor compounds probed using fluorescence spectroscopy - further evidence for covalence?, *New Journal of Chemistry*, 2016, **40**, 9232-9237.
- 191) C. E. Schäffer and C. Klixbüll Jørgensen, The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partly covalent bonding, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1958, **8**, 143-148.
- 192) C. Wagner, C. M. Ruff, U. Müllich, A. Geist and P. J. Panak, The nephelauxetic effect of Eu(III)-N-donor compounds probed by fluorescence spectroscopy - further evidence for covalence?, *New Journal of Chemistry*, 2016, DOI 10.1039/c1036nj01705c.

7 Liste der Veröffentlichungen

7.1 Beiträge in Fachjournalen und Publikationen auf Konferenzen

- 1) C. Wagner, E. Mossini, E. Macerata, M. Mariani, A. Casnati, A. Geist and P. J. Panak, A time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the coordination chemistry of an hydrophilic CHON [1,2,3-triazol-4-yl]pyridine ligand with Cm(III) and Eu(III), *Inorganic Chemistry*, 2017, **56**, 2135-2144.
- 2) C. Wagner, U. Müllich, A. Geist and P. J. Panak, Selective Extraction of Am(III) from PUREX Raffinate: The AmSel System, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2016, **34**, 103-113.
- 3) C. Wagner, C. Ruff, U. Mullich, A. Geist and P. J. Panak, The nephelauxetic effect of Eu(III)-N-donor compounds probed using fluorescence spectroscopy - further evidence for covalence?, *New Journal of Chemistry*, 2016, **40**, 9232-9237.
- 4) C. Wagner, U. Müllich, A. Geist and P. J. Panak, TRLFS study on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with SO₃-Ph-BTBP, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 17143-17151.
- 5) C. Wagner, U. Müllich, P. J. Panak and A. Geist, AmSel, a New System for Extracting Only Americium from PUREX Raffinate, Sustainable Nuclear Energy Conference Manchester, UK, 9-11 April 2014, 2014.
- 6) M. Trumm, C. Wagner, B. Schimmelpfennig, A. Geist and P. J. Panak, A closer look on the coordination of soft nitrogen-donor ligands to Cm(III): SO₃-Ph-BTBP, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 12308-12311.
- 7) A. C. Edwards, C. Wagner, A. Geist, N. A. Burton, C. A. Sharrad, R. W. Adams, R. G. Pritchard, P. J. Panak, R. C. Whitehead and L. M. Harwood, Exploring electronic effects on the partitioning of actinides(III) from lanthanides(III) using functionalised bis-triazinyl phenanthroline ligands, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 18102-18112.
- 8) P. Kaufholz, G. Modolo, A. Wilden, F. Sadowski, D. Bosbach, C. Wagner, A. Geist, P. J. Panak, F. W. Lewis and L. M. Harwood, Solvent extraction and fluorescence spectroscopic investigation of the selective Am(III) complexation with TS-BTPhen, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2016, **34**, 126-140.

- 9) A. Lebkücher, C. Wagner, O. Hübner, E. Kaifer and H.-J. Himmel, Trinuclear Complexes and Coordination Polymers of Redox-Active Guanidino-Functionalized Aromatic (GFA) Compounds with a Triphenylene Core, *Inorganic Chemistry*, 2014, **53**, 9876-9896.
- 10) N. Boubals, C. Wagner, T. Dumas, L. Chanéac, G. Manie, P. Kaufholz, C. Marie, P. Panak, G. Modolo, A. Geist and P. Guilbaud, Selective Complexation of Am(III) with H₄TPAEN: Separation of Americium from Curium and Lanthanides, *Inorganic Chemistry*, 2017, submitted.

7.2 Vorträge und Poster Präsentationen

C. Wagner, E. Mossini, E. Macerata, M. Mariani, N. Iotti, A. Arduini, A. Casnati, A. Geist, P. J. Panak, Vortrag im Rahmen der „5th international ATALANTE conference“, Montpellier, Titel: Complexation of Cm(III) and Eu(III) with a novel *i*-SANEX/GANEX complexing agent, 2016.

I. Herdzik-Koniecko, C. Wagner, A. Geist, P. J. Panak, M. Rejnis, L. Steczek, M. Lyczko, J. Narbutt, Poster Präsentation im Rahmen der „5th international ATALANTE conference“, Montpellier, Titel: Use of TRLFS and ESI-MS methods for search and characterization of Cm(III) and Eu(III) complexes with SO₃-Ph-BTP and TODGA ligands in solvent extraction systems, 2016.

C. Wagner, I. Herdzik-Koniecko, A. Geist, P.J. Panak, J. Narbutt, Vortrag im Rahmen der „Sustainable Nuclear Energy Conference (SNEC), Manchester, Titel: On the formation of heteroleptic complexes in an innovative-SANEX system, 2016.

C. Wagner, U. Müllich, A. Geist, P.J. Panak, Vortrag im Rahmen des „Second Joint Student Workshop on f-Element Chemistry“, Karlsruhe, Titel: A new process for the selective separation of trivalent americium from PUREX raffinate (The Amsel Process), 2015.

C. Wagner, U. Müllich, A. Geist, P.J. Panak, Poster Präsentation im Rahmen der „4th JRC-KIT Research Fellows Days“, Karlsruhe, Titel: Development of a new system for the separation of Am(III) from PUREX raffinate, 2015.

C. Wagner, U. Müllich, A. Geist, P.J. Panak, Vortrag im Rahmen des „First SACSESS International Workshop“, Warschau, Titel: The AmSel Process – Selective Separation of Americium from PUREX raffinate, 2015.

C. Wagner, U. Müllich, A. Geist, P.J. Panak, Vortrag im Rahmen der „International Solvent Extraction Conference (ISEC)“, Würzburg, Titel: A new system for separating americium from PUREX raffinate, 2014.

C. Wagner, U. Müllich, A. Geist, P.J. Panak, Vortrag im Rahmen der „17th Radiochemical Conference (RadChem)“, Marienbad (CZ), Titel: Complexation and extraction of An(III) and Ln(III) with water-soluble SO₃-Ph-BTBP, 2014.

C. Wagner, U. Müllich, A. Geist, P.J. Panak, Poster Präsentation im Rahmen der „Sustainable Nuclear Energy Conference (SNEC)“, Manchester, Titel: AmSel, a new system for extracting only americium from PUREX raffinate, 2014.

C. Wagner, U. Müllich, A. Geist, P.J. Panak, Poster Präsentation im Rahmen des „First Joint Student Workshop on f-Element Chemistry“, Manchester UK, Titel: Water soluble BTBP ligand – a highly efficient ligand for the separation of Am(III) and Cm(III), 2014.

7.3 Auszeichnungen

2016

Dr. Sophie Bernthsen Preis

2014

Karl-Eicken Promotionspreis

8 Anhang:

Anhang zu Kapitel 4.3.3 „Thermodynamische Untersuchung der Cm(III)-SO₃-Ph-BTBP Komplexierung und Vergleich mit temperaturabhängigen Extraktionsdaten“.

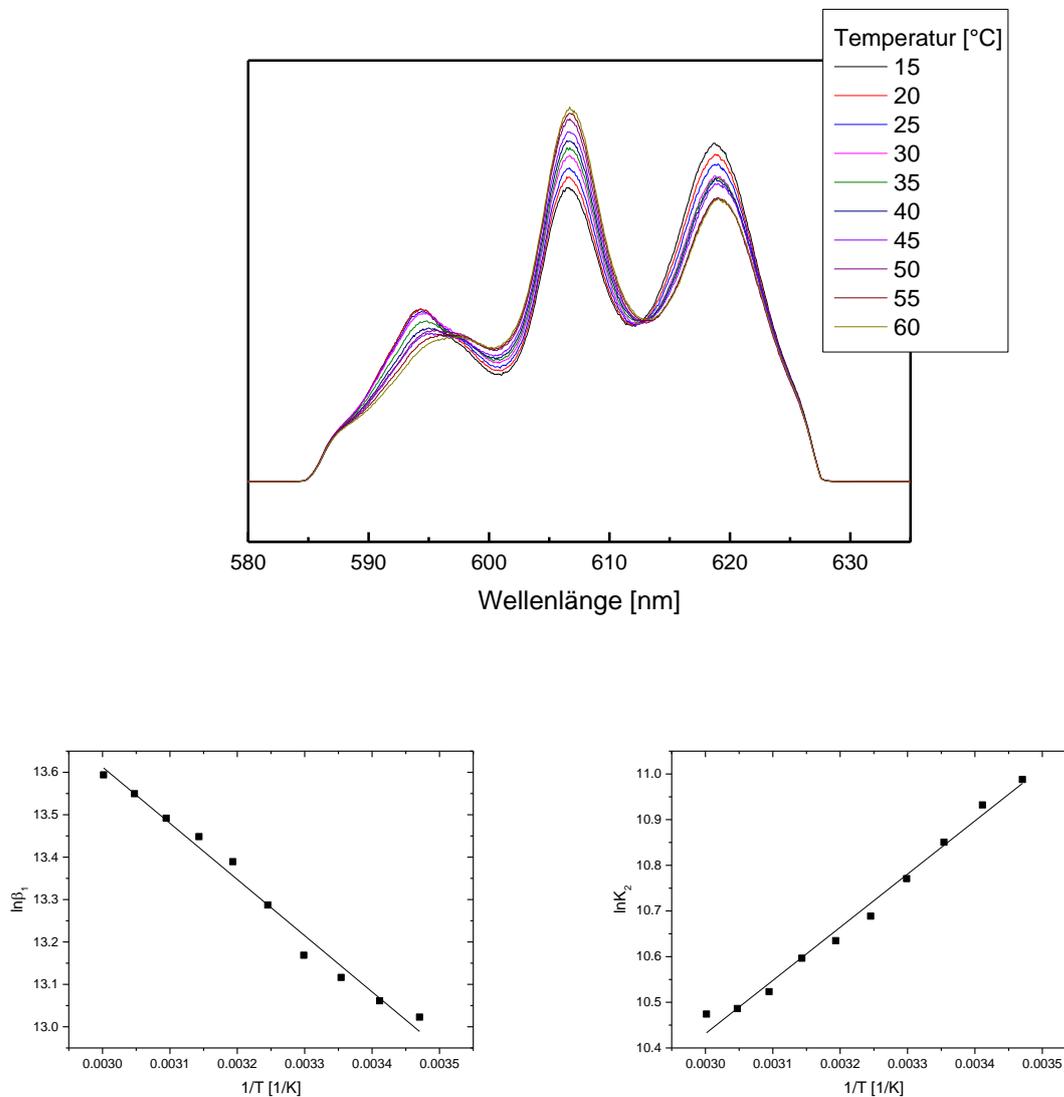


Abbildung 92 Oben: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei steigender Temperatur in 10^{-3} mol/L HClO₄.
Unten: Logarithmische Auftragung der konditionalen Stabilitätskonstanten für die schrittweise Komplexierung von Cm(III) durch SO₃-Ph-BTBP in 10^{-3} mol/L HClO₄ als Funktion der inversen Temperatur. [Cm(III)] = 10^{-7} mol/L, [SO₃-Ph-BTBP] = $9.9 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

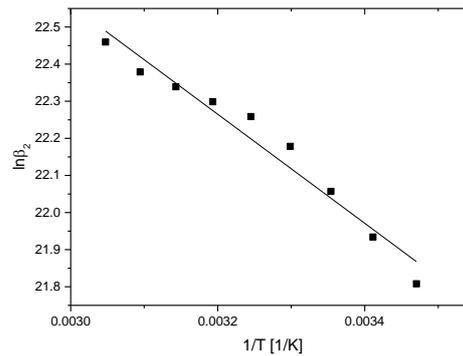
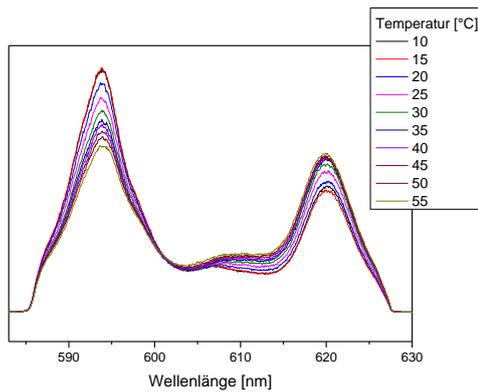


Abbildung 93 links: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei steigender Temperatur in 0.5 mol/L NaClO₄. **Rechts:** Logarithmische Auftragung der konditionalen Stabilitätskonstanten für die Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻ Komplexes in in 0.5 mol/L NaClO₄ als Funktion der inversen Temperatur. [Cm(III)] = 10⁻⁷ mol/L, [SO₃-Ph-BTBP] = 1.47·10⁻⁶ mol/L.

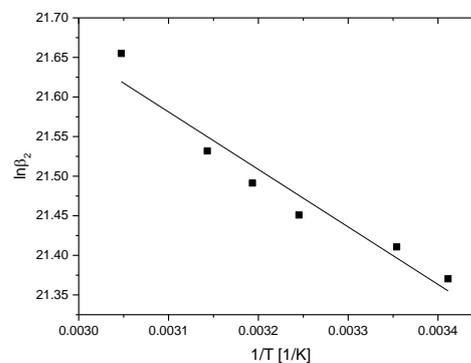
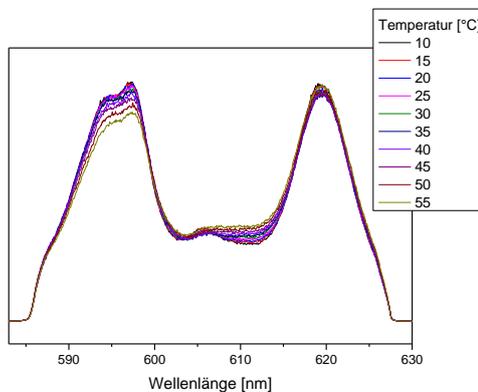


Abbildung 94 links: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei steigender Temperatur in 0.5 mol/L NaNO₃. **Rechts:** Logarithmische Auftragung der konditionalen Stabilitätskonstanten für die Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻ Komplexes in in 0.5 mol/L NaNO₃ als Funktion der inversen Temperatur. [Cm(III)] = 10⁻⁷ mol/L, [SO₃-Ph-BTBP] = 2.9·10⁻⁶ mol/L.

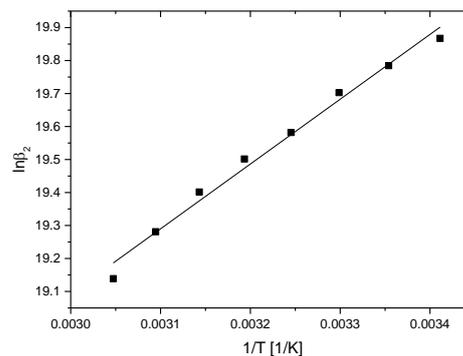
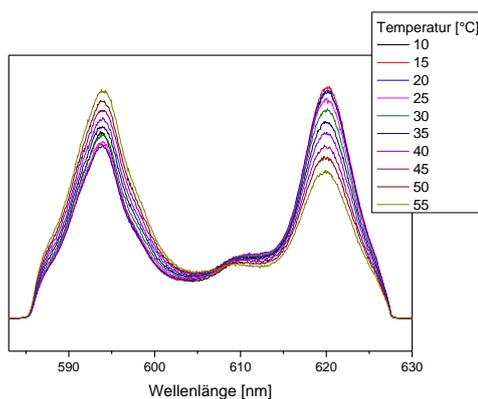


Abbildung 95 links: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei steigender Temperatur in 0.5 mol/L HClO₄. **Rechts:** Logarithmische Auftragung der konditionalen Stabilitätskonstanten für die Bildung des [Cm(SO₃-Ph-BTBP)₂]⁵⁻ Komplexes in in 0.5 mol/L HClO₄ als Funktion der inversen Temperatur. [Cm(III)] = 10⁻⁷ mol/L, [SO₃-Ph-BTBP] = 5.2·10⁻⁶ mol/L.

Anhang zu Kapitel 4.1.7 „Löslichkeitsexperimente an Am(III) und Ln(III) SO₃-Ph-BTBP Komplexen“

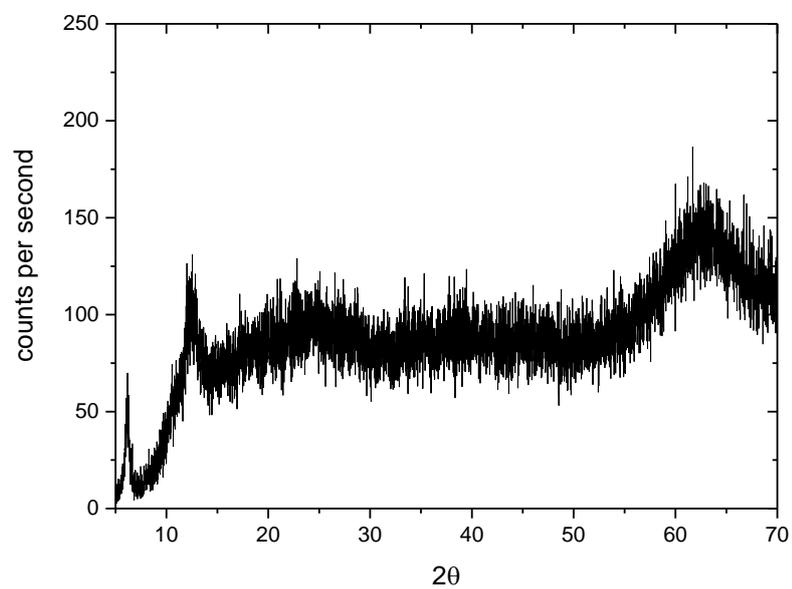


Abbildung 96 Pulverdiffraktogramm des Nd(III)-SO₃-Ph-BTBP Niederschlags.

Anhang zu Kapitel 4.4.2.1 „Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit H₄TPAEN unter Extraktionsbedingungen“

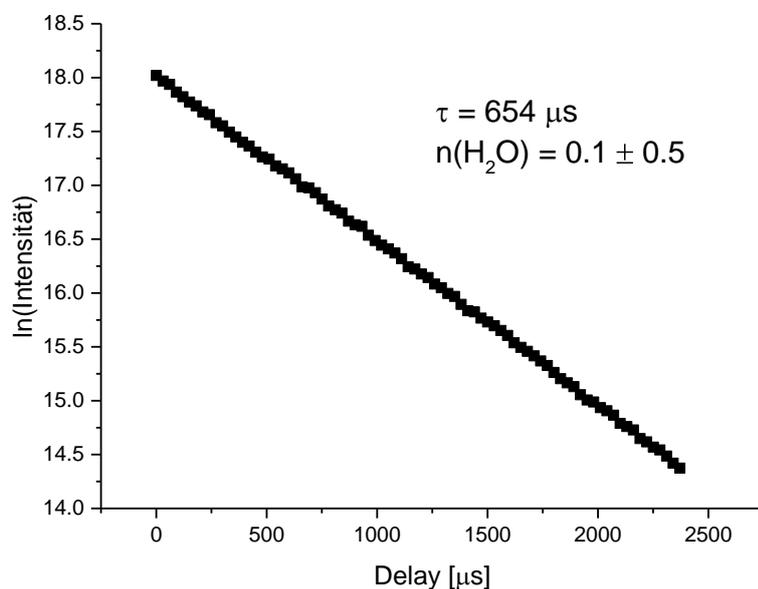


Abbildung 97 Abnahme der Fluoreszenzintensität des [Cm(TPAEN)]⁻-Komplexes als Funktion der Verzögerungszeit (Delay).

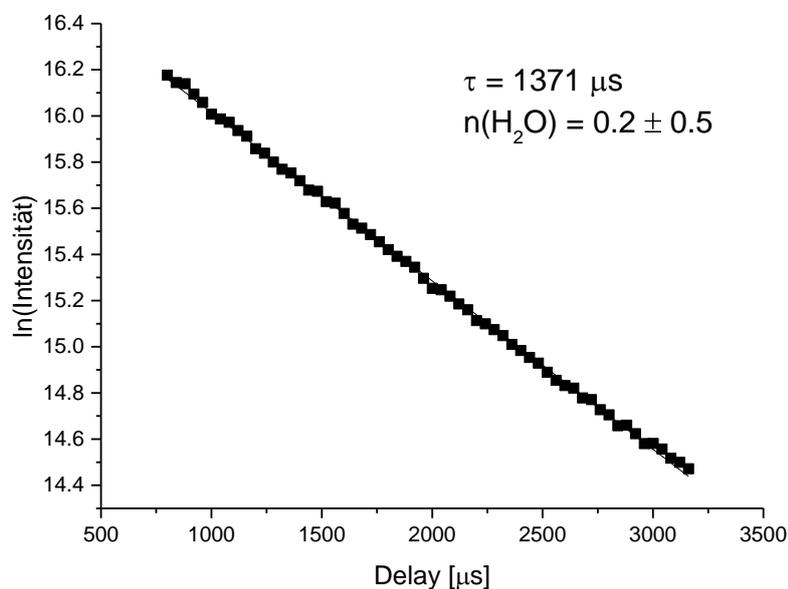


Abbildung 98 Abnahme der Fluoreszenzintensität des [Eu(TPAEN)]⁻-Komplexes als Funktion der Verzögerungszeit (Delay).

Anhang zu Kapitel 4.4.2.2 „Temperaturabhängige Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) durch H₄TPAEN“

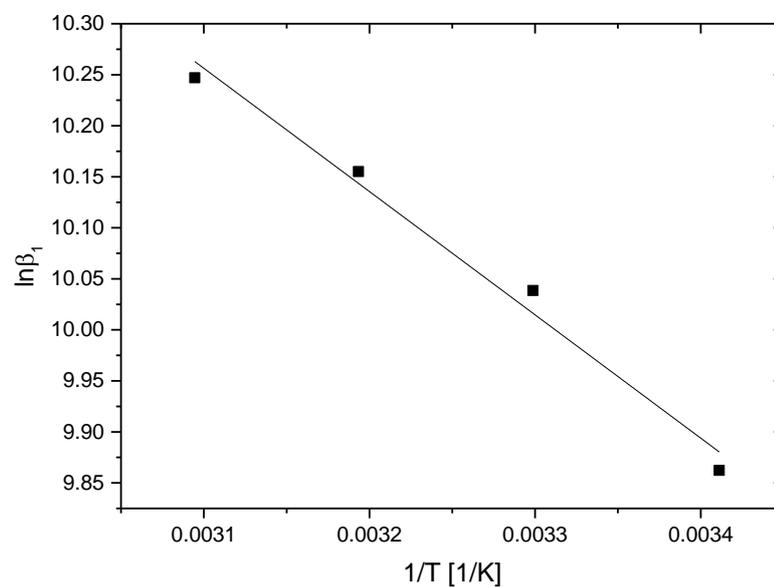


Abbildung 99 Logarithmische Auftragung der Stabilitätskonstanten der Bildung des [Cm(TPAEN)]-Komplexes in 0.1 mol/L HNO₃ als Funktion der inversen Temperatur. [Cm(III)] = $9.9 \cdot 10^{-8}$ mol/L, [H₄TPAEN] = $2.42 \cdot 10^{-5}$ mol/L

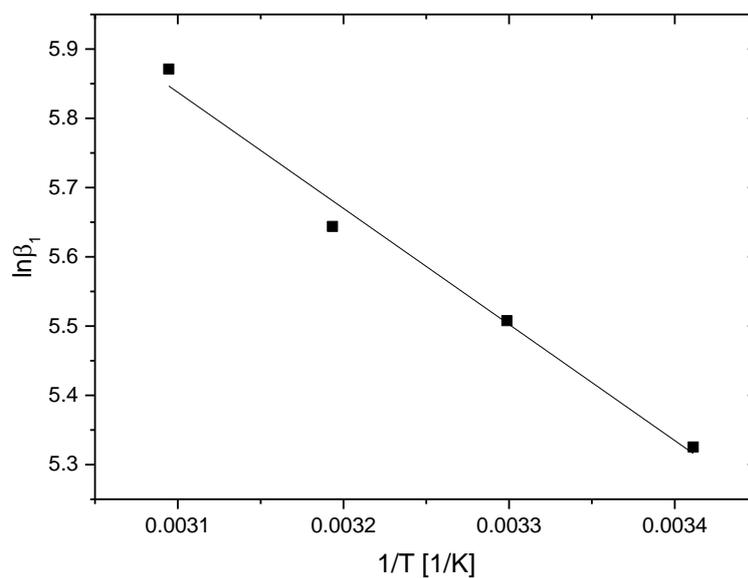


Abbildung 100 Logarithmische Auftragung der Stabilitätskonstanten der Bildung des [Eu(TPAEN)]-Komplexes in 0.1 mol/L HNO₃ als Funktion der inversen Temperatur. [Eu(III)] = $4.5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, [H₄TPAEN] = $4.83 \cdot 10^{-4}$ mol/L

Anhang zu Kapitel 4.7 „Untersuchung des nephelauxetischen Effekts in Eu(III) N-Donor Komplexen anhand des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs“. Daten publiziert in Ref.

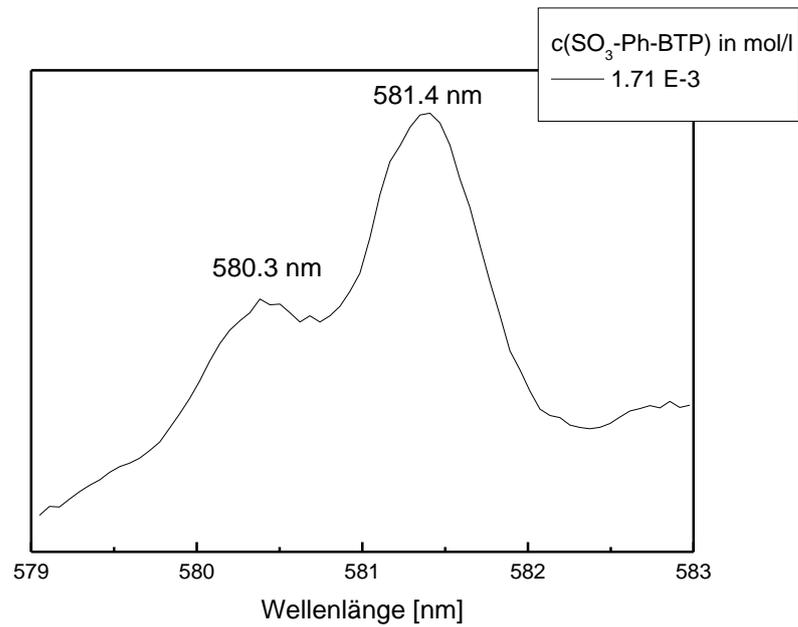


Abbildung 101 Normiertes Fluoreszenzemissionsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Gegenwart von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ in 0.5 mol/L HNO_3 , $c(\text{Eu(III)}) = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $c(\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}) = 1.71$ mmol/L

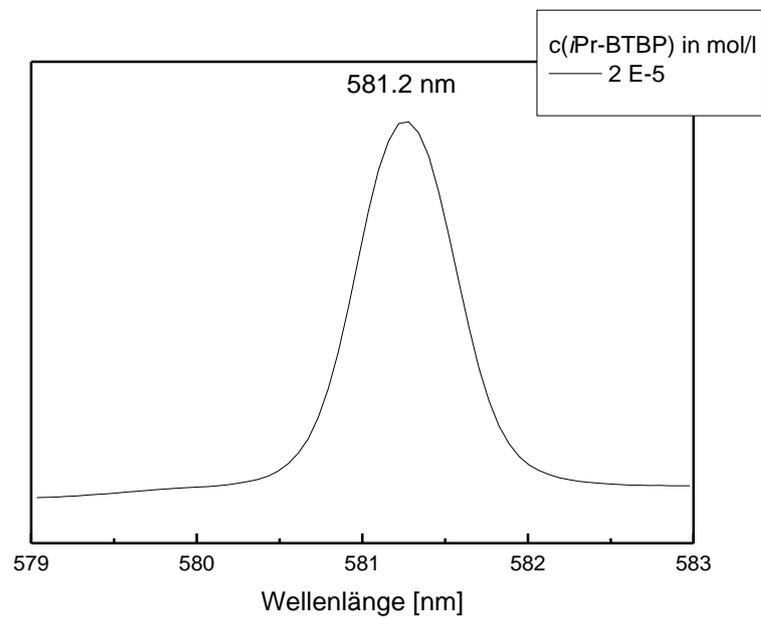


Abbildung 102 Normiertes Fluoreszenzemissionsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Gegenwart von *iPr*-BTBP in MeOH : H₂O 9:1. $c(\text{Eu(III)}) = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L $c(\text{iPr-BTBP}) = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L

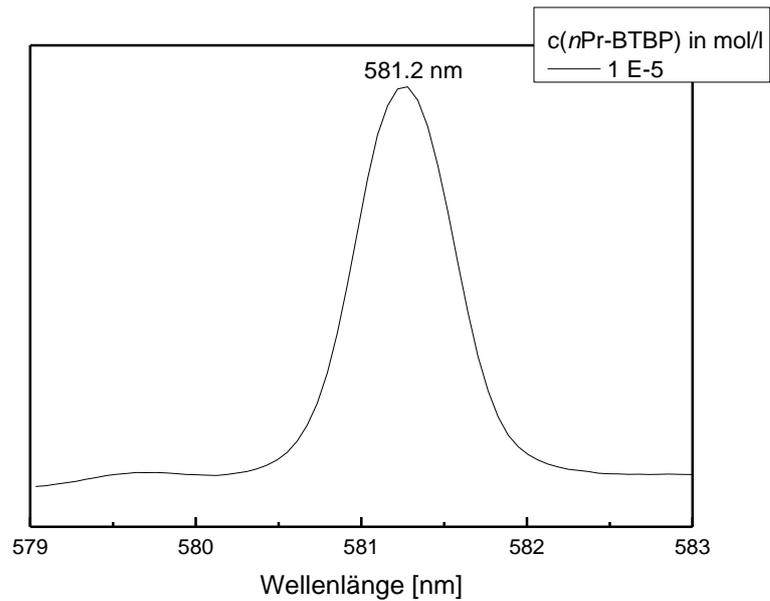


Abbildung 103 Normiertes Fluoreszenzemissionsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Gegenwart von *n*Pr-BTBP in MeOH : H₂O 9:1. c(Eu(III)) = $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L c(*n*Pr-BTBP) = 10^{-5} mol/L

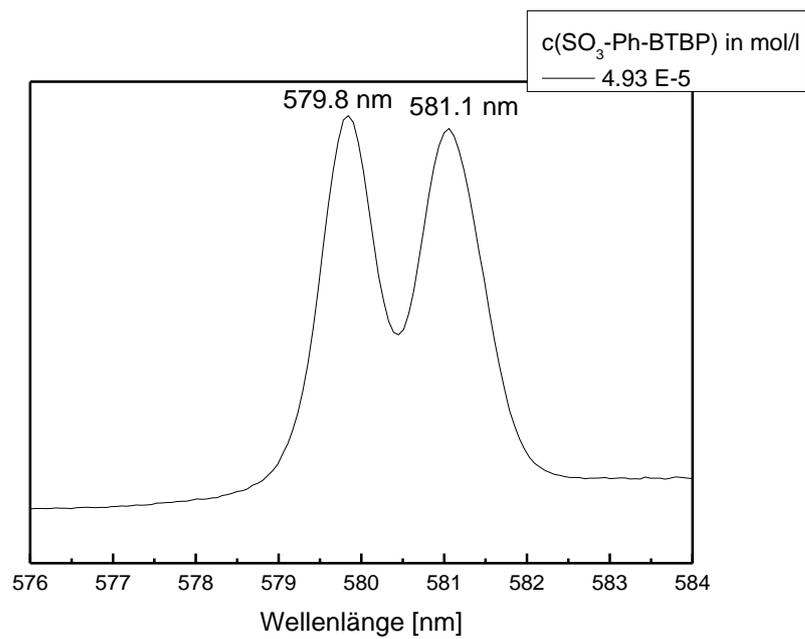


Abbildung 104 Normiertes Fluoreszenzemissionsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Gegenwart von SO₃-Ph-BTBP in 10^{-3} mol/L HClO₄. c(Eu(III)) = $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, c(SO₃-Ph-BTBP) = $4.93 \cdot 10^{-5}$ mol/L

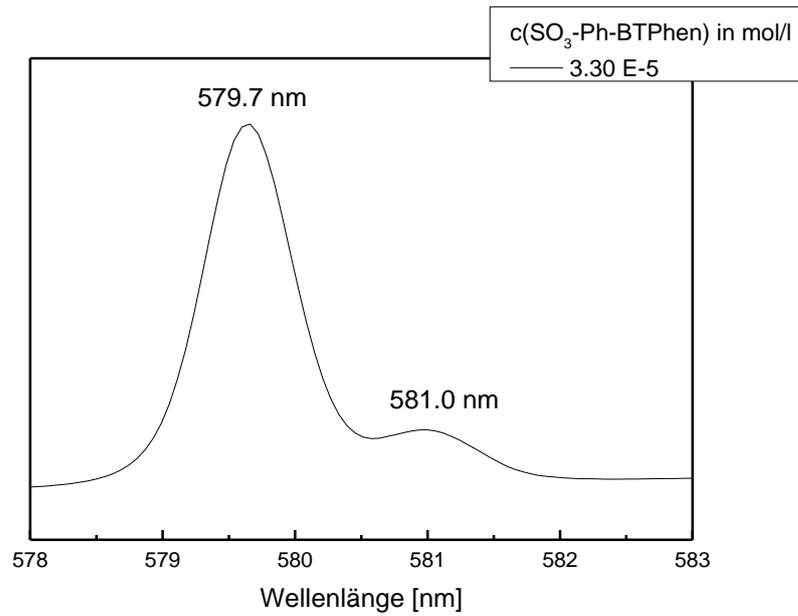


Abbildung 105 Normiertes Fluoreszenzemissionsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Gegenwart von $\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}$ in 10^{-3} mol/L HClO_4 , $c(\text{Eu(III)}) = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $c(\text{SO}_3\text{-Ph-BTPhen}) = 3.3 \cdot 10^{-5}$ mol/L

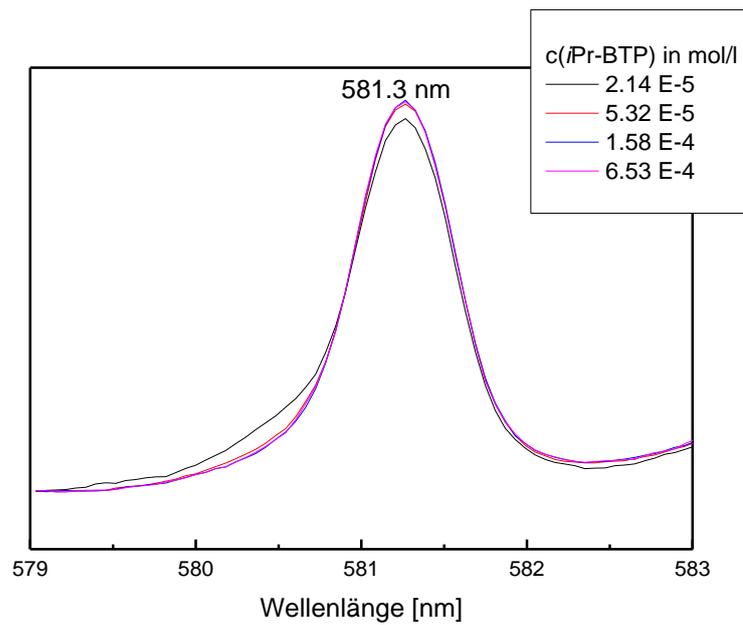


Abbildung 106 Normiertes Fluoreszenzemissionsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Gegenwart von $i\text{Pr-BTP}$ in $\text{MeOH} : \text{H}_2\text{O} 9:1$. $c(\text{Eu(III)}) = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L $c(i\text{Pr-BTP}) = 2.4 \cdot 10^{-5}$ mol/L – $6.53 \cdot 10^{-4}$ mol/L

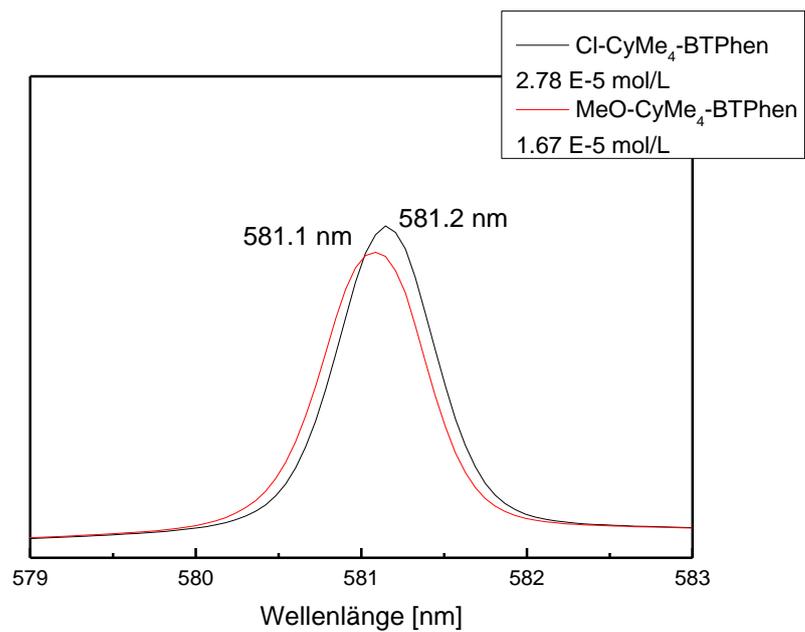


Abbildung 107 Normiertes Fluoreszenzemissionsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Gegenwart von Cl-CyMe₄-BTPhen bzw. MeO-CyMe₄BTPhen in EtOH, 2.2 mol% Wasser. $c(\text{Eu(III)}) = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L $c(\text{Cl-CyMe}_4\text{-BTPhen}) = 2.78 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c(\text{MeO-CyMe}_4\text{BTPhen}) = 1.67 \cdot 10^{-5}$ mol/L

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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Komplexierung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden

mit hydrophilen N-Donorliganden zur Am(III)/Cm(III)- bzw. An(III)/Ln(III)-Trennung

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

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

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

Titel der Arbeit: _____

Hochschule und Jahr: _____

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: _____

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

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

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

Ort und Datum

Unterschrift

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