
Inaugural - Dissertation

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT

DER

RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

vorgelegt von:

Name:

Martin M. MAIWALD, *M.Sc.*

aus:

Laufenburg (Baden)

Tag der mündlichen Prüfung:

05. Juli 2019

RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG

**Spektroskopische Speziation und
thermodynamische Charakterisierung der
Komplexierung des Np(V)-Ions**

VORGELEGT VON

Martin Maximilian MAIWALD

Erstgutachter:

Prof. Dr. Petra J. PANAK

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Horst GECKEIS

ausgeführt am

Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

sowie dem

Institut für Nukleare Entsorgung am Karlsruher Institut für Technologie

„Die Thermodynamik der Komplexbildung von Np(V) mit Chlorid
oder die letzten Rätsel der Menschheit.“

Dr. David Fellhauer über diese Dissertation.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von Dezember 2015 bis April 2019 unter Leitung von Frau Prof. Dr. Petra J. Panak. Die Arbeiten wurden am Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie sowie dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

An erster Stelle gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Petra J. Panak für die sehr gute wissenschaftliche Betreuung, die interessante Themenstellung und die vielen fachlichen und weltlichen Diskussionen sowie die von Ihr gewährten Freiheiten innerhalb meiner Forschungsarbeiten.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis, Institutsleiter des KIT-INE, für die mir gewährte Möglichkeit die experimentellen Arbeiten, mit allen nötigen Freiheiten, in seinen Laboren durchführen zu dürfen.

Herrn Dr. David Fellhauer verdanke ich das schnelle experimentelle Voranschreiten dieser Dissertation. Die vielen emotionalen aber stets sachlichen Diskussionen sowie die exzellente Einführung in die Chemie des Neptuniums haben maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Großen Dank schulde ich zudem Dr. Andrej Skerencak-Frech für die langjährige Betreuung meiner Arbeiten in der Gruppe von Frau Prof. Panak und die Vermittlung der notwendigen experimentellen Fähigkeiten und theoretischen Kenntnisse über die Actinidenchemie. Darüber hinaus danke ich Ihm für die fachliche Unterstützung bei der Verfassung von Publikationen sowie der vorliegenden Monographie.

Herrn Dr. Daniel Fröhlich bin ich für die Einführung in die EXAFS-Spektroskopie zu großem Dank verpflichtet. Durch die vielen gemeinsamen Messzeiten an diversen Synchrotronstrahlenquellen (KIT-KARA, HZB BESSY II, ESRF) konnte ich durch seine Anleitung grundlegende Kenntnisse bei der Durchführung und Auswertung von EXAFS-Experimenten erlernen.

Herrn Dr. Michael Trumm danke ich vielmals für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der quantenchemischen Rechnungen, die ich im Rahmen dieser Arbeit durchführen durfte. Mit großer Hilfsbereitschaft und Geduld wurde ich von Michael bei meinen ersten Schritten in der Computerchemie begleitet.

Den Teams der INE- und ROBL-Beamline am KIT-KARA bzw. an der ESRF danke ich für die umfangreiche experimentelle Unterstützung an den Beamlines. Hierbei möchte ich

vor allem Herrn Dr. Jörg Rothe (INE), Frau Dr. Kathy Dardenne (INE) sowie Herrn Dr. André Roßberg (ROBL) danken.

Die Infrarotmessungen dieser Arbeit wurden während eines Forschungsaufenthalts am Institut für Ressourcenökologie am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) durchgeführt. Hier gilt ein besonderer Dank Frau Dr. Katharina Müller und Herrn Karsten Heim, die sich die Zeit genommen haben mich bei diesem Vorhaben tatkräftig zu unterstützen und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ich danke allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des KIT-INE für die gute und stets entspannte Zusammenarbeit.

Danken möchte ich natürlich auch all meinen Kollegen sowie den Doktoranden und Post-docs aus dem Arbeitskreis, welche die letzten Jahre mit mir verbringen mussten und mir bei Problemen immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Die Kafferrunde hat stets für eine gute Atmosphäre gesorgt und manch stressigen Arbeitstag aufgelockert.

Schlussendlich gilt aber mein größter Dank meinen Eltern und meiner Ehefrau Susanne, die mich während der Promotion immer unterstützt haben und an stressigen Tagen an meiner Seite waren. Ohne diese wundervollen Menschen wäre diese Arbeit unendlich schwieriger gewesen.

Abstract

The geochemistry of the actinides is of particular interest for the safety case of a nuclear waste repository. The present work focuses on the complexation of pentavalent actinides An(V) with different organic and inorganic ligands in aqueous solution at elevated temperatures.

In the first part of the thesis the complexation of NpO_2^+ with different mono- and dicarboxylic ligands (formate, acetate, oxalate, malonate, succinate) and hydroxyl functionalized carboxylates (lactate, malate, tartrate) is studied. These ligands are either naturally occurring substances in the pore waters of clay rocks or serve as model ligands for macro molecular organic compounds like humic substances or polycarboxylate based cement additives. The speciation of the formed complexes and the thermodynamic functions ($\log \beta_i^0(T)$, $\Delta_R H_{m,i}^0$, $\Delta_R S_{m,i}^0$) of the corresponding complexation reactions are determined as a function of temperature and ionic strength using Vis/NIR absorption spectroscopy. Additionally, the structures of the NpO_2^+ complexes with oxalate, malonate, succinate and lactate are resolved by EXAFS spectroscopy, ATR-FT infrared spectroscopy and quantum chemical calculations revealing detailed information on the coordination properties of An(V) on a molecular level.

In the second part the complexation of NpO_2^+ with the inorganic anions fluoride, chloride, nitrate and sulfate is studied at various temperatures and ionic strengths revealing the stoichiometry of the formed complexes and the thermodynamic functions of the respective complexation reactions. These inorganic anions are integral parts of natural groundwaters. Additionally, fluoride and chloride are available in large quantities in salt rock formations which are in discussion as host rocks of nuclear waste repositories.

In the third part of this work the NpO_2^+ complexation up to 200 °C is studied for the first time by absorption spectroscopy. Therefore, a high-temperature spectrophotometric cell is developed at the Institute for Nuclear Waste Disposal (INE) at the Karlsruhe Institute of Technology (KIT). The applicability of this setup for speciation studies up to 200 °C is demonstrated by studies on the complexation of NpO_2^+ with SO_4^{2-} .

The obtained results contribute to an improved understanding of the (geo)chemical behaviour of pentavalent actinides in aqueous systems and provide detailed information on the complexation properties of An(V) on a molecular level. Furthermore, the implementation of a high-temperature spectrophotometric cell for speciation studies on the complexation of NpO_2^+ up to 200 °C opens up the possibility for thermodynamic studies at conditions that might occur in the near-field of a nuclear waste repository.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen spielen (geo)chemische Prozesse und Reaktionen von Radionukliden und ihre thermodynamische Beschreibung eine wesentliche Rolle. Die vorliegende Dissertation befasst sich mit grundlegenden Aspekten der Komplexierung von pentavalenten Actiniden An(V) mit verschiedenen organischen und anorganischen Liganden in wässriger Lösung bei erhöhten Temperaturen.

Im ersten Teil der Dissertation wird die Speziation und die Thermodynamik der Bildung von NpO_2^+ -Komplexen mit verschiedenen Mono- und Dicarboxylaten (Formiat, Acetat, Oxalat, Malonat, Succinat) sowie mehrfach funktionalisierten Hydroxycarboxylaten (Lactat, Malat, Tartrat) mittels Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C untersucht. Hierbei handelt es sich um natürliche organische Substanzen in den Porenwässern von Tongesteinen und um Modellsysteme für makromolekulare organische Moleküle wie Huminstoffe oder polycarboxylat-basierte Zementadditive. Für die genannten Liganden werden die Stöchiometrien der gebildeten Komplexe als auch die zugehörigen thermodynamische Daten ($\log \beta_i^0(T)$, $\Delta_R H_{m,i}^0$, $\Delta_R S_{m,i}^0$) bestimmt. Für die Liganden Oxalat, Malonat, Succinat und Lactat werden zudem wesentliche Informationen zu Strukturen und Bindungsverhältnissen der Liganden an das Metallion mittels EXAFS-Spektroskopie, ATR-FT-Infrarotspektroskopie und quantenmechanischen Rechnungen erhalten.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Komplexierung von NpO_2^+ mit den anorganischen Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrat und Sulfat mittels Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie untersucht und die thermodynamischen Funktionen und Stöchiometrien der gebildeten Komplexe im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C ermittelt. Diese Anionen kommen in natürlichen Grundwässern vor, und Fluorid sowie Chlorid sind integrale Bestandteile von Salzgesteinen, welche als Wirtsgesteine für die Endlagerung nuklearer Abfälle zur Diskussion stehen.

Im dritten Teil der Dissertation wird erstmals die Komplexierung von NpO_2^+ bis 200 °C mittels Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie untersucht. Hierfür wird eine am Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie entwickelte Hochtemperaturzelle verwendet. Die Anwendbarkeit dieses Hochtemperaturaufbaus zur spektroskopischen Charakterisierung der NpO_2^+ -Komplexierung bis 200 °C wird anhand der Sulfatkomplexierung demonstriert.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien tragen zu einem besseren Verständnis der aquatischen Chemie von An(V) auf molekularer Ebene bei und liefern wesentliche thermodynamische Daten zur Komplexierung von An(V) mit verschiedenen organischen und anorganischen Liganden, die in Datenbanken eingebunden werden. Die Weiterentwicklung der absorptionsspektroskopischen Methoden eröffnet zudem neue Möglichkeiten das chemische Verhalten der An(V) bei Temperaturen bis 200 °C zu untersuchen, wie sie im Nahfeld eines Endlagers auftreten können.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Zielsetzung und Motivation	4
2. Chemische und physikalische Grundlagen	7
2.1. Chemie der Actiniden	7
2.1.1. Elektronenkonfiguration und Oxidationsstufen	7
2.1.2. Koordinationschemie der f-Elemente	8
2.2. Eigenschaften des Neptuniums	9
2.2.1. Oxidationsstufen	9
2.2.2. Absorptionsspektren des Np in verschiedenen Oxidationsstufen	10
2.2.3. Np(V) als Analogon für An(V)	11
2.3. Grundlagen der Thermodynamik	13
2.3.1. Ionenstärkeeffekte	13
2.3.2. Temperatureffekte	16
2.3.3. Umrechnung von Molaritäten in Molalitäten	17
2.4. Grundlagen der elektronischen Absorption	18
2.4.1. Klassische Beschreibung der Absorption	18
2.4.2. Auswahlregeln elektronischer Übergänge	19
2.4.3. Elektronische Übergänge von f-Elementionen	19
2.4.4. Elektronische Übergänge des NpO_2^+ -Ions	20
2.5. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie	22
2.5.1. Das Prinzip der Röntgenabsorption	22
2.5.2. XANES und EXAFS	23
2.5.3. Synchrotronstrahlung	26
3. Experimentelle Durchführung	29
3.1. Chemikalien	29
3.2. UV/Vis/NIR Absorptionsspektroskopie	29
3.2.1. Absorptionsspektroskopie bis 85 °C	29
3.2.2. Absorptionsspektroskopie bis 200 °C	30
3.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)	31
3.4. Infrarotspektroskopie	32

3.5. Flüssigszintillationsmessung	33
3.6. Quantenmechanische Methoden	34
4. Komplexierung von NpO_2^+ mit organischen Liganden	37
4.1. Monocarboxylat-Liganden	37
4.1.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Form^- und Ac^-	37
4.1.2. Entfaltung der Spektren und Speziesverteilung	39
4.1.3. Steigungsanalysen und Komplexstöchiometrie	43
4.1.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktionen	45
4.1.5. Ioneninteraktionskoeffizienten der NpO_2^+ -Monocarboxylatkomplexe	50
4.2. Dicarboxylat-Liganden	52
4.2.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und Succ^{2-}	53
4.2.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe	55
4.2.3. Speziation und Komplexstöchiometrie	57
4.2.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktionen	60
4.2.5. Ioneninteraktionskoeffizienten der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe	64
4.2.6. Strukturuntersuchungen der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe	67
4.3. α -Hydroxycarboxylat-Liganden	76
4.3.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Lac^- , Maa^{2-} und Tart^{2-}	77
4.3.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Hydroxycarboxylatkomplexe	78
4.3.3. Speziation und Komplexstöchiometrie	79
4.3.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktionen	80
4.3.5. Ioneninteraktionskoeffizienten der NpO_2^+ -Hydroxycarboxylatkomplexe	83
4.3.6. Strukturuntersuchungen der NpO_2^+ -Lactatkomplexe	85
5. Mediumseffekte auf die Lage der NpO_2^+-Absorptionsbande	93
5.1. Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions	93
5.2. Verschiebung der Absorptionsbande des komplexierten NpO_2^+ -Ions am Beispiel der Nitritkomplexierung	95
5.2.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Nitrit	95
5.2.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Nitritkomplexe	96
5.2.3. Ionenstärke- und Temperatureffekte	97
5.3. Erklärungsansätze	99
5.3.1. Solvatationseffekte	99
5.3.2. Komplexgeometrie	99
5.3.3. Polarisierbarkeit des Lösungsmittels	100
6. Komplexierung von NpO_2^+ mit anorganischen Liganden	103
6.1. Komplexierung von NpO_2^+ mit Fluorid	103
6.1.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Fluorid	103

6.1.2.	Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Fluoridkomplexe	104
6.1.3.	Speziation und Komplexstöchiometrie	106
6.1.4.	Thermodynamik der Komplexbildungsreaktionen	107
6.1.5.	Ioneninteraktionskoeffizienten der $\text{NpO}_2(\text{F})_n^{1-n}$ -Komplexe	110
6.2.	Komplexierung von NpO_2^+ mit Chlorid	111
6.2.1.	Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Chlorid	111
6.2.2.	Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Chloridkomplex	112
6.2.3.	Speziation und Komplexstöchiometrie	114
6.2.4.	Thermodynamik der Komplexbildungsreaktion	115
6.2.5.	Ioneninteraktionskoeffizient des $\text{NpO}_2(\text{Cl})$ -Komplexes	119
6.3.	Komplexierung von NpO_2^+ mit Nitrat	120
6.3.1.	Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Nitrat	120
6.3.2.	Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Nitratkomplexe	121
6.3.3.	Speziation und Komplexstöchiometrie	122
6.3.4.	Thermodynamik der Komplexbildungsreaktion	123
6.4.	Komplexierung von NpO_2^+ mit Sulfat	124
6.4.1.	Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Sulfat	125
6.4.2.	Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Sulfatkomplexe	125
6.4.3.	Speziation und Komplexstöchiometrie	127
6.4.4.	Thermodynamik der Komplexbildungsreaktion	128
6.4.5.	Ioneninteraktionskoeffizient des $\text{NpO}_2(\text{SO}_4)^-$ -Komplexes	130
7.	Spektroskopie und Thermodynamik der NpO_2^+-Komplexierung bis 200 °C	133
7.1.	Aufbau der Hochtemperaturzelle	133
7.2.	Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions	135
7.3.	Komplexierung von NpO_2^+ mit Sulfat bis 200 °C	137
7.3.1.	Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Sulfat	137
7.3.2.	Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Sulfatkomplexe	138
7.3.3.	Speziation und Komplexstöchiometrie	139
7.3.4.	Thermodynamik der Komplexbildungsreaktion	140
7.3.5.	Ioneninteraktionskoeffizient des $\text{NpO}_2(\text{SO}_4)^-$ -Komplexes	141
8.	Zusammenfassung	143
	Literatur	148
A.	Anhang	I
A.1.	Probenzusammensetzung	I
A.2.	Absorptionsspektren	VII
A.3.	Speziationen und Steigungsanalysen	X

A.4. Thermodynamik	XII
A.5. Ioneninteraktionskoeffizienten	XIII
A.6. SIT-Modellierungsparameter	XIV
A.7. Stabilitätskonstanten	XVII
A.8. EXAFS-Spektren und Auswertung	XX
A.9. T- und I_m -Effekte auf die Lage der NpO_2^+ -Absorptionsbande	XXIV
B. Abkürzungsverzeichnis	XXVII
C. Publikationen	XXIX

1. Einführung

1.1. Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland müssen entsprechend dem *Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz)* bis spätestens Ende 2022 alle kommerziellen Kernkraftwerke abgeschaltet werden. [1] Aus der friedlichen Nutzung der Kernspaltung zur Gewinnung elektrischer Energie fallen radioaktive Abfälle an, welche sicher entsorgt werden müssen. Dabei wird grundsätzlich zwischen zwei Abfallkategorien unterschieden. Hochradioaktive Abfälle wie beispielsweise abgebrannte Brennelemente oder radioaktive Abfälle aus der Wiederaufarbeitung werden der Abfallkategorie *Wärmeentwickelnde Abfälle* zugeordnet. Schwach- und mittelradioaktive Abfälle sind dagegen *Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung*. Hierbei beträgt der zu erwartende Volumenanteil der wärmeentwickelnden Abfälle ca. 10 % des gesamten einzulagernden Abfalls. Dieser Volumenanteil beinhaltet allerdings mehr als 99 % der gesamten Radioaktivität. [2] Dabei wird die Langzeitradiotoxizität im Wesentlichen durch die im Reaktorbetrieb durch (n, γ) - und $(n, 2n)$ -Reaktionen entstandenen Actinide (An), wie das Transuranelement Pu und die minoren Actiniden (Np , Am), bestimmt. [3]. Die im Reaktor ablaufenden Reaktionen, die zur Synthese der entsprechenden Nuklide führen, sind folgende:

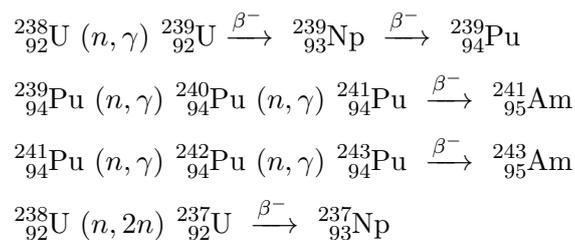


Abb. 1.1 zeigt den Verlauf der Radiotoxizität von einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs mit der Zeit. Aus der Abbildung geht hervor, dass die Radiotoxizität der Spaltprodukte nach einer Lagerzeit von weniger als 1'000 Jahren bereits um fünf Größenordnungen abgenommen hat und schlussendlich die Transuranelemente über einen sehr langen Zeitraum die Langzeitradiotoxizität dominieren. [3] Eine sichere und langfristige Isolierung der nuklearen Abfälle von der Geo- und Biosphäre ist daher von äußerster Wichtigkeit und muss über einen Zeitraum von 10^6 a gewährleistet sein. [5] Aus diesem Grund ist die Lagerung hochradioaktiver Abfälle in geologischen Tiefenlagern die international bevorzugte Entsorgungsstrategie. [2, 6, 7] Salz- und Tongesteine, sowie kristalline Formationen werden hierbei

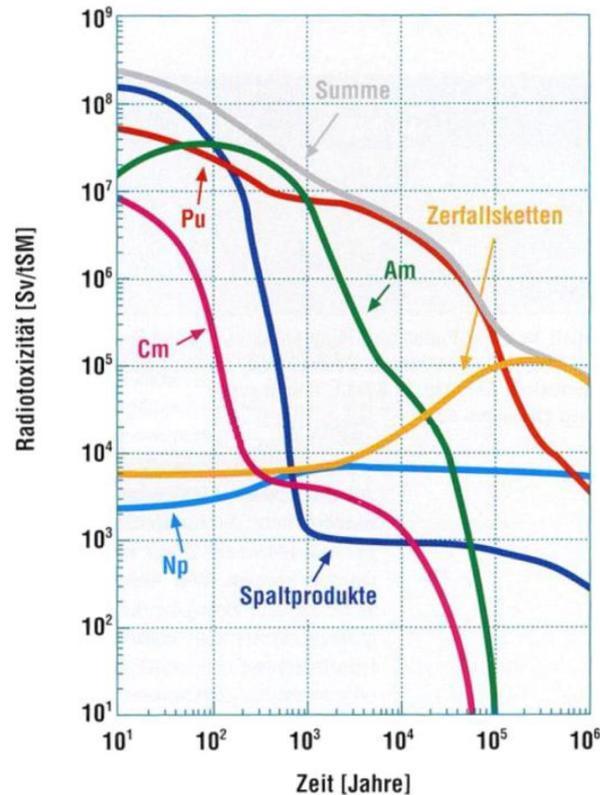


Abbildung 1.1.: Zeitlicher Verlauf der gesamten Radiotoxizität und Beiträge der einzelnen Komponenten für eine Tonne abgebrannten Kernbrennstoff. Abbildung adaptiert nach [4].

eingehend als mögliche Wirtsgesteine für ein solches Tiefenlager diskutiert. [8–13] Neben dem Wirtsgestein, welches als natürliche Sicherheitsbarriere fungiert (geologische Barriere), besteht das Sicherheitskonzept eines nuklearen Endlagers zusätzlich aus einer technischen und einer geotechnischen Barriere. [2, 14] Diese stellen die Abfallbehälter, der Streckenversatz (Hohlraumverfüllung wie Salzgrus oder quellfähiges Bentonit) sowie die übertägigen Dammbauwerke und Verfüllungen der Schachtanlagen dar. Dieses Sicherheitskonzept wird als Multibarrierensystem bezeichnet.

Innerhalb einer Langzeitsicherheitsanalyse werden auch verschiedene Störfallszenarien berücksichtigt. Ein mögliches Szenario ist dabei ein Wassereintritt in das Endlager und ein damit einhergehendes Auflösen der Abfallform. Eine umfassende Sicherheitsanalyse erfordert daher ein detailliertes Verständnis der aquatischen Chemie von Radionukliden, insbesondere der An unter endlagerrelevanten Bedingungen. Dabei sind unter anderem das Redoxpotential, der pH -Wert, natürlich vorkommende Reaktionspartner und die Temperatur für das chemische Verhalten der An im Nah- bzw. Fernfeld eines nuklearen Endlagers wichtige Einflussgrößen.

Das geochemische Verhalten der An kann durch verschiedene Prozesse beeinflusst werden und sowohl zu einer Rückhaltung als auch zu einem Austrag von Radionukliden aus dem

Endlager führen. [14, 15] Hierbei sind vor allem Prozesse relevant, die unter anderem das Löslichkeitsverhalten der Radionuklide, oder deren Sorptions- und Migrationsverhalten in der geotechnischen und geologischen Barriere bestimmen. Durch Komplexbildungsreaktionen der An mit unterschiedlichen Komplexbildnern in wässriger Lösung kann beispielsweise die Rückhaltung der An durch Sorption oder Inkorporation in Festphasen oder Fällungsreaktionen stark inhibiert werden und zu einer Radionuklidmigration führen. Im Rahmen einer Langzeitsicherheitsanalyse sollten solche Prozesse daher auf molekularer Ebene verstanden sein und durch thermodynamische Daten (Stabilitätskonstanten $\log \beta^0$, Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ und -entropie $\Delta_R S^0$) beschrieben werden.

Durch die hohe Wärmeleistung des einzulagernden hochradioaktiven Abfalls treten im Nahfeld eines nuklearen Endlagers zudem deutlich erhöhte Temperaturen auf. [13] Beispielsweise werden im Steinsalz im Nahfeld eines Endlagers Temperaturen bis 200 °C erwartet. In Tongesteinen hingegen sollte eine Temperatur bis ca. 90 °C nicht überschritten werden, da sonst dessen Eigenschaften als Wirtsgestein nachhaltig verändert werden könnten. [16] Durch die erhöhten Temperaturen wird das geochemische Verhalten der An zusätzlich beeinflusst, sodass für die oben aufgeführten Prozesse thermodynamische Daten auch bei erhöhten Temperaturen erforderlich sind.

Abhängig vom Wirtsgestein können unterschiedliche Komplexbildner mit dem Abfall in Kontakt treten. Relevante Liganden, welche die aquatische Chemie der An beeinflussen können, sind unter anderem die in natürlichen Grundwässern vorkommenden anorganischen Anionen CO_3^- , OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} . [14] Weiterhin sind F^- , Cl^- und SO_4^{2-} integrale Bestandteile von Steinsalzformationen und in solchen Gesteinen in sehr großen Mengen vorhanden. [13] Durch einen Wassereintritt in ein Endlager im Salzgestein können somit hochsalinare Lösungen entstehen. Des Weiteren können auch makromolekulare organische Bestandteile sowie kleine organische Moleküle (Low Molecular Weight Organic Compounds, LMWOC) wie z.B. Formiat, Acetat, Propionat oder Lactat als Bestandteile der Porenwässer von Tongesteinen das Komplexbildungs- und Migrationsverhalten der An beeinflussen. [14, 17–20] Dabei machen die LMWOCs einen großen Anteil der gelösten organischen Bestandteile aus (Callavo-Oxfordian: 88 %, Opalinuston: 36 %). Im Callovo-Oxfordian-Ton beispielsweise ist Acetat bis zu einer Konzentration von 1865 μM enthalten, im Opalinuston noch bis 203 μM . Unabhängig vom Wirtsgestein werden durch die Konstruktion der technischen Barrieren selbst makromolekulare, organische Verbindungen in das Nahfeld der nuklearen Abfälle eingebracht. [21] Beispielsweise werden durch Zusatz von *Superplastizern* (Sp) die physiko-chemischen Eigenschaften von Zement und Beton modifiziert. [22] Dies können Polymere sulfonierter Naphthalin-formaldehydkondensate, sulfonierter Melaminformaldehydkondensate oder Polycarboxylate sein. Bei einem Wassereintritt könnten diese sowie mögliche Zersetzungsprodukte aus der technischen Barriere und dem Verfüllmaterial herausgelöst werden und somit ebenfalls zu einer Erhöhung der Radionuklidmobilisierung beitragen.

1.2. Zielsetzung und Motivation

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden grundlegende experimentelle Untersuchungen zur Thermodynamik der Komplexbildung des NpO_2^+ -Ions mit verschiedenen organischen und anorganischen Komplexbildnern in wässriger Lösung sowie zur Strukturaufklärung der gebildeten Komplexe durchgeführt. Hierzu werden die Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexbildungsreaktionen durch absorptionsspektroskopische Messungen an NpO_2^+ im Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C untersucht und die experimentellen Daten mit thermodynamischen Modellen (Specific Ion Interaction Theory, Van't Hoff-Gleichung) beschrieben. Daraus lassen sich allgemeingültige, von den Reaktionsbedingungen unabhängige, thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_m^0$ für den IUPAC-Standardzustand ($T = 298.15$ K, $p^0 = 0.1$ MPa, $I_m = 0$ und $\gamma_i = 1$) sowie die entsprechenden Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_m^0$ und -entropien $\Delta_R S_m^0$ bestimmen. [23] Zur strukturellen Charakterisierung der gebildeten NpO_2^+ -Komplexe werden die thermodynamischen Untersuchungen durch EXAFS- und ATR-FT-IR-Messungen sowie quantenchemische Berechnungen an ausgewählten Systemen ergänzt.

Die Arbeit gliedert sich dabei in drei Teile. Im ersten Teil wird die Komplexbildung von NpO_2^+ mit organischen Liganden beschrieben. Dies sind zum einen die einfachen Carboxylate Formiat ($Form^-$) und Acetat (Ac^-) als Bestandteile der Porenwässer von Tongesteinen. Des Weiteren werden Dicarbonsäuren verwendet und dabei sterische Einflüsse auf die Stabilität von NpO_2^+ -Komplexen anhand der Dicarboxylate: Oxalat (Ox^{2-}), Malonat (Mal^{2-}) und Succinat ($Succ^{2-}$) charakterisiert. Der Einfluss weiterer funktioneller Gruppen im Liganden auf die Komplexstabilität wird anhand der α -Hydroxycarboxylate Lactat (Lac^-), Malat (Maa^{2-}) und Tartrat ($Tart^{2-}$) untersucht. Die Dicarboxylate und α -Hydroxycarboxylate dienen dabei als Modellsysteme für makromolekulare, organische Moleküle und deren Zersetzungsprodukte. Die thermodynamischen Untersuchungen werden durch EXAFS-Messungen, ATR-FT-Infrarotspektren sowie quantenchemische Berechnungen zur strukturellen Aufklärung der gebildeten Komplexe und Identifikation der Koordinationsmoden der Liganden für die Systeme: Lac^- , Ox^{2-} , Mal^{2-} , $Succ^{2-}$ ergänzt. Weiterhin werden diese Systeme auf Grund ihrer hervorragenden Komplexbildungseigenschaften zur Optimierung der absorptionsspektroskopischen Untersuchungen zur NpO_2^+ -Komplexbildung bei erhöhten Temperaturen herangezogen.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Ergebnisse zur NpO_2^+ -Komplexbildung mit anorganischen Liganden dargestellt. Hierbei werden die Komplexbildungsreaktionen mit Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}), Fluorid (F^-) und Chlorid (Cl^-) zwischen 20 und 85 °C bei verschiedenen Ionenstärken betrachtet.

Im dritten Teil werden die spektroskopischen Eigenschaften und das chemische Verhalten von NpO_2^+ in wässriger Lösung bis 200 °C bestimmt. Hierzu wird eine am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) entwickelte

Hochtemperaturzelle für absorptionsspektroskopische Messungen modifiziert und die spektroskopischen Untersuchungen zur Komplexbildung von NpO_2^+ mit SO_4^{2-} auf Temperaturen bis 200 °C ausgeweitet. [24–27]

Ziel dieser Arbeit ist somit, auf Basis der gewonnenen Daten zur Speziation und Thermodynamik der NpO_2^+ -Komplexbildung mit organischen und anorganischen Liganden sowie zur Struktur der gebildeten Komplexe einen wichtigen Beitrag zum grundlegenden chemischen Verständnis der aquatischen Chemie von pentavalenten Actiniden auf molekularer Ebene zu liefern. Die im Rahmen des *ThermAc*-Projekts, gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF (Fördernummer: 02NUK039C), durchgeführten Untersuchungen zur Komplexbildung von NpO_2^+ mit den Anionen F^- , Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} sollen zudem thermodynamische Referenzdaten für Abschätzungsalgorithmen liefern, mit deren Hilfe zukünftig thermodynamische Daten für eine Vielzahl von Reaktionen bestimmt werden sollen. Weiterhin sollen diese Daten in thermodynamische Datenbanken eingepflegt werden und somit die thermodynamische Datenbasis zur aquatischen Chemie der Actiniden erweitern.

2. Chemische und physikalische Grundlagen

2.1. Chemie der Actiniden

2.1.1. Elektronenkonfiguration und Oxidationsstufen

Die frühen An (Th - Am) zeigen eine breite Verteilung an stabilen Oxidationsstufen, wohingegen die schweren An , Cm bis Lr, fast ausschließlich in der dreiwertigen Oxidationsstufe vorkommen. [28–31] Eine Ausnahme stellt das No(II) dar, das mit seiner bevorzugten zweiwertigen Oxidationsstufe eine vollständig gefüllte f-Schale erreicht (No: $[Rn]5f^{14} 7s^0$). Eine Übersicht der Oxidationsstufen für die Actiniden ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

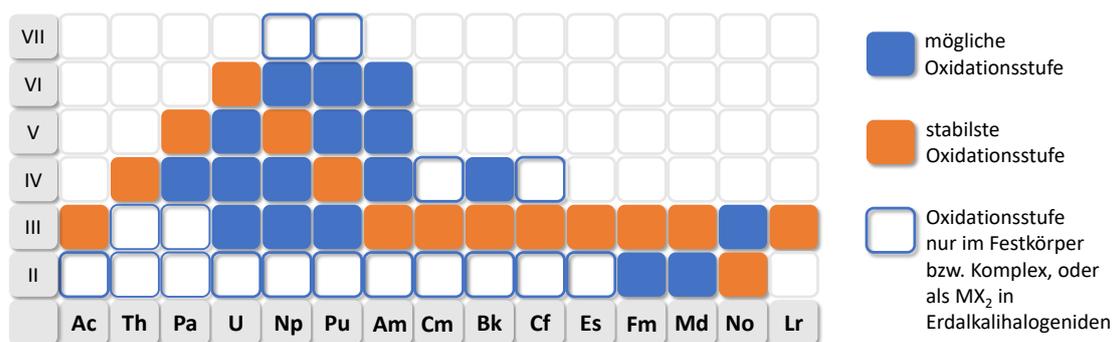


Abbildung 2.1.: Oxidationsstufen der Actiniden An . [28, 29, 32]

Die elektronische Struktur der An wird im Grundzustand durch die energetische Lage der 6d- und 5f-Orbitale bestimmt. Die Besetzung der Orbitale ist dabei unregelmäßig und hängt weitgehend vom Grad der Abschirmung der d-Orbitale durch die kernnähere f-Schale ab. [28, 33, 34] Im Vergleich zu den 4f-Orbitalen der Lanthaniden sind die 5f-Orbitale der Actiniden daher relativ diffus. Dies hat zur Folge, dass der Energieunterschied zwischen den d- und f-Orbitalen bei den An , im Vergleich zu den Lanthaniden Ln , kleiner ist. Die breite Verteilung an Oxidationsstufen der frühen Actiniden lässt sich daher durch die geringere Abschirmung und größere räumliche Verteilung der 5f-Orbitale im Vergleich zu den 4f-Orbitalen erklären. Dadurch sind die 5f-Elektronen schwächer an den Kern gebunden, können an chemischen Bindungen beteiligt sein und ermöglichen die elektrochemische Stabilität hoher Oxidationsstufen. Durch relativistische Effekte und steigende Kernladung nimmt jedoch die Kontraktion der f-Orbitale zu und die Orbitale werden energetisch abgesenkt. Dies hat zur Folge, dass die Energiedifferenz zwischen 5f- und 6d-Orbitalen steigt und die Vielfalt möglicher Oxidationsstufen ab Curium abnimmt. Es treten dann nur noch die drei-

wertigen Zustände auf. Die chemischen Eigenschaften der höheren An gleichen daher denen der Ln . [34]

In saurer, wässriger Lösung liegen die drei- und vierwertigen An als hydratisierte An^{3+} , bzw. An^{4+} -Ionen vor, während die fünf- und sechswertigen An als sog. Actinylionen (Dioxokationen) der Form AnO_2^+ und AnO_2^{2+} vorliegen. Dadurch ergeben sich von der formalen Ladung abweichende Ladungsdichten am Metallzentrum. [31, 35] Durch die stark elektro-negativen Sauerstoffe wird bei den Actinylionen Ladungsdichte vom Metallion zum Sauerstoff übertragen und dadurch in der äquatorialen Ebene die effektive Ladung erhöht. Dieser Effekt bewirkt, dass die effektive Ladung am Metallzentrum nicht mehr der Ladung der Actinylionen (+1 bzw. +2) entspricht. Es ergibt sich daher folgende Reihe der effektiven Ladungen: [34, 36, 37]

	An^{4+}	>	AnO_2^{2+}	>	An^{3+}	>	AnO_2^+
Oxidationsstufe	+IV		+VI		+III		+V
effektive Ladung	+4		+3.2		+3		+2.3

2.1.2. Koordinationschemie der f-Elemente

Entsprechend dem HSAB-Konzept zählen Actinidionen aufgrund ihrer geringen Polarisierbarkeit zu den harten Pearsonsäuren und koordinieren bevorzugt mit harten Pearsonbasen. [38–40] Davon ausgehend konnte für anorganische Liganden folgende Reihe abnehmender Komplexstabilität für An -Ionen experimentell bestätigt werden: [28, 41, 42]



Der Trend der thermodynamischen Stabilität der entsprechenden Komplexe wird wesentlich durch die effektive Ladung, den Ionenradius des Actinidions und die Metall-Ligand-Bindungslänge bestimmt. Dabei ist der Bindungscharakter mit den oben dargestellten Liganden überwiegend ionischer Natur und wird durch Coulomb-Wechselwirkungen dominiert. Demzufolge korreliert die Komplexstabilität $\log \beta$ mit der effektiven Ladung des Metallions z_M und dem Bindungsabstand d_{M-L} : [43]

$$\log \beta \propto \frac{z_M}{d_{M-L}} \quad (2.1.1)$$

Bei räumlich anspruchsvollen Liganden wird die Komplexstabilität zusätzlich durch sterische Faktoren beeinflusst. Das Ausmaß der sterischen Hinderung ist dabei vom Ionenradius des Zentralions, der Anzahl und geometrischen Anordnung der Donoratome sowie der Flexibilität des Ligandengerüsts abhängig. Auch spielt die Anzahl an möglichen Koordinationsplätzen eine Rolle.

In saurer, wässriger Lösung liegen die frühen An(III)-Ionen bis Am als hydratisierte Ionen mit 9 Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre vor. Für die mittleren An existieren

tiert ein Gleichgewicht zwischen 8 und 9 Koordinationsplätzen in der ersten Schale. [34, 44] Cm(III) ist beispielsweise vorwiegend 9-fach von H₂O-Molekülen koordiniert, die eine dreifach überkappte, trigonal-prismatische Struktur aufspannen. Diese kann in guter Näherung durch eine sphärische D_{3h}-Symmetrie beschrieben werden.

Im Falle der Actinylionen stehen weniger Bindungsplätze am Metallion zur Verfügung. Durch die axialen Sauerstoffatome können Liganden oder Wassermoleküle lediglich in der äquatorialen Ebene an das Metallzentrum koordinieren. Dabei ist sowohl für AnO_2^+ als auch für AnO_2^{2+} eine 5-fache Koordination des Metallzentrums thermodynamisch bevorzugt. [45–48] Die Geometrie der Koordinationsplätze lässt sich dabei durch eine pentagonal-bipyramidale Struktur mit D_{5h}-Symmetrie annähern.

In der vorliegenden Arbeit wird die Komplexbildung von pentavalenten Actiniden mit verschiedenen anorganischen Salzen sowie organischen Carboxylaten untersucht. Nach dem HSAB-Prinzip stellen diese harte Pearsonbasen dar, weshalb die Wechselwirkungen zwischen Metallion und dem Liganden überwiegend ionischer Natur sind. Signifikante Beiträge kovalenter Bindungsanteile sind nicht zu erwarten.

2.2. Eigenschaften des Neptuniums

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der aquatischen Chemie des pentavalenten Neptuniums NpO_2^+ . Daher wird innerhalb des folgenden Kapitels ein kurzer Überblick über die Chemie des Neptuniums in wässrigen Systemen gegeben. Dabei liegt der Fokus vornehmlich auf der Chemie in Lösung. Reaktionen an Festphasen wie Sorption oder Inkorporation werden hier nicht eingeführt oder erklärt.

2.2.1. Oxidationsstufen

Neptunium kann in wässrigen Systemen in den Oxidationsstufen +III bis +VI existieren. [49] Dabei hängt die thermodynamische Stabilität der Oxidationsstufe von den elektrochemischen Bedingungen (pH und E_h) ab. Unter reduzierenden Bedingungen ist Np(IV) die stabilste Oxidationsstufe, während unter oxidierenden Bedingungen Np(V) die vorherrschende Oxidationsstufe darstellt. Sowohl Np(III) als auch Np(VI) sind in natürlichen Systemen nicht stabil und kommen nur in stark reduzierendem bzw. oxidierendem Milieu vor. Die Stabilitätsbereiche der Np-Oxidationsstufen lassen sich in einem sog. *Pourbaix*-Diagramm (E_h - pH -Diagramm) darstellen. [50]

In Abb. 2.2 ist das *Pourbaix*-Diagramm für die Stabilitätsfelder der verschiedenen Oxidationsstufen von Neptunium gezeigt. [51] Aus dem Diagramm geht hervor, dass im Stabilitätsfeld wässriger Lösungen die Oxidationsstufen +IV und +V dominieren und diese somit die relevanten Oxidationsstufen für die aquatische Chemie dieses Radioelements sind. Anorganische oder organische Komplexbildner wurden in der Abbildung nicht berücksichtigt.

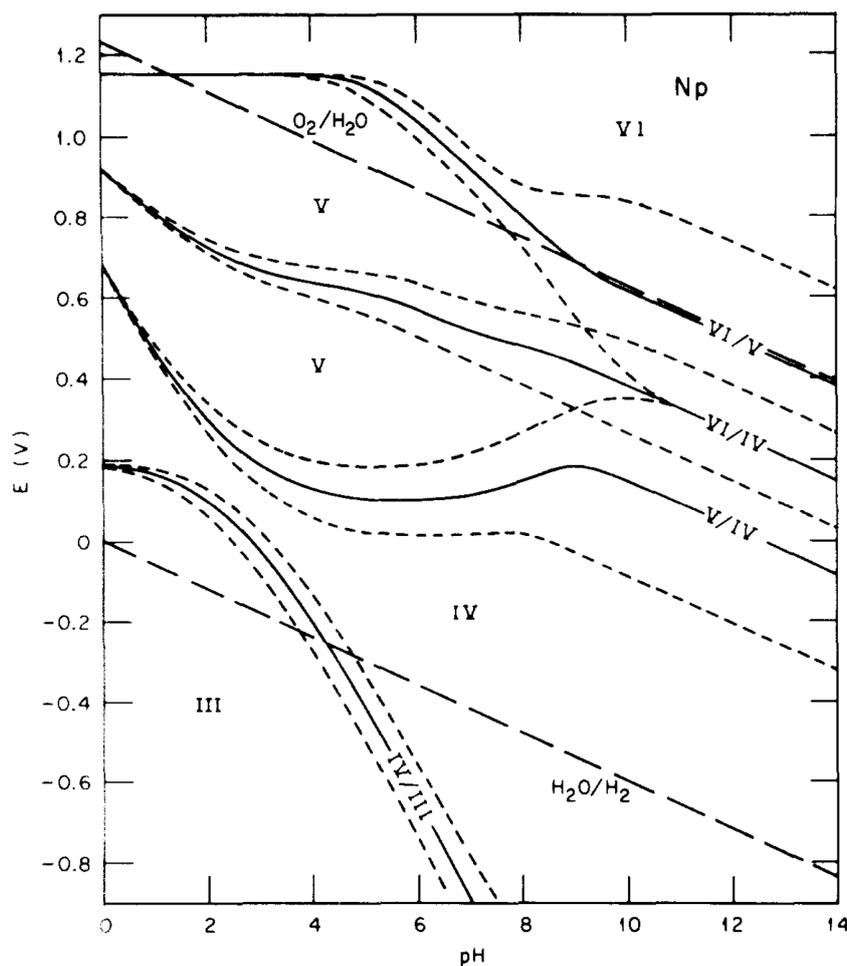


Abbildung 2.2.: *Pourbaix*-Diagramm der Stabilitätsfelder der Oxidationsstufen des Neptuniums in wässriger Lösung. Abbildung adaptiert nach [51] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

2.2.2. Absorptionsspektren des Np in verschiedenen Oxidationsstufen

Die Oxidationsstufen +III bis +VI des Neptuniumions lassen sich absorptionsspektroskopisch charakterisieren. Die Oxidationsstufen weisen sich durch charakteristische Absorptionsbanden aus, die eine eindeutige Unterscheidung der verschiedenen Neptuniumoxidationsstufen erlaubt. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 2.3 gezeigt. In Tab. 2.1 ist die Lage der charakteristischen Absorptionsbanden für Np^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ und NpO_2^{2+} zusammen mit den zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten aufgeführt. [52]

Tabelle 2.1.: Charakteristische Absorptionsbanden der Np-Aquoionen in den Oxidationsstufen +III bis +VI in $2 \text{ mol l}^{-1} \text{ HClO}_4$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. [52]

	Np^{3+}	Np^{4+}	NpO_2^+	NpO_2^{2+}		
Absorptionsmaximum λ_{max} [nm]	786	960	723	617	1223	
Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\lambda_{max}}$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	44	162	127	395	23	45

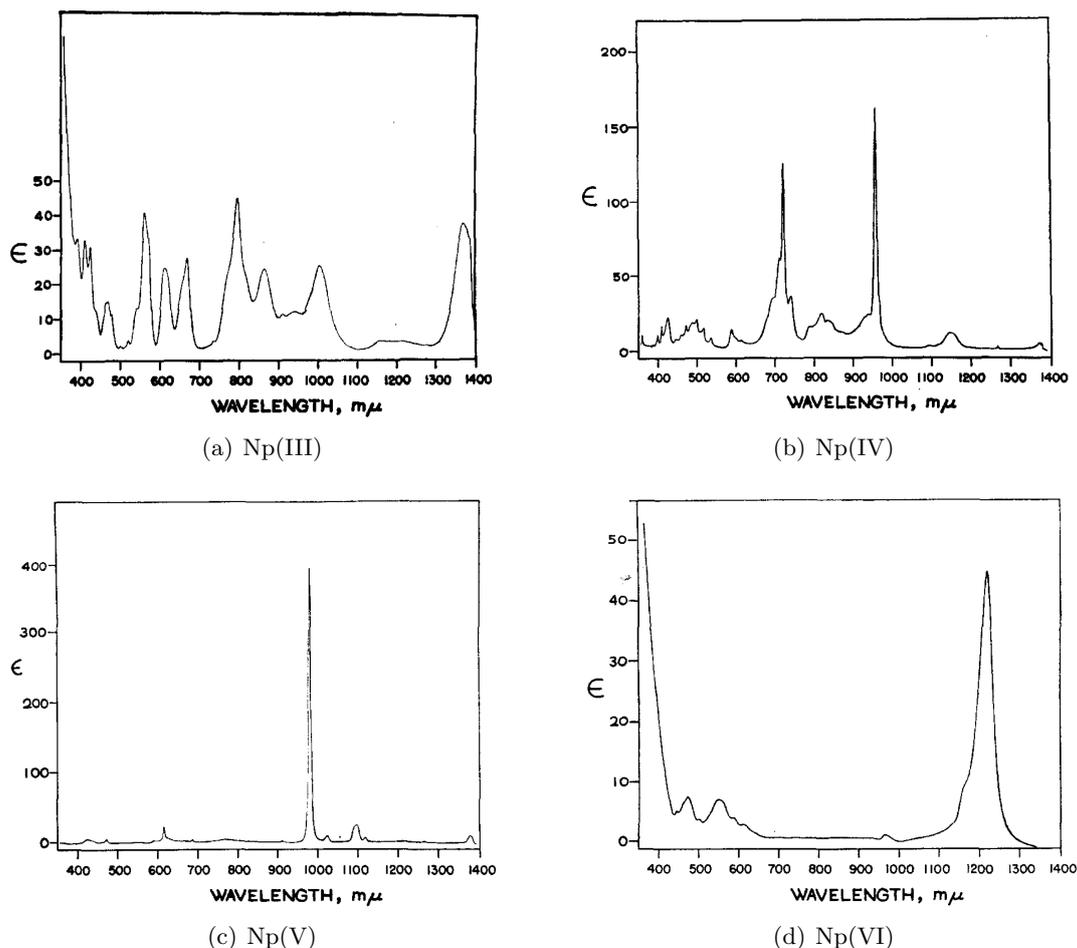


Abbildung 2.3.: Absorptionsspektren der Np-Aquoionen in den Oxidationsstufen +III bis +VI in $2 \text{ mol l}^{-1} \text{ HClO}_4$. Abbildung adaptiert nach [52] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

Das in dieser Arbeit verwendete NpO_2^+ -Kation zeichnet sich durch einen scharfen elektronischen Übergang bei 980 nm aus, der das Absorptionsspektrum dominiert. Auch das NpO_2^{2+} zeigt eine spezifische Absorptionsbande bei 1223 nm. Diese ist jedoch im Vergleich zu NpO_2^+ deutlich schwächer und besitzt eine größere Halbwertsbreite. Bei Np^{4+} hingegen werden zwei prominente Übergänge bei 723 und 960 nm beobachtet. [52] Eine detaillierte Beschreibung der elektronischen Zustände des NpO_2^+ -Ions ist in Kap. 2.4 gegeben.

2.2.3. Np(V) als Analogon für An(V)

Die Komplexierung von Actinidionen mit harten Pearsonbasen ist durch elektrostatische Wechselwirkungen geprägt. Die Abhängigkeit der Stabilitätskonstante $\log \beta$ vom Bindungsabstand d_{M-L} und der effektiven Ladung des Metallions z_M wurde bereits anhand von Gl. 2.1.1 eingeführt. Dieser Zusammenhang kann dazu verwendet werden Gleichgewichtskonstanten analoger Komplexe für verschiedene Actiniden in der gleichen Oxidationsstufe abzuschätzen. Dieses Vorgehen wird auch als *Prinzip der Oxidationsstufenanalogie* bezeichnet. [40, 53]

Lediglich für das Redoxverhalten gilt dies nicht. Die Abschätzung von $\log \beta$ -Werten wird vor allem dann angewandt, wenn Daten experimentell schwer oder gar nicht zugänglich sind oder aufgrund der verwendeten Methode möglicherweise mit großen Unsicherheiten behaftet sind.

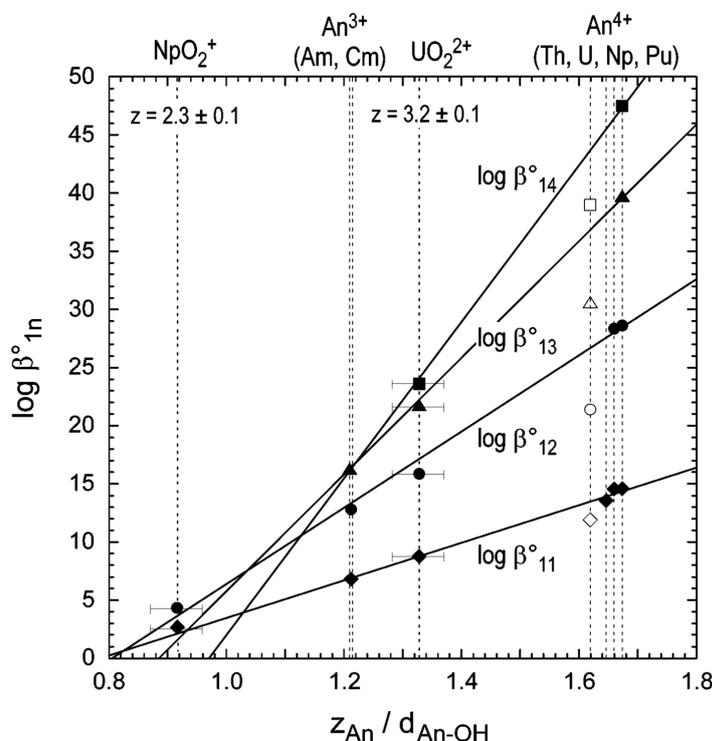


Abbildung 2.4.: Korrelation der Stabilitätskonstanten $\log \beta_{1n}^0$ der mononuklearen Hydrolysespezies von Th, U, Np, Pu, Am und Cm mit der elektrostatischen Wechselwirkung $\frac{z_M}{d_{M-L}}$ von Actinidion und OH^- . Abbildung adaptiert aus [53] mit Erlaubnis der *Walter de Gruyter Publishing Group*.

Abweichungen bei der Abschätzung von Stabilitätskonstanten treten dann auf, wenn die Metallionen trotz gleicher Oxidationsstufe unterschiedliche Ionenradien besitzen oder sich in der Elektronenkonfiguration unterscheiden. Dies ist vor allem für die An^{4+} - und AnO_2^{2+} -Ionen der Fall. [53] In der Serie der An^{4+} nimmt bei den Hydrolysekomplexen der Abstand der OH^- mit steigender Kernladungszahl sukzessive ab und somit steigt $\log \beta_{1n}$ in der Reihe $Th(IV) < U(IV) < Np(IV) < Pu(IV)$ an. [54] In Abb. 2.4 ist die Abhängigkeit der Hydrolysekonstanten für Am^{3+} , Cm^{3+} , An^{4+} ($An = Th, U, Np, Pu$) sowie NpO_2^+ und UO_2^{2+} als Funktion von $\frac{z_M}{d_{M-L}}$ dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit steigendem $\frac{z_M}{d_{M-L}}$ die Komplexstabilität sukzessive zunimmt, wobei die erwähnte Problematik bei der Oxidationsstufenanalogie für die An^{4+} deutlich erkennbar ist.

Für die dreiwertigen und fünfwertigen Actiniden liefert die Oxidationsstufenanalogie jedoch gute Ergebnisse. [53, 55–57] Treten allerdings ausgeprägte sterische Effekte auf, führt dies ebenfalls zu Abweichungen bei der Abschätzung von Stabilitätskonstanten.

Unter den pentavalenten Actiniden $An(V)$ ist das NpO_2^+ -Kation in wässriger Lösung die

thermodynamisch stabilste Spezies, denn sowohl U(V) als auch Pu(V) sind in wässriger Lösung labil gegenüber Redoxprozessen. Auch Am(V) ist schwer zugänglich. Daher dient das NpO_2^+ -Ion als redoxstabiles Analogon für die An(V) und ermöglicht so eine einfache Untersuchung des chemischen und thermodynamischen Verhaltens von Actinylionen AnO_2^+ auf Basis der Oxidationsstufenanalogie. Dabei zeichnet sich NpO_2^+ zusätzlich durch seine guten spektroskopischen Eigenschaften aus, wodurch Stabilitätskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit auf einfache Weise zugänglich sind.

2.3. Grundlagen der Thermodynamik

Um verlässliche Aussagen über das chemische Verhalten von Actiniden unter endlagerrelevanten Bedingungen treffen zu können bedarf es einer umfangreichen thermodynamischen Beschreibung aller relevanten (geo)chemischen Prozesse. Zu diesen gehören unter anderem die Komplexierung der Actiniden in wässriger Lösung, die neben dem Migrations- und Sorptionsverhalten an Festkörperoberflächen auch die Löslichkeit der Actiniden bestimmen.

2.3.1. Ionenstärkeeffekte

Das chemische Gleichgewicht einer allgemeinen Komplexierungsreaktion (Gl. 2.3.2)



lässt sich in realen Lösungen mit einer definierten Elektrolytzusammensetzung, einer gegebenen Temperatur T und einem bestimmten Druck p über die Konzentrationen c_i der Reaktanden ausdrücken. Dabei wird das Gleichgewicht anhand der konditionalen Stabilitätskonstante β' entsprechend dem Massenwirkungsgesetzes (MWG) berechnet (Gl. 2.3.3).

$$\beta'(T) = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m \cdot [L]^n} \quad (2.3.3)$$

Diese Stabilitätskonstante ist allerdings ausschließlich unter den physikalisch-chemischen Bedingungen gültig, unter welchen diese bestimmt wurde. Um Komplexbildungskonstanten verschiedener Systeme und Metallionen vergleichen zu können, ist es jedoch notwendig thermodynamische Stabilitätskonstanten $\beta^0(T)$ für einen definierten Referenzzustand zu bestimmen. Dieser wurde von der IUPAC für wässrige Lösungen einer gelösten Substanz m_B wie folgt definiert: $T = 298.15$ K, $p^0 = 0.1$ MPa, $\lim_{m_b \rightarrow 0} (m_b) = 0$ mol kg⁻¹ und $\gamma_i = 1$. [23]

Hierfür müssen die Stabilitätskonstanten allerdings auf Aktivitäten a_i der einzelnen Reaktanden im System und nicht ihren Konzentrationen basieren. [58] Die Aktivität einer chemischen Spezies berechnet sich aus dem Produkt ihrer Konzentration c_i und dem Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i(T)$ (Gl. 2.3.4). [59]

$$a_i(T) = c_i \cdot \gamma_i(T) \quad (2.3.4)$$

Der Aktivitätskoeffizient $\gamma_i(T)$ ist eine Funktion von I_m und T und damit keine experimentell messbare Größe. Mit Hilfe der Aktivitäten $a_i(T)$ lassen sich die allgemeingültigen thermodynamischen Stabilitätskonstanten $\beta^0(T)$ berechnen. Es gilt folgender Zusammenhang zwischen $\beta^0(T)$ und $\beta'(T)$:

$$\beta^0(T) = \frac{a_{M_m L_n}}{a_M^m \cdot a_L^n} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m \cdot [L]^n} \cdot \frac{\gamma_{M_m L_n}}{\gamma_M^m \cdot \gamma_L^n} = \beta'(T) \cdot \frac{\gamma_{M_m L_n}}{\gamma_M^m \cdot \gamma_L^n} \quad (2.3.5)$$

Zur Beschreibung der Ionenstärkeabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten gibt es in der Literatur verschiedene Modelle, welche unterschiedliche Gültigkeitsbereiche aufweisen. Einige dieser Ansätze beruhen auf den von Debye und Hückel getroffenen Beobachtungen und Annahmen, die in der gleichnamigen Debye-Hückel-Theorie erfasst und beschrieben sind. Diese berücksichtigt ausschließlich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionen mit langer Reichweite. Kurzreichweitige Wechselwirkungen sowie Wechselwirkungen zwischen geladenen und ungeladenen Spezies werden hingegen vernachlässigt. In der Debye-Hückel-Theorie werden Ionen als Punktladungen ohne Volumenausdehnung behandelt, und es wird angenommen, dass sich die Coulomb-Felder der Ionen gegenseitig nicht beeinflussen. Der Aktivitätskoeffizient berechnet sich nach Gl. 2.3.6. Diese Gleichung ist nur für verdünnte Lösungen ($I_m \leq 0.001$) gültig. [59]

$$\log \gamma_i(T) = -z_i^2 \cdot A(T) \sqrt{I_m} \quad \text{mit: } I_m = \frac{1}{2} \sum_i^n m_i z_i^2; \quad i \leq n \quad (2.3.6)$$

$A(T)$ ist der erste Debye-Hückel-Parameter. In der erweiterten Debye-Hückel-Theorie wird das Modell um die Größe der Ionen und ihrer Solvathülle erweitert, d.h. den solvatisierten Ionen wird ein ionenspezifischer, effektiver Durchmesser zugeordnet. [58, 59] Dies wird durch den sogenannten Debye-Hückel-Term $D(T)$ zum Ausdruck gebracht. Die erweiterte Debye-Hückel-Theorie ist für Ionenstärken bis $I_m \leq 0.1$ anwendbar. [59] Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i(T)$ erfolgt hierbei nach Gl. 2.3.7.

$$\log \gamma_i(T) = -z_i^2 \cdot D(T) = -z_i^2 \cdot \frac{A(T) \sqrt{I_m}}{1 + B(T) r_i \sqrt{I_m}} \quad (2.3.7)$$

$B(T)$ ist der zweite Debye-Hückel-Parameter und sowohl $A(T)$ und $B(T)$ sind temperatur- und druckabhängig. r_i ist ein empirischer Ionengrößeparameter für das solvatisierte Ion und beschreibt den geringsten Abstand der Annäherung der Ionen. Die Ionenstärke I_m berechnet sich aus der Ladung z_i der Ionen und deren molaler Konzentration m_i .

Die Berechnungen von Aktivitätskoeffizienten für noch höhere Ionenstärken bedarf der Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungen im System. Die *Specific Ion Interaction Theory* (SIT) baut auf der erweiterten Debye-Hückel-Theorie auf und berücksichtigt zusätzlich kurzreichweitige, nicht-elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionen mit entgegengesetzten Ladungsvorzeichen. [60–64] Diese werden über ebenfalls temperaturabhängige, empirische

Virialkoeffizienten, die sogenannten Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}(T)$, berücksichtigt, welche die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kationen j und Anionen k beschreiben. Diese gehen additiv in die erweiterte Debye-Hückel-Theorie ein. Somit berechnet sich der Aktivitätskoeffizient γ_i nach Gl. 2.3.8.

$$\log \gamma_i = -z_j^2 D(T) + \sum_k \varepsilon(j, k) m_k = -z_i^2 \cdot \frac{A(T) \sqrt{I_m}}{1 + B(T) r_i \sqrt{I_m}} + \sum_k \varepsilon(j, k) m_k \quad (2.3.8)$$

Für Ionenpaare mit gleichem Ladungsvorzeichen und für ungeladene Spezies ist $\varepsilon = 0$. [58] Die SIT kann bis zu einer Ionenstärke von $I_m = 4$ angewendet werden.

Für hohe Konzentrationen m_k an Hintergrundelektrolyt im Vergleich zu den an der Reaktion beteiligten Reaktanden vereinfacht sich der Summenterm in Gl. 2.3.8. Es werden dann lediglich Ioneninteraktionskoeffizienten zwischen Hintergrundelektrolyt und reaktiver Spezies berücksichtigt. Die Wechselwirkungen der reaktiven Spezies untereinander sind dann vernachlässigbar. Unter diesen Bedingungen wird die Ionenstärke I_m ausschließlich über die molale Konzentration m_k des Hintergrundelektrolyten bestimmt. [58]

Durch einsetzen von Gl. 2.3.8 in Gl. 2.3.5 ergibt sich nach der SIT folgender Zusammenhang zwischen $\log \beta_i^0(T)$ und $\log \beta_i'(T)$:

$$\log \beta_i'(T) - \Delta z^2 D(T) = \log \beta_i^0(T) - \Delta \varepsilon \cdot I_m \quad (2.3.9)$$

$$\Delta z^2 = z_{M_m L_n}^2 - m \cdot z_M^2 - n \cdot z_L^2 \quad (2.3.10)$$

$$\Delta \varepsilon = \sum \varepsilon_{Produkte} - \sum \varepsilon_{Edukte} \quad (2.3.11)$$

Sind für ein System konditionale Gleichgewichtskonstanten $\log \beta_i'(T)$ bei verschiedenen Ionenstärken bekannt, lassen sich über lineare SIT-Regression nach Gl. 2.3.9 die $\log \beta_i^0(T)$ -Werte für $I_m = 0$ und die $\varepsilon_{j,k}(T)$ -Werte berechnen. [58]

Die Debye-Hückel-Parameter $A(T)$ und $B(T)$ sind zudem abhängig von der Temperatur. [58] Dadurch sind die berechneten Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i(T)$ ebenfalls temperaturabhängig. Bei thermodynamischen Untersuchungen von chemischen Reaktionen über 25 °C muss diese Abhängigkeit berücksichtigt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Parameter $A(T)$ und $B(T)$ ist in der NEA-TDB ausführlich für den Temperaturbereich zwischen 0 und 300 °C beschrieben. [58] Für die Berechnungen der Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$, die in der NEA-TDB aufgeführt sind, wurde allerdings ein temperaturunabhängiges $Br_i = 1.5 \text{ kg}^{\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}}$ verwendet. Für Temperaturen unterhalb 100 °C ist der hierdurch hervorge-rufene Fehler kleiner $0.01 \text{ kg}^{\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}}$ und somit vernachlässigbar. [58] Auch in dieser Arbeit wird $Br_i = 1.5 \text{ kg}^{\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}}$ als temperaturunabhängig angenommen. Dies erlaubt eine direkte Anwendung der in der NEA-TDB aufgeführten Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$ im Temperaturbereich bis 100 °C und ermöglicht eine Vergleichbarkeit der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Koeffizienten mit der NEA-TDB. Bei der Berechnung von $D(T)$ wird in dieser Arbeit folglich nur die Temperaturabhängigkeit von $A(T)$ berücksichtigt. [58]

Bei der Anwendung der SIT ist neben $A(T)$ und $B(T)$ auch $\varepsilon_{j,k}(T)$ von der Temperatur abhängig. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass bis 200 °C die Temperaturabhängigkeit von $\varepsilon_{j,k}(T)$ geringer als $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p < 0.005 \text{ kg (mol}\cdot\text{K)}^{-1}$ ist. Für Temperaturen bis 90 °C kann die Temperaturabhängigkeit von $\varepsilon_{j,k}(T)$ daher in der Regel vernachlässigt werden. [58]

2.3.2. Temperatureffekte

Die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion wird durch die Van't Hoff-Gleichung (Gl. 2.3.12) beschrieben.

$$\Delta_R G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \beta^0 \quad (2.3.12)$$

$R = 8.3145 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist die universale Gaskonstante, T ist die absolute Temperatur in [K] und $\Delta_R G^0$ ist die freie Reaktionsenthalpie des Systems nach Gibbs-Helmholtz (Gl. 2.3.13). [59]

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.3.13)$$

Durch einsetzen von Gl. 2.3.13 in Gl. 2.3.12 und differenzieren der entstandenen Gleichung nach $\frac{\partial \ln \beta^0(T)}{\partial T}$ bei konstantem Druck p wird die Van't Hoffsche-Reaktionsisobare erhalten (Gl. 2.3.14)

$$\left(\frac{\partial \ln \beta^0(T)}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_R H^0}{R \cdot T^2} \quad (2.3.14)$$

Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Stabilitätskonstante $\ln \beta^0(T)$ von der Temperatur T . Die Temperaturabhängigkeit von $\ln \beta^0(T)$ wird dabei lediglich durch die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ ausgedrückt.

Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ von reversibel verlaufenden Reaktionen lässt sich über die Temperaturabhängigkeit von $\ln \beta^0(T)$ bestimmen. Hierzu wird Gl. 2.3.14 in ihrer allgemeinen Form integriert und liefert Gl. 2.3.16. [58, 65] Für kleine Temperaturänderungen wird dabei angenommen, dass $\Delta_R H^0$ temperaturunabhängig ist und somit $\Delta_R H^0 = \text{konst.}$ gilt.

$$\int_{T_0}^T d \ln \beta^0(T) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta_R H^0}{R \cdot T^2} dT \quad (2.3.15)$$

$$\ln \beta^0(T) = \ln \beta^0(T_0) + \frac{\Delta_R H^0(T_0)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (2.3.16)$$

$T_0 = 298.15 \text{ K}$ und entspricht der Temperatur im IUPAC Standardzustand. Aus der Integration der Van't Hoffschen-Reaktionsisobaren geht hervor, dass $\ln \beta^0(T)$ linear proportional zu T^{-1} ist. Ist folglich eine lineare Korrelation der experimentell bestimmten $\ln \beta^0(T)$ mit T^{-1} gegeben, lässt sich durch lineare Regression nach Gl. 2.3.17 aus der Steigung m der Geraden $\Delta_R H^0$ berechnen. Die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^0$ berechnet sich aus dem

y-Achsenabschnitt C .

$$\begin{aligned}\ln \beta^0(T) &= m \cdot \frac{1}{T} + C \\ \Delta_R H^0 &= -R \cdot m \\ \Delta_R S^0 &= R \cdot C\end{aligned}\tag{2.3.17}$$

Dieser Ansatz ist in der Regel nur für einen begrenzten Temperaturbereich gültig.

Weicht die Auftragung von $\ln \beta^0(T)$ gegen T^{-1} von der Linearität ab, so ist $\Delta_R H^0$ temperaturabhängig und die einfache Form der integrierten Van't-Hoff-Gleichung kann nicht angewendet werden. In diesem Fall muss die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_R H^0$ nach Gl. 2.3.18 durch die Wärmekapazität $\Delta_R C_p^0$ berücksichtigt werden. [58, 65]

$$\Delta_R H^0(T) = \Delta_R H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_R C_p^0 dT\tag{2.3.18}$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.3.18 in die Van't Hoffsche-Reaktionsisobare und anschließende Integration wird für die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstante $\ln \beta^0(T)$ folgender Zusammenhang erhalten:

$$\begin{aligned}\ln \beta^0(T) &= \ln \beta^0(T_0) + \frac{\Delta_R H^0(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \\ &\quad - \frac{1}{R \cdot T} \int_{T_0}^T \Delta_R C_p^0(T) dT + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{\Delta_R C_p^0(T)}{T} dT\end{aligned}\tag{2.3.19}$$

Daraus folgt für die integrierte Van't Hoffsche-Reaktionsisobare unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von $\Delta_R H^0(T)$ die in Gl. 2.3.20 dargestellte Temperaturabhängigkeit von $\ln \beta^0(T)$:

$$\begin{aligned}\ln \beta^0(T) &= \ln \beta^0(T_0) + \frac{\Delta_R H^0(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \\ &\quad + \frac{\Delta_R C_p^0(T_0)}{R} \left[\frac{T_0}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right]\end{aligned}\tag{2.3.20}$$

In diesem Fall wird die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^0(T)$ nach Gl. 2.3.12 und Gl. 2.3.13 berechnet. [65] Es gilt somit:

$$\Delta_R S^0(T) = \frac{\Delta_R H^0(T)}{T} + R \cdot \ln \beta^0(T)\tag{2.3.21}$$

2.3.3. Umrechnung von Molaritäten in Molalitäten

Die Anwendung von molalen Einheiten [$\text{mol} (\text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O})^{-1}$] zur thermodynamischen Beschreibung chemischer Prozesse hat den Vorteil, dass Änderungen der extensiven Größen (z.B.: Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$, Reaktionsentropie $\Delta_R S$, Gibbs-Energie $\Delta_R G$) durch temperaturbedingte Änderungen des Volumens oder der Dichte der Probenlösung ausgeschlossen wer-

den. Die Umrechnung erfolgt gemäß Gleichung (2.3.22). [58]

$$m_B = \frac{1000 \cdot c_B}{1000 \cdot \rho - c_B \cdot M} \quad (2.3.22)$$

m_B entspricht der Molalität in $[\text{mol} \cdot (\text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O})^{-1}]$, c_B der Molarität in $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$, ρ entspricht der Dichte des Lösungsmittels $[\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$ und M ist die molare Masse der gelösten Substanz B. Der Zusammenhang zwischen molarer und molaler Stabilitätskonstante wird durch Gl. 2.3.23 beschrieben:

$$\lg K_m = \lg K_c + \sum \nu_B \cdot \lg(p) \quad (2.3.23)$$

mit $p = \frac{m_B}{c_B}$ und ν_B als stöchiometrischer Vorfaktor der Reaktion, wobei Edukte per Definition negatives Vorzeichen haben. Werte für p sind in der Literatur für $T = 25 \text{ °C}$ und verschiedene Elektrolytlösungen tabelliert. [58]

2.4. Grundlagen der elektronischen Absorption

2.4.1. Klassische Beschreibung der Absorption

Elektromagnetische Strahlung, wie beispielsweise Licht, wird beim Durchgang durch Materie geschwächt oder vollständig absorbiert. [66] Bei der Absorption von Licht durch Atome oder Moleküle werden dabei, abhängig von der Wellenlänge des Lichts, elektronische Übergänge oder Molekülschwingungen angeregt. Die Schwächung der Strahlungsintensität I innerhalb einer kleinen Schichtdicke dx lässt sich durch Gl. 2.4.24 ausdrücken.

$$dI = -\alpha \cdot I dx \quad (2.4.24)$$

wobei α der atom- bzw. molekülspezifische Absorptionskoeffizient ist. Durch Integration ergibt sich das Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (2.4.25)$$

Für gelöste Substanzen ist die Absorption proportional zu ihrer Konzentration c in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ mit $\alpha = \varepsilon \cdot c$. ε ist der molare Extinktionskoeffizient des gelösten Stoffes. Das Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz gilt explizit nur für monochromatisches Licht, weshalb α und ε stoffspezifisch sind und nur für eine definierte Wellenlänge gelten. Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung erstreckt sich allerdings über einen Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$, weshalb die Gesamtintensität einer Absorptionsbande über den integralen Absorptionskoeffizienten A ausgedrückt wird. [67]

$$A = \int \varepsilon(\lambda) d\lambda \quad (2.4.26)$$

2.4.2. Auswahlregeln elektronischer Übergänge

Die Absorption von Licht durch Materie wird in einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 10^1 - 10^3$ nm wesentlich durch die Anregung von Valenzelektronen bestimmt. Quantenmechanisch lässt sich dieser Vorgang als Dipolübergang zwischen zwei elektronischen Niveaus, die über die Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 definiert sind, beschreiben. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs berechnet sich durch das Übergangsdipolmoment μ_{21} nach Gl. 2.4.27. [67]

$$\mu_{21} = \int \Psi_2 \hat{\mu} \Psi_1 d\tau \quad (2.4.27)$$

$\hat{\mu}$ ist der Übergangsdipolmomentoperator. Damit nach obiger Beziehung eine Anregung eines Elektrons in einem Molekül stattfinden kann, muss dieses einem sich zeitlich ändernden Dipol ausgesetzt sein. Licht als elektromagnetische Welle entspricht einem solchen schwingenden Dipol. Ist das Dipolmoment $\mu_{21} \neq 0$, so ist der elektronische Übergang zwischen Ψ_1 nach Ψ_2 erlaubt und im Absorptionsspektrum sichtbar. Je größer dabei μ_{21} ist, desto intensiver ist der Übergang. Ist $\mu_{21} = 0$, so ist der elektronische Übergang dipolverboten. [67]

Ein wesentlicher Faktor, der die Intensität der Übergänge beeinflusst, ist die Parität des Anfangs- und Endzustandes. Damit $\mu_{21} \neq 0$ ist, müssen die beteiligten Übergänge unterschiedliche Parität besitzen (Laport-Regel). Das heißt, Übergänge zwischen Wellenfunktionen gleicher Symmetrie ($g \rightarrow g$, $u \rightarrow u$) sind Laport-verboten. Aus der quantenmechanischen Beschreibung elektronischer Dipolübergänge für polynukleare Moleküle ergeben sich daher folgende Auswahlregeln für die Drehimpulsquantenzahl l und die magnetische Quantenzahl m_l : Für elektronische Dipolübergänge gilt $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta m_l = 0, \pm 1$, wobei bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung $\Delta S = 0$ gilt. Für einen elektronischen Quadrupolübergang gilt $\Delta l = 0, \pm 1, \pm 2$ und Δm_l beträgt ebenfalls $0, \pm 1$. Zudem sind auch magnetische Dipolübergänge möglich. Die Auswahlregeln für diese Übergänge sind $\Delta m_l = 0, \pm 1$ und $\Delta l = 0$. Da Licht ein elektromagnetischer Dipol ist, können sowohl elektronische als auch magnetische Dipolübergänge angeregt werden. [67]

2.4.3. Elektronische Übergänge von f-Elementen

Bei der Interpretation elektronischer Übergänge in optischen Spektren von f-Elementen ist es notwendig, die elektronische Struktur und den Einfluss eines äußeren Ligandenfeldes auf diese zu kennen. Bei den Actiniden finden die zur Spektroskopie verwendeten elektronischen Übergänge im Wesentlichen innerhalb der 5f-Schale statt. [68] Im freien Metallion, ohne äußere Störung der elektronischen Niveaus, sind diese Übergänge Laport-verboten. Jedoch gilt die Laport-Regel explizit nur für inversionssymmetrische Moleküle und Metallkomplexe. Durch ein nicht inversionssymmetrisches Ligandenfeld, hervorgerufen durch koordinierende Liganden oder Lösungsmittelmoleküle, und durch Kopplung elektronischer und vibronischer Zustände (Jahn-Teller-Verzerrung) wird dieses Verbot gelockert. [69, 70] Daraus resultieren schwache, allerdings sehr schmale Absorptionsbanden bei der elektronischen Anregung dieser

f-f-Übergänge.

Die elektronische Struktur von Lanthaniden lässt sich näherungsweise mit der Russel-Saunders-Kopplung (LS-Kopplung) beschreiben. [69] Diese gilt grundsätzlich nur für leichte Elemente, bei denen elektrostatische Wechselwirkungen der Elektronen untereinander größer als die Spin-Bahn-Wechselwirkung sind. Die Spin-Bahn-Kopplung kann daher als eine Störung der Coulomb-Wechselwirkung betrachtet werden. Bei der LS-Kopplung koppeln die Elektronenspins \vec{s}_i zu einem Gesamtelektronenspin $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ und die Bahndrehimpulse der Elektronen \vec{l}_i zu einem Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$. [70] Anschließend koppeln diese zu dem Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Für ein Atom in einem kugelsymmetrischen Magnetfeld ergeben sich somit $(2J + 1) \cdot (2L + 1)$ -fach entartete elektronische Niveaus, welche durch die Spin-Bahn-Kopplung in $^{2S+1}L_J$ -Mikrozustände aufspalten können.

In einem äußeren Ligandenfeld erfolgt die Aufspaltung der Mikrozustände gemäß gruppentheoretischer Betrachtung der Symmetrie der Orbitale und des Ligandenfeldes in $2J + 1$ -Energieniveaus. Spin-Bahn-Kopplung und Kopplung vibronischer Zustände kann zu weiteren Aufspaltungen führen (Jahn-Teller-Kopplung). Bei ungerader Elektronenkonfiguration (ungerades J) bleiben die aufgespaltenen Terme zweifach entartet. Diese zweifache Entartung der Terme wird als *Kramers-Duplet* bezeichnet. [71, 72]

Überwiegt die Spin-Bahn-Wechselwirkung gegenüber der Coulomb-Wechselwirkung kann das Russel-Saunders-Kopplungsschema nicht angewendet werden und Spin und Bahndrehimpuls der Elektronen können nicht mehr getrennt betrachtet werden. In diesem Fall muss das j-j-Kopplungsschema angewendet werden. Hierbei koppeln zunächst die Elektronenspins \vec{s}_i und die Bahndrehimpulse \vec{l}_i zu den Drehimpulsen $\vec{j}_i = \vec{s}_i + \vec{l}_i$ der einzelnen Elektronen und werden anschließend zu dem Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$ aufaddiert.

Bei Actinidionen ist die Spin-Bahn-Kopplung und die Coulomb-Wechselwirkung vergleichbar, weshalb ein intermediäres Kopplungsschema angewendet wird. Hierbei erfolgt die Beschreibung der elektronischen Terme durch Linearkombination von Russel-Saunders-Kopplungstermen.

2.4.4. Elektronische Übergänge des NpO_2^+ -Ions

Die Elektronenkonfiguration des NpO_2^+ -Ions ist $[\text{Rn}]5f^2$. Der elektronische Grundzustand ist somit ein 3H_4 -Term und kann durch ein äußeres Ligandenfeld maximal 9-fach aufspalten. In Abb. 2.5 ist das Absorptionsspektrum des NpO_2^+ -Aquoions in wässriger Lösung dargestellt. Das Spektrum zeichnet sich durch eine charakteristische, intensive Bande bei $\tilde{\nu} \approx 10200 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \approx 980 \text{ nm}$, $\varepsilon_{\lambda_{max}} \approx 395 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Bande E) aus. Insgesamt lassen sich im Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} = 6000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$ 14 elektronische Übergänge beobachten, wobei die Extinktionskoeffizienten der übrigen Banden $\varepsilon_{\lambda_{max}} < 35 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sind.

Das unsolvatisierte NpO_2^+ besitzt $D_{\infty h}$ -Symmetrie, weshalb alle elektronischen Übergänge nach der Laport-Regel verboten sind. Durch die solvatisierenden H_2O -Moleküle im NpO_2^+ -Aquoion wird die Symmetrie auf D_{5h} erniedrigt und das Laport-Verbot zusätzlich durch vi-

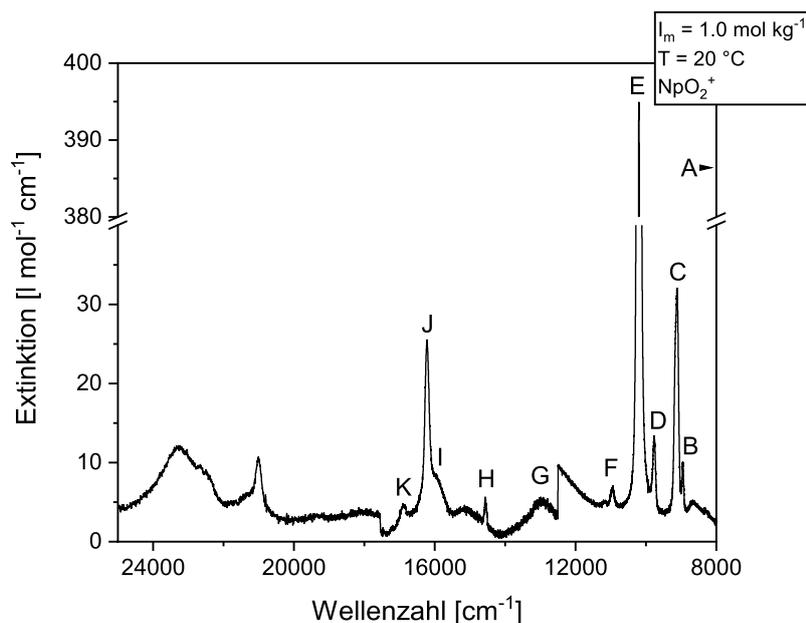


Abbildung 2.5.: Absorptionsspektrum von NpO_2^+ in wässriger Lösung bei $I_m(NaClO_4) = 1.0 \text{ mol (kg}\cdot\text{H}_2\text{O)}^{-1}$, $pH_c = 3.6$ und $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

bronische Kopplung gelockert. Dennoch handelt es sich bei allen Übergängen um elektrisch dipolverbotene g - g -Übergänge innerhalb der $5f$ -Schale, weshalb nur schwache Absorptionsbanden zu beobachten sind (vgl. Abb. 2.5, Banden A - K). Für absorptionsspektroskopische Untersuchungen von NpO_2^+ eignet sich daher lediglich die Bande bei $\tilde{\nu} \approx 10200 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \approx 980 \text{ nm}$) wegen ihrer vergleichsweise hohen Intensität.

Eine eindeutige Zuordnung von Termsymbolen für die einzelnen elektronischen Übergänge im Spektrum des NpO_2^+ -Ions ist aufgrund der vielen Elektronenkonfigurationen schwierig. Durch quantenchemische Rechnungen in $D_{\infty h}$ -Symmetrie konnten allerdings den einzelnen Übergängen im Absorptionsspektrum verschiedene mögliche Elektronenkonfigurationen zugeordnet werden, woraus sich mögliche Terme der elektronisch angeregten Zustände bestimmen ließen. [73–77] Aus den Rechnungen folgt für die Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} \approx 10200 \text{ cm}^{-1}$ nach dem LS-Kopplungsschema ein möglicher Term für den angeregten Zustand von 3H_6 [77] bzw. nach dem Λ -S-Kopplungsschema ein ${}^3\Pi_{2g}$ -Term. [73, 76]

Durch Austausch der Wassermoleküle gegen stärker koordinierende Liganden wird die Symmetrie des Ligandenfeldes weiter erniedrigt und die Aufspaltung der Zustände nimmt zu. Der ${}^3\Pi_{2g}$ -Term des angeregten Zustandes wird dabei stärker von der Symmetrie beeinflusst als der 3H_4 -Grundterm. Durch das stärkere Ligandenfeld wird zudem der Energieunterschied zwischen dem 3H_4 - und ${}^3\Pi_{2g}$ -Term verringert. Dies resultiert in einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande, die mit zunehmender Ligandenfeldstärke größer wird. Die Intensität des Übergangs hängt dabei im Wesentlichen von der Symmetrie der gebildeten Komplexe und somit von μ_{21} zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ab. [78–80]

2.5. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

2.5.1. Das Prinzip der Röntgenabsorption

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: x-ray absorption spectroscopy, XAS) werden Photonen im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 0.01 - 100 \text{ \AA}$ verwendet um kernnahe Elektronen (engl.: core levels) von Atomen (dem Absorber) anzuregen. [81–83] Dadurch befindet sich der Absorber in einem angeregten Zustand mit einem fehlenden Elektron in einer inneren Schale (engl.: core hole). Das emittierte Elektron wird dabei als Photoelektron bezeichnet. Dieses Elektron besitzt eine kinetische Energie E_{kin} , die sich aus der Differenz der Energie des Röntgenphotons $E_{Photon} = h\nu$ und der Bindungsenergie E_i des Elektrons berechnet: $E_{kin} = h\nu - E_i$. Die Absorptionswahrscheinlichkeit, dass ein Röntgenphoton vom Absor-

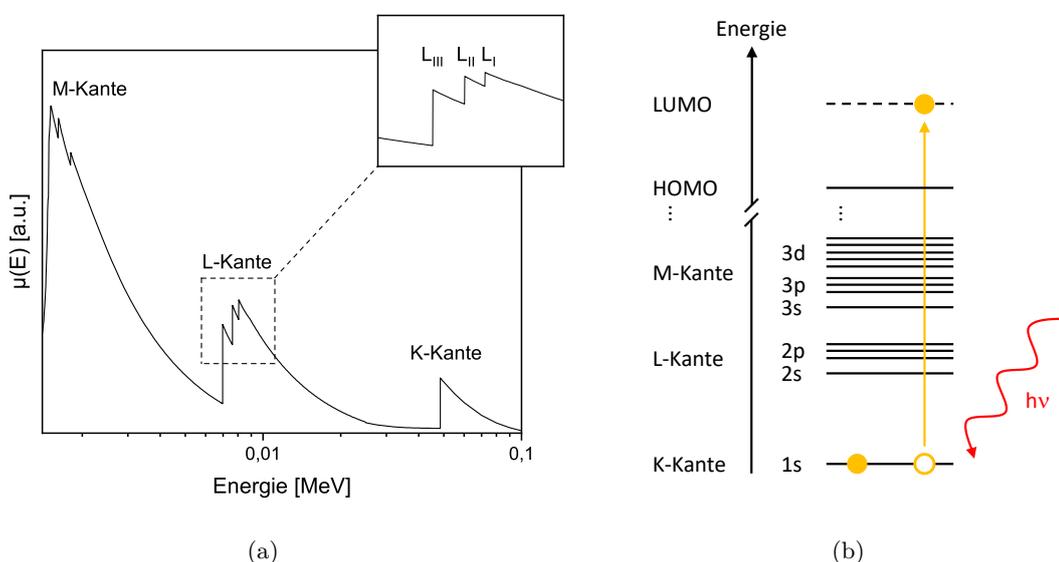


Abbildung 2.6.: (a) Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Röntgenabsorptionskoeffizienten μ als Funktion der Photonenenergie; (b) Anregung eines Photoelektrons der K-Kante in das LUMO.

ber absorbiert und ein Photoelektron emittiert wird, wird analog der optischen Spektroskopie durch den Röntgenabsorptionskoeffizienten μ ausgedrückt. Dabei folgt die Röntgenabsorption ebenfalls dem Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz (Gl. 2.4.25). Der Absorptionskoeffizient μ nimmt für $h\nu \approx E_i$ sprunghaft zu. Diese Stufen werden als Absorptionskanten bezeichnet. Nach der Kante fällt μ mit steigender Energie wieder ab. Abhängig davon, aus welcher Schale das Elektron angeregt wird, spricht man von der K-, L-, M-Kante usw. In Abb. 2.6 ist eine schematische Darstellung eines Röntgenabsorptionsspektrums (a) sowie die Anregung eines Elektrons aus der K-Schale in das niedrigste unbesetzte elektronische Niveau (b) gezeigt, welches nach den Auswahlregeln zugelassen ist. In Molekülen handelt es sich hierbei um die Anregung in das LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

2.5.2. XANES und EXAFS

Mit der XAS-Spektroskopie können in Lösungen oder amorphen Materialien, welche für die Einkristalldiffraktometrie ungeeignet sind, *in situ* strukturelle Informationen über die chemische Umgebung eines Zentralatoms erhalten werden. [81–83] Ein XAS-Spektrum setzt sich dabei aus zwei Teilen zusammen, dem XANES-Bereich (engl.: x-ray absorption near edge structure, XANES) und dem EXAFS-Bereich (engl.: extended x-ray absorption fine structure, EXAFS). Als XANES-Bereich wird der Bereich von ± 50 eV vor und hinter der Absorptionskante bezeichnet. In diesem Energiebereich wird das Photoelektron aus einem kernnahen gebundenen Zustand in das tiefstliegende, von den Auswahlregeln zugelassene, unbesetzte elektronische Niveau (LUMO bei Molekülen) angeregt. Die Form und Energie der Kante hängt wesentlich von der Oxidationsstufe des Absorbers und der Geometrie der umgebenden Nachbaratome (z.B.: Komplexgeometrie) ab. Der Energiebereich > 50 eV hinter der Kante wird als EXAFS-Bereich bezeichnet. Die dort auftretende oszillatorische Feinstruktur enthält Informationen über die Art und Anzahl benachbarter Atome sowie deren Bindungsabstände zum Absorber. Da in dieser Arbeit ausschließlich der EXAFS-Bereich der XAS-Spektren betrachtet wird, beschränken sich die weiteren Erklärungen auf diesen Bereich.

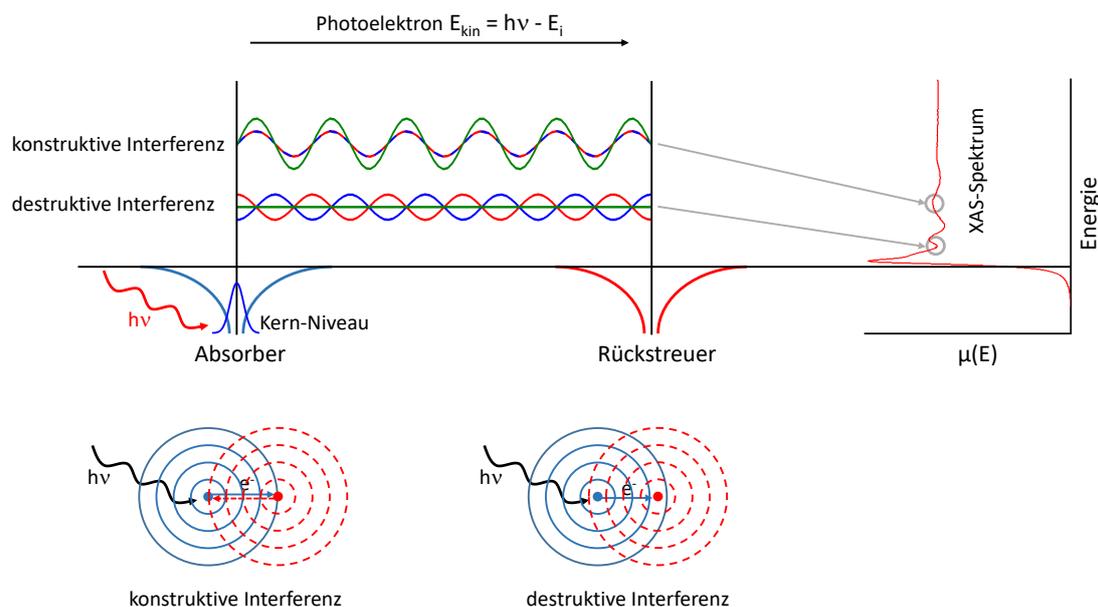


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung des Zustandekommens der oszillatorischen Feinstruktur im EXAFS-Bereich durch die Streuung an Nachbaratomen des Absorbers und die Interferenz der Photoelektronenwellen. Abbildung adaptiert nach [84].

Das emittierte Photoelektron kann nach dem Welle-Teilchen-Dualismus als Photoelektronenwelle beschrieben werden. Diese Welle wird an den benachbarten Atomen des Absorbers gestreut. Die Nachbaratome werden daher auch als Rückstreuer bezeichnet. Die

rückgestreute Photoelektronenwelle interferiert mit der ursprünglichen Welle. Dabei tritt sowohl destruktive als auch konstruktive Interferenz auf, die zu einer Abschwächung oder Verstärkung der Photoelektronenwelle führt. Das Interferenzverhalten hängt dabei vom Abstand r_{AB} zwischen Absorber und Rückstreuer und von der Wellenlänge des Photoelektrons ab. Im EXAFS-Bereich äußert sich eine destruktive Interferenz in einer Dämpfung, eine konstruktive Interferenz in einer Verstärkung der Oszillation. In Abb. 2.7 ist schematisch die Streuung an Nachbaratomen des Absorbers und die Interferenz der Photoelektronenwellen gezeigt, die für die Feinstruktur im EXAFS-Bereich verantwortlich ist. [84]

Die Modulation $\chi(E)$ des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ durch das Interferenzmuster lässt sich nach Gl. 2.5.28 beschreiben. [83]

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.5.28)$$

Dabei ist $\mu(E)$ die Absorption in Anwesenheit von Rückstreuern und $\mu_0(E)$ die Absorption des freien Absorbers ohne benachbarte, rückstreuende Atome. Da $\mu_0(E)$ experimentell nicht zugänglich ist, wird $\mu_0(E)$ numerisch durch eine Spline-Funktion angenähert. $\mu_0(E)$ wird daher auch als Untergrundfunktion bezeichnet. [83]

Um Strukturparameter der chemischen Umgebung des Absorbers aus der Modulation $\chi(E)$ des Röntgenabsorptionskoeffizienten bestimmen zu können, wird die Funktion $\chi(E)$ in eine Funktion $\chi(k)$, abhängig vom Betrag des Wellenvektors k , konvertiert. Die Wellenlänge λ_e des Photoelektrons berechnet sich nach *Louis de Broglie* über folgenden Zusammenhang: [83]

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e(h\nu - E_i)}} \quad (2.5.29)$$

h ist das Plancksche-Wirkungsquantum, m_e die Ruhemasse des Elektrons, ν die Frequenz des absorbierten Lichts und E_i die Ionisierungsenergie des Photoelektrons. Der Wellenvektor k ist definiert als: $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Daraus folgt nach Einsetzen in Gl. 2.5.29:

$$k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e(h\nu - E_i)} \quad (2.5.30)$$

Die neue Funktion $\chi(k)$ wird zusätzlich mit k^n ($n = 1, 2, 3$) gewichtet, um die mit steigendem k abnehmende EXAFS-Oszillation auszugleichen. [83]

Die theoretische EXAFS-Funktion beschreibt den Zusammenhang zwischen $\chi(k)$ und den Strukturparametern (Gl. 2.5.31). Dabei werden ausschließlich Einfachstreuereprozesse berücksichtigt. [83] Das Interferenzmuster der Photoelektronenwelle, welches der Modulation $\chi(k)$ des Absorptionskoeffizienten entspricht, wird als Summe von Sinusfunktionen dargestellt, die aus der Rückstreuung an Atomen verschiedener Koordinationsschalen entsteht. Die Frequenz der Oszillatoren hängen dabei im Wesentlichen vom Abstand r_j zwischen Zentralatom und Rückstreuer ab, welcher im Nenner der EXAFS-Funktion enthalten ist. Die theoretische EXAFS-Gleichung (Gl. 2.5.31) erlaubt es Strukturinformationen aus den experimentellen

$\chi(k)$ abzuleiten. [81, 82, 85]

$$\chi_{theo}(k) = \frac{1}{k} \cdot \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{r_j^2} \cdot F_j(k) \cdot S_{0,j}(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot e^{\frac{-2(r_j - \Delta)}{\lambda_j(k)}} \cdot \sin\left(2kr_j + \Phi_{ij}^l(k)\right) \quad (2.5.31)$$

$F_j(k)$: Rückstreumplitude

$S_{0,j}(k)$: Reduktionsfaktor

$e^{-2\sigma_j^2 k^2}$: thermische und statische Dämpfung

$e^{\frac{-2(r_j - \Delta)}{\lambda_j(k)}}$: inelastische Streuung

$\sin\left(2kr_j + \Phi_{ij}^l(k)\right)$: totale Phase

N_j : Anzahl an rückstreuenden Atomen eines Typs in der Schale j

r_j : Abstand der Rückstreuer in der Schale j zum Absorberatom

σ_j^2 : Debye-Waller Faktor

$\lambda_j(k)$: Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons in der Probe

$\Phi_{ij}^l(k)$: Phasenverschiebung des Elektrons

Aus Gl. 2.5.31 geht zudem hervor, dass die Amplitude der EXAFS-Oszillation linear proportional zur Koordinationszahl N_j des jeweiligen Rückstreuers vom Typ j ist. $F_j(k)$ beschreibt die elementspezifische Rückstreumplitude der Nachbaratome j . Dies ermöglicht die chemische Bestimmung der Nachbaratome. Der Reduktionsfaktor $S_{0,j}(k)$ berücksichtigt Mehrfachanregungen des Absorberatoms und gleicht damit Verluste in $F_j(k)$ aus. Dies tritt auf, wenn E_{kin} des Photoelektrons deutlich größer ist als die Bindungsenergie der Valenzelektronen. Für $S_{0,j}(k)$ wird üblicherweise ein Wert zwischen 0.7 - 0.9 gewählt. [83] Die thermische Bewegung und statische Unordnung der Rückstreuer werden durch den Term $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ beschrieben und sorgen für eine Dämpfung der Amplitude. Der Debye-Waller Faktor σ_j beschreibt die mittlere quadratische Abweichung vom Gleichgewichtsabstand r_j der Rückstreuer zum Zentralatom. Dabei wird in der Debye-Waller Näherung die thermische Bewegung der Atome als harmonische Oszillation angenähert und die statische Unordnung mit einer Gaußverteilung beschrieben. Durch Messungen bei tiefen Temperaturen lässt sich die thermische Bewegung minimieren, wodurch σ_j sinkt und die Amplitude der EXAFS-Oszillation zunimmt. Die mit $e^{-2(r_j - \Delta)/\lambda_j(k)}$ beschriebene inelastische Streuung führt ebenfalls zu einer Schwächung der Amplitude. [82] $\lambda_j(k)$ stellt die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons dar und Δ ist der Kernlochradius. Die totale Phase $\sin\left(2kr_j + \Phi_{ij}^l(k)\right)$ hängt von der doppelten Strecke $2kr_j$ zwischen Zentralatom und Nachbaratom und von der Phasenverschiebung $\Phi_{ij}^l(k)$ ab, welche die Photoelektronenwelle beim Durchlauf der Potentiale des Absorbers i und Rückstreuers j erfährt. [83]

Fourier-Transformation von $\chi(k)$ in den Ortsraum liefert eine pseudoradiale Verteilungs-

funktion $F(r)$, deren Maxima mit den radialen Koordinationsschalen des Absorbers korrelieren. Allerdings sind die Abstände $R_j = r_j - \alpha_j$ der Schalen zum Zentralatom aufgrund der Gesamtphasenverschiebung um α_j zu kleineren Abständen verschoben. Daher kann $F(r)$ keine quantitativen Strukturinformationen liefern. Die Abweichung und Phasenverschiebung kann durch Rücktransformation eines einzelnen Maximums von $F(r)$ in den k -Raum korrigiert werden, und daraus ergibt sich die Möglichkeit strukturelle und chemische Informationen (Abstand, Anzahl, Debye-Waller-Faktor, Art des Rückstreuers) der rückstreuenden Koordinationsschalen zu bestimmen.

Bindungsabstände lassen sich durch Auswertung des EXAFS-Bereichs sehr präzise bestimmen, wohingegen die Koordinationszahlen und Debye-Waller-Faktoren Fehler von ca. 20 % aufweisen. [83, 86, 87] Die Unterscheidung von Elementen mit ähnlichen Ordnungszahlen ist ebenfalls schwierig, da die Rückstreuamplituden nahezu identisch sind.

2.5.3. Synchrotronstrahlung

Für EXAFS-Untersuchungen wird im Allgemeinen hochenergetische Röntgenstrahlung aus Elektronenspeicherringen (Synchrotroneinrichtungen) verwendet. [83] Die Synchrotronstrahlung zeichnet sich durch ihre hohe Brillanz, einen sehr hohen Photonenfluss und einen breiten, kontinuierlichen Spektralbereich ($\lambda = 10^{-1} - 10^{-11}$ m) aus. Der Aufbau eines XAS-Experiments an einer Synchrotronstrahlenquelle ist schematisch in Abb. 2.8 skizziert. Die vom Synchrotron erzeugte polychromatische Röntgenstrahlung wird mit einem Doppelkristallmonochromator (DCM) spektral zerlegt, sodass lediglich Licht einer Wellenlänge auf die Probe trifft. Der monochromatische Strahl durchläuft, bevor er auf die Probe trifft, eine Ionisationskammer um den eingehenden Photonenfluss I_0 zu bestimmen. Danach trifft der Strahl auf die Probe, und in einer zweiten Ionisationskammer wird das transmittierte Licht I_1 gemessen. Zusätzlich wird eine Referenzprobe für die Energiekalibrierung verwendet und ihre Transmission in I_3 detektiert. Das XAS-Spektrum der Probe kann sowohl in Transmission I_1 als auch anhand der Fluoreszenz I_f 90° zum einfallenden Röntgenstrahl gemessen werden. Der Fluoreszenzmodus bietet sich für stark verdünnte, flüssige Proben oder für Festkörperproben an, bei denen die Transmission gering ist. Als Detektoren für die Fluoreszenzmessungen dienen Halbleiter- oder Szintillationsdetektoren.

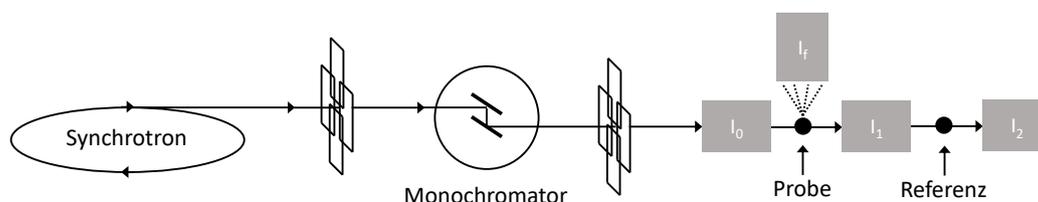


Abbildung 2.8.: Aufbau eines XAS-Experiments an einer Synchrotronstrahlenquelle.

Die in dieser Arbeit durchgeführten EXAFS-Messungen wurden im Fluoreszenzmodus

an der INE-Beamline des *Karlsruhe Research Accelerator* (KARA) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und an der Rossendorf-Beamline (ROBL) des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf (HZDR) an der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) durchgeführt. Die INE-Beamline ist mit einem 4-Element SDD Vortex EX-60 (SII Nano Technology) Fluoreszenzdetektor ausgestattet, die Rossendorf-Beamline besitzt einen 13-Element Ge-Detektor (Canberra). [88, 89]

3. Experimentelle Durchführung

3.1. Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien weisen eine Reinheit von 99.0 % oder höher auf und sind in Tab. A.1 zusammengefasst. Für alle wässrigen Lösungen wird demineralisiertes Wasser aus einer *Milli-Q[®] Academic* Wasseraufbereitungsanlage (Leitungswiderstand 18.3 $M\Omega \cdot cm$, Millipore) verwendet.

Zur Präparation der neptuniumhaltigen Lösungen wird eine isotonenreine ^{237}Np -Stamm-
lösung, bereitgestellt vom Institut für Nukleare Entsorgung (INE) am Karlsruher Institut für
Technologie (KIT), verwendet. Die Lösung besteht zu mehr als 99.0 % aus NpO_2^+ . Die Oxi-
dationsstufe wurde mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie überprüft. Das aus dem α -Zerfall
des ^{237}Np entstehende ^{233}Pa wird vor den Untersuchungen nicht abgetrennt. Dabei liegt
ein säkulares Gleichgewicht zwischen dem Mutter- und Tochternuklid vor. Die Anwesenheit
von ^{233}Pa in den Proben hat jedoch aufgrund der niedrigen Konzentrationen keinen Ein-
fluss auf die Ergebnisse dieser Arbeit. Die Konzentration der NpO_2^+ -Stamm-
lösung beträgt $59.86 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ ($pH_c = 2.5$) und wird bei Bedarf auf $5.99 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ ($pH_c = 3.5$)
verdünnt.

3.2. UV/Vis/NIR Absorptionsspektroskopie

3.2.1. Absorptionsspektroskopie bis 85 °C

Spektrophotometrische Titrations zur Bestimmung der Speziation von NpO_2^+ in wässriger
Lösung werden an einem Varian Cary 5G UV/Vis/NIR Spektrophotometer durchgeführt.
Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Komplexbildungsreaktionen wird das Ab-
sorptionsspektrometer mit temperierbaren Probenhaltern aus Kupfer ausgestattet. Hiermit
lässt sich ein Temperaturbereich von 20 bis 85 °C abdecken. Die Probenhalter werden über
ein Lauda Eco E100 Wasserbadthermostat (Temperaturgenauigkeit: $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) temperiert.
Die Temperatur des Setups wird am Thermostat und in den Probenhaltern mit einem Queck-
silberpräzisionsthermometer (Amrell GmbH & Co. KG, DIN 12775; Temperaturgenauigkeit:
 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) kalibriert. Vor der Messung werden die Küvetten in einem externen Mehrfachpro-
benhalter aus Kupfer, platziert auf einer elektrischen Heizplatte (VWR Collection VMS-C4
Advanced mit IKA (JANKE & KUNKEL) PT 1000 Temperatursensor; Temperaturgenau-
igkeit: $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$), bei der jeweiligen Temperatur 15 min equilibriert um thermodynamisches

Gleichgewicht in den Probenlösungen sicherzustellen. Die Spektren werden in einem Wellenlängenbereich zwischen 950 - 1050 nm mit einem Datenintervall von 0.1 nm und einer Scanrate von 60 nm s⁻¹ (Akkumulationszeit pro Datenpunkt: 0.1 s) aufgenommen. Die Spaltbreite des Monochromators beträgt bei allen Messungen 0.7 nm. Für alle experimentellen Bedingungen (Temperatur, Ionenstärke, Ligandkonzentration) werden zudem separate Basislinienkorrekturen durchgeführt. Die Messungen erfolgen in Quarzglasküvetten der Firma Hellma Analytics mit einer optischen Weglänge von 10 ± 0.1 mm.

Die initiale NpO_2^+ -Konzentration in den Proben beträgt je nach dem zu untersuchenden System (1.0 - 7.1)·10⁻⁴ mol kg⁻¹. Diese wird durch Verdünnung einer 5.99·10⁻³ mol kg⁻¹- NpO_2^+ -Stammlösung eingestellt.

Für die Untersuchungen der Komplexierungsreaktionen von NpO_2^+ in Abhängigkeit der Ligandkonzentration wird die Ionenstärke der Lösungen durch Einwaage von festem $NaClO_4 \cdot H_2O$ bzw. $NaCl$ auf einen konstanten Wert eingestellt. Die totale Protonenkonzentration der NpO_2^+ -Proben und der Titrationslösungen wird mit einer standardisierten 0.01 bzw. 0.1 mol kg⁻¹ $HClO_4$ -Lösung auf einen konstanten Wert eingestellt. Die Ligandkonzentration in den NpO_2^+ -Proben wird anschließend durch schrittweise Zugabe der Ligandlösungen erhöht.

Die Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierungsreaktionen wird bei konstanter Ligandkonzentration untersucht. Diese wird durch Einwaage der Ligandsalze in den Küvetten eingestellt. Die initiale Ionenstärke in den Küvetten wird durch Einwaage von $NaClO_4 \cdot H_2O$ bzw. $NaCl$, die Protonenkonzentration durch Titration mit einer standardisierten 0.01 bzw. 0.1 mol kg⁻¹ $HClO_4$ -Lösung eingestellt. Die Ionenstärke wird durch Zugabe einer 14 mol kg⁻¹ $NaClO_4$ -Lösung bzw. durch Einwaage von festem $NaCl$ in den Küvetten variiert.

Bei allen durchgeführten Messungen muss aufgrund der verwendeten Küvetten und des Probenhalters im Spektrometer ein Probenvolumen von mindestens 1500 µl verwendet werden. Eine detaillierte Übersicht über die Zusammensetzung der Proben und der Titrationslösungen ist in Anhang A.1 gegeben.

Alle angegebenen Fehler zu den bestimmten $\log \beta_i(T)$ -, $\Delta_R H_m^-$, $\Delta_R S_m^-$ und $\varepsilon_{j,k}$ -Werten entsprechen einem Konfidenzintervall von $1 - \alpha = 0.95$ ($\pm 1.96 \cdot \sigma$) und wurden mit dem Programm OriginPro 2018b OriginLab Corporation aus den Fehlern der Regressionsanalysen berechnet.

3.2.2. Absorptionsspektroskopie bis 200 °C

Die spektroskopischen Untersuchungen im Temperaturbereich bis 200 °C werden an einem Agilent Cary 6000i Spektrophotometer mit einer am KIT-INE entwickelten Hochtemperaturzelle in einem Temperaturintervall von 25 bis 200 °C durchgeführt. Eine genaue Beschreibung des experimentellen Aufbaus ist in Kap. 7.1 gegeben. Die zu messende Probe wird bei jeder Temperatur für 30 min equilibriert um thermodynamisches Gleichgewicht zu gewährleisten. Die Spektren werden in einem Wellenlängenbereich von 960 - 1020 nm mit einem Datenintervall von 0.05 nm sowie einer Scanrate von 30 nm s⁻¹ (Akkumulationszeit pro Datenpunkt:

0.1 s) aufgenommen. Insgesamt werden fünf Spektren akkumuliert um das Signal-Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio* SNR) zu verbessern. Die Spaltbreite des Monochromators beträgt bei allen Messungen 0.7 nm. Für alle experimentellen Bedingungen (Temperatur, Ionenstärke, Ligandkonzentration) werden zudem separate Basislinien aufgenommen.

Die initiale NpO_2^+ -Konzentration bei den Hochtemperaturuntersuchungen beträgt $(2.5 - 3.7) \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$. Die NpO_2^+ -Komplexierung als Funktion der Ligandkonzentration wird durch schrittweise Titration mit einer definierten Ligandlösung als Funktion der Temperatur untersucht. Eine detaillierte Übersicht über die Zusammensetzung der Proben ist in Anhang A.1 gegeben.

3.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie wird an der INE-Beamline des *Karlsruhe Research Accelerator* (KARA) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und an der Rossendorf-Beamline (ROBL) des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf (HZDR) an der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) durchgeführt. Alle EXAFS-Spektren werden an der $Np-L_{III}$ -Kante (17.608 keV) als Fluoreszenzspektren in einem Winkel von 90° zum einfallenden Röntgenstrahl aufgenommen (Fluoreszenzdetektoren: 4-Element SDD Vortex EX-60 SII Nano Technology (INE-Beamline); 13-Element Ge-Detektor Canberra (ROBL)). Eine ausführliche Beschreibung der technischen Ausstattung der beiden Beamlines ist in der Literatur gegeben. [88–92] Zur Energiekalibrierung wird parallel eine Yttrium-Metallfolie (K -Kante: 17.038 keV) im Transmissionsmodus gemessen.

Die Ligandkonzentration und Ionenstärke in den Proben wird durch Einwaage und Lösen der entsprechenden Salze ($NaClO_4$ als Hintergrundelektrolyt sowie das Ligandsalz) in Wasser eingestellt. An der INE-Beamline wird eine NpO_2^+ -Konzentration von $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ verwendet, an der ROBL-Beamline von $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$. Die EXAFS-Messungen werden für die untersuchten Systeme als Funktion des pH_c -Wertes durchgeführt. Der pH_c -Wert in den Proben wird mit einer verdünnten $HClO_4$ bzw. $NaOH$ eingestellt und mit einer pH -Kombinationselektrode (VWR, pHASE) und einem Orion2Star pH -Tischmessgerät (ThermoFischer Scientific) gemessen. Eine Auflistung der Proben ist in Anhang A.1 gegeben.

Die Auswertung der k^2 - und k^3 -gewichteten EXAFS-Spektren erfolgt mit dem Programm EXAFSPAK. [93] Bei der Auswertung der EXAFS-Spektren wird die Anzahl an axialen Sauerstoffatomen auf zwei fixiert, da der Anteil an NpO_2^+ in den Proben über 99 % beträgt. Die Energiekalibrierung sowie die „Pre-Edge“- und „Post-Edge“-Anpassung der Spektren erfolgt mit Athena V0.8.056. Die Streupfade für die Datenauswertung werden mit Artemis V.0.8.012 und FEFF8.40 berechnet. Beide Programme sind in dem Programmpaket Iffeffit V.1.2.11 enthalten. [94–98] Zur Berechnung der Streupfade werden Kristallstrukturen der Uranyl-Oxalat-, -Malonat-, -Succinat- und -Acetat-Komplexe verwendet, und das U-Atom durch Np ersetzt. [99–102]

3.4. Infrarotspektroskopie

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen werden im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am Institut für Ressourcenökologie des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf (HZ-DR) durchgeführt. Die *in-situ*-ATR-FT-Infrarotspektren von NpO_2^+ in wässriger Lösung werden an einem Bruker Vertex 80/v Vakuumspektrometer aufgenommen. Dieses Gerät ist mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor (MCT) ausgestattet. Als ATR-Einheit (attenuated total reflection ATR, „abgeschwächte Totalreflektion“) wird eine DURA SamplIR II Einheit (Smiths Inc.) mit einem horizontalen Diamantkristall ($d = 4 \text{ mm}$) verwendet. Der Kristall besitzt neun interne Reflektionen an der äußeren Fläche sowie einem Eintrittswinkel des Infrarotstrahls von 45° . Die Messungen werden über 256 Spektren akkumuliert und diese mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Um *in-situ*-Infrarotspektren in wässriger Lösung messen zu können, wird die ATR-Einheit mit einer Durchflusszelle ausgestattet. Das Probenvolumen über dem Kristall beträgt $200 \mu\text{l}$. Eine schematische Darstellung des ATR-FT-IR-Aufbaus ist in Abb. 3.1 gezeigt.

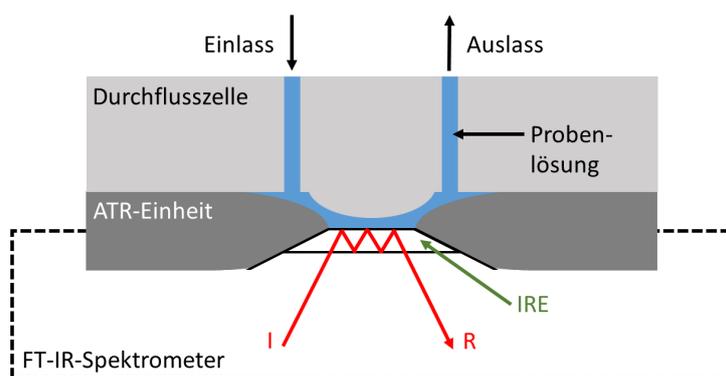


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau des ATR-FT-IR-Aufbaus. I ist der einfallende Infrarotstrahl (incident beam), R ist der reflektierte Strahl (reflected beam), IRE ist das interne Reflektionselement (internal reflection element). [103]

Um adäquate Schwingungsspektren der Blindproben und der NpO_2^+ -Proben aufnehmen zu können, müssen die zu untersuchenden Lösungen mit der ATR-Einheit und der Durchflusszelle im thermischen Gleichgewicht stehen.

Alle Spektren werden als Differenzspektren von jeweils zwei unterschiedlichen Probenlösungen aufgenommen um Änderungen der Schwingungsmoden des Liganden oder des NpO_2^+ -Ions durch Komplexierung eindeutig identifizieren zu können. Hierzu werden jeweils drei Lösungen unter gleichen chemischen Bedingungen (pH_c -Wert, Temperatur, $[NaCl]_{total}$ (Hintergrundelektrolyt)) präpariert. In der ersten Lösung, der Blindlösung, ist kein NpO_2^+ und kein Ligand vorhanden. Die zweite Lösung enthält den zu untersuchenden Liganden in definierter Konzentration. In der dritten Lösung sind NpO_2^+ und der Ligand enthalten. Mit Hilfe dieser drei Probenlösungen lässt sich das Vibrationsspektrum des Liganden in Ab- und

Anwesenheit von NpO_2^+ in wässriger Lösung aufnehmen. Durch die Differenz von jeweils zwei Spektren werden zudem identische Beiträge im Spektrum, wie beispielsweise durch die Schwingungsmoden von H_2O bzw. D_2O , oder Artefakte des ATR-Kristalls eliminiert. Um die Schwingungsmoden des NpO_2^+ -Ions aufnehmen zu können, werden alle Messungen in D_2O (Sigma Aldrich, 99.9 Atom% D, gelagert unter N_2) durchgeführt. Durch den Isotopeneffekt wird die breite Absorptionsbande des H_2O zwischen $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ im D_2O zu kleineren Wellenzahlen verschoben, wodurch die schwache $\tilde{\nu}_3(\text{Np}=\text{O})$ -Streckschwingung des freien NpO_2^+ (820 cm^{-1}) beobachtet werden kann. [103, 104]

Für die Untersuchungen wird eine $[NpO_2^+]_{total}$ von $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ verwendet. Diese wurde durch Verdünnung einer $5.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ NpO_2^+ -Lösung in D_2O eingestellt. Die NpO_2^+ -Stammlösung für diese Experimente wird vom Institut für Ressourcenökologie des HZDRs zur Verfügung gestellt. Als Hintergrundelektrolyt wird eine 0.70 mol kg^{-1} - $NaCl$ -Lösung verwendet. $NaClO_4$ kann aufgrund der Schwingungsmoden des Perchlorats für Infrarotmessungen nicht als Hintergrundelektrolyt eingesetzt werden. Die Ligandkonzentration in den Proben beträgt $[L]_{total} = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ und wird durch Einwaage der entsprechenden Natriumsalze eingestellt. Die Komplexierungsreaktionen werden in allen Fällen als Funktion des pD_c -Wertes untersucht. Dieser wird mittels einer 0.2 und 2.0 mol kg^{-1} DCl und 0.2 mol kg^{-1} $NaOD$ eingestellt. Hierzu werden eine 35% DCl in D_2O (Sigma Aldrich, ≥ 99 Atom% D) bzw. eine 40% $NaOD$ in D_2O (Alfa Aesar, 99.5 Atom% D) entsprechend verdünnt. Die pD_c -Messungen werden mit einer kombinierten pH -Elektrode (VWR, pHASE), kalibriert in H_2O , und einem Orion2Star pH -Tischmessgerät (ThermoFischer Scientific) durchgeführt. Die pD_c -Werte werden aus den gemessenen pH_c -Werten wie folgt berechnet: $pD_c = pH_c + 0.4$. [105] Eine Auflistung über die Zusammensetzung der Proben für die Infrarotspektroskopie ist im Anhang A.1 gegeben.

3.5. Flüssigszintillationsmessung

Die Konzentration an gelöstem Neptunium in den Proben der Vis/NIR- und EXAFS-Spektroskopie wird mittels Flüssigszintillationsmessung (Liquid Scintillation Counting, LSC) bestimmt. [28, 106] Bei der Flüssigszintillationsmessung wird die durch radioaktiven Zerfall entstehende ionisierende Strahlung mittels photoaktiven organischen Molekülen (z.B.: Naphthalinderivate) in Lichtimpulse umgewandelt und diese photokathodisch detektiert. Der Photoimpuls ist dabei proportional zur Energie des radioaktiven Zerfalls.

Für die LSC-Messungen werden Aliquote zwischen $5 - 50 \mu\text{l}$ der zu untersuchenden Lösungen mit 10 ml LSC-Cocktail (Ultima Gold XR, Perkin-Elmer) vermischt. Die LSC-Messungen werden an einem Quantulus 1220 LKB WallacOy (Perkin Elmer) durchgeführt. Die Messzeit beträgt 45 min . Die Untergrundzählrate wird durch Messung inaktiver Blindproben gleicher Probenzusammensetzung bestimmt und von den Bruttozählraten der aktiven Proben abgezogen.

Das in dieser Arbeit verwendete Neptuniumisotop ^{237}Np ($t_{1/2} = 2.144 \cdot 10^6$ a) liegt im säkularem Gleichgewicht mit dem Tochternuklid Protactinium ^{233}Pa ($t_{1/2} = 27.0$ d) vor. Aus diesem Grund werden bei der LSC neben dem α -Zerfall des ^{237}Np (4.79 MeV) auch die β^- -Zerfälle des ^{233}Pa (154 (32 %), 254 (56 %), 578 keV (12 %)) detektiert. [107–109] Die Effizienz beider Zählraten liegt bei dem verwendeten LSC-Cocktail bei nahezu 100 %. α -Strahler (Energie > 4 MeV) werden im Bereich von 200 bis 700 keV detektiert, in dem auch mittel- und hochenergetische β -Strahler auftreten. Dadurch kommt es zu einer Überlagerung des ^{237}Np - α -Signals mit der 578 keV-Linie des β^- -Zerfalls von ^{233}Pa . Zur Bestimmung der Np-Konzentration in der Probenlösung müssen daher die α - und β -Signale diskriminiert werden (α - β -Diskriminierung). Das verwendete Quantulus 1220 LKB WallacOy (Perkin Elmer) ist in der Lage aufgrund der unterschiedlichen Impulsabklingzeiten der α - und β -Impulse diese Diskriminierung automatisch durchzuführen. Für die Berechnung der ^{237}Np -Konzentration in einem definierten Probenvolumen gilt nach α - β -Diskriminierung folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} [^{237}\text{Np}] &= \frac{A_{LSC}}{A_0(^{237}\text{Np}) \cdot V} \\ &= \frac{A_{LSC}}{N_A \cdot \ln(2) \cdot t_{1/2}(^{237}\text{Np}) \cdot V} \end{aligned} \quad (3.5.1)$$

wobei A_{LSC} der Aktivität des α -Signals abzüglich des Nulleffekts in [Bq] und V dem verwendeten Probenvolumen entspricht. A_0 ist die spezifische molare Aktivität, N_A die Avogadrozahl und $t_{1/2}$ die Halbwertszeit des ^{237}Np -Isotops.

3.6. Quantenmechanische Methoden

Die quantenchemische Betrachtung des fünfwertigen Neptuniums bringt einige Schwierigkeiten mit sich. Aufgrund der f^2 -Konfiguration besitzt das NpO_2^+ einen entarteten elektronischen Grundzustand. Der Multireferenzcharakter des Grundzustandes erlaubt im Allgemeinen keine Anwendung von Einzelreferenzmethoden, da diese die elektronische Struktur nicht korrekt beschreiben. Für eine quantenmechanisch korrekte Beschreibung von NpO_2^+ -Komplexen müssten daher rechenaufwändige Multireferenzmethoden angewendet werden. Aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Komplexen, die in dieser Arbeit zu berechnen sind, und der Systemgröße ($N > 100$ Atome) ist eine Anwendung dieser Methoden zur Strukturoptimierung nicht möglich.

Die Strukturoptimierungen der Komplexe erfolgt daher in der Gasphase auf DFT-Niveau unter Verwendung des BH-LYP-Funktional und der def-TZVP-Basis. [110–116] Eine größere Basis kann aufgrund des deutlich höheren Rechenaufwandes nicht verwendet werden. Die Berechnung der Grundzustandsenergien E_g erfolgt nach der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (RI-MP2) ebenfalls unter Verwendung der def-TZVP-Basis. [117–119] Das Metallion wird in allen Rechnungen durch ein sogenanntes *Small Core Pseudopotential* (Np, ECP60MWB) und dem entsprechenden Basissatz beschrieben. [120] Lösungsmiteleinflüsse

werden mit dem *Conductor-like Screening Model* (kurz: COSMO) angenähert. [121–123]. Alle quantenchemischen Berechnungen werden mit Hilfe des TURBOMOLE 7.0 Programmpakets durchgeführt. [124] Eine theoretische Annäherung der Gibbs-Enthalpie $\Delta G = \Delta E_g + \Delta E_{vib} + \Delta E_{COSMO}$ wird unter Berücksichtigung von thermodynamischen Korrekturen ($E_{vib} = E_{zp} + H^0 - TS$, mit E_{zp} als Nullpunktsenergie aus den Frequenzrechnungen) und der Solvatationsenergie E_{COSMO} aus der Gasphasenenergie E_g erhalten.

4. Komplexierung von NpO_2^+ mit organischen Liganden

4.1. Monocarboxylat-Liganden

Als potentielle Wirtsgesteine für ein tiefengeologisches Endlager hochradioaktiver Abfälle werden unter anderem Tongesteine in Betracht gezogen. Die Porenwässer solcher Formationen enthalten unter anderem kleine organische Moleküle (Low Molecular Weight Organic Compounds, LMWOC) wie Formiat und Acetat welche als Komplexbildner fungieren und das Migrationsverhalten der Radionuklide bei einem Wassereinbruch verändern können. [17–20] Daher ist eine Untersuchung der Komplexierung von NpO_2^+ mit den Monocarboxylaten Formiat (Form^-) und Acetat (Ac^-) von Interesse. Im Folgenden sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

Die Komplexierungsuntersuchungen werden als Funktion der Ligandkonzentration bei konstanter Ionenstärke ($I_m = 4.0$) durchgeführt um die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe zu bestimmen. Die Ionenstärkeabhängigkeit der Reaktionen wird bei konstanter $[\text{L}^-]_{total}$ unter Variation der NaClO_4 - und NaCl -Konzentration untersucht. Dies liefert den Zugang zu den binären Ionenwechselwirkungsparametern sowie den thermodynamischen Stabilitätskonstanten bei einer Ionenstärke von $I_m = 0$. Alle Messungen werden in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C durchgeführt. Aus der Temperaturabhängigkeit lassen sich die Reaktionsenthalpie und -entropie der Komplexierungsreaktionen bestimmen.

4.1.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Form^- und Ac^-

In Abb. 4.1 sind die Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ bei 20 und 85 °C und einer Ionenstärke von $I_m = 4.0$ als Funktion der totalen Formiatkonzentration $[\text{Form}^-]_{total}$ dargestellt. Bei 20 °C zeigt das NpO_2^+ -Aquoion eine Absorptionsbande bei 979.6 ± 0.1 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten ε_{max} von 394 ± 5 l mol⁻¹ cm⁻¹. Das Spektrum ist um 0.6 nm hypsochrom zu dem Literaturwert ($\lambda_{max}^{20\text{ °C}} = 980.2$ nm, $I_m = 0.5$) verschoben, wobei der molare Extinktionskoeffizient identisch ist. [52, 125, 126] In Studien von Neck *et al.* zur Komplexierung von NpO_2^+ mit Chlorid wurde mit steigender NaClO_4 -Konzentration eine analoge Blauverschiebung der Bande des NpO_2^+ -Aquoions beobachtet. [126] Es wurde angenommen, dass diese Verschiebung durch Solvatationseffekte in der ersten und zweiten Hydrathülle des NpO_2^+ -Ions hervorgerufen wird. Eine detaillierte Diskussion dieses Effekts

erfolgt in Kap. 5.

Mit steigender Ligandkonzentration verschiebt sich die Absorptionsbande des Metallions sukzessiv bathochrom, wobei zwei isosbestische Punkte bei 981.5 ± 0.2 und 984.6 ± 0.2 nm auftreten. Die Rotverschiebung des Spektrums geht einher mit einer Verbreiterung der Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum FWHM) von 7.4 auf 11.6 nm und einer Abnahme von ε_{max} auf 315 ± 7 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$. Die beiden isosbestischen Punkte lassen darauf schließen, dass mit steigender Ligandkonzentration zwei unterschiedliche $NpO_2(Form)_n^{1-n}$ -Komplexe gebildet werden, die mit dem solvatisierten Metallion im Gleichgewicht stehen.

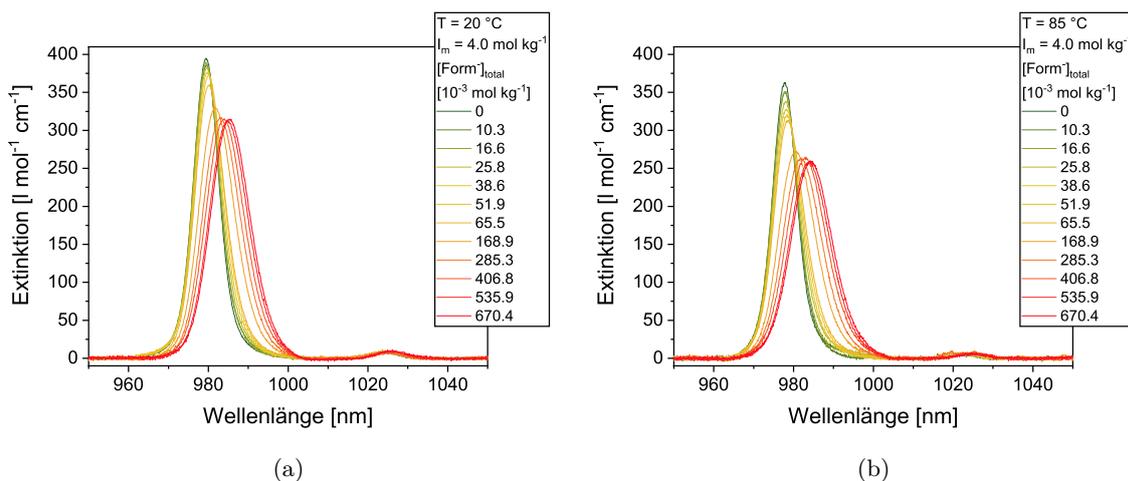


Abbildung 4.1.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[Form^-]_{total}$ für 20 (a) und 85 °C (b) bei $I_m = 4.0$.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 85 °C ist eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions um 1.8 nm zu verzeichnen. Die Halbwertsbreite bleibt unverändert, wobei ε_{max} auf 359 ± 7 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ abnimmt. Dieser Temperatureffekt wurde bereits in Arbeiten von Yang *et al.* und Zhang *et al.* beobachtet und mit der thermischen Expansion der Komplexgeometrie erklärt. [127,128] Auch dieser Effekt wird detailliert in Kap. 5 beschrieben. Bei erhöhter Temperatur ist die mit steigender Ligandkonzentration eintretende bathochrome Verschiebung der Spektren ausgeprägter. Die Halbwertsbreite nimmt dabei von 7.2 auf 12.0 nm zu. Des Weiteren wird ein isosbestischer Punkt bei 979.7 ± 0.2 nm beobachtet. Dieser ist ebenfalls um 1.8 nm hypsochrom verschoben verglichen mit dem ersten isosbestischen Punkt bei 20 °C.

Die durch die Erhöhung der Temperatur resultierenden stärkeren Rotverschiebungen der Absorptionsspektren deuten darauf hin, dass die NpO_2^+ -Formiatkomplexe bei 85 °C zu größeren Anteilen gebildet werden.

In Abb. 4.2 sind die Vis/NIR-Absorptionsspektren der NpO_2^+ -Komplexierung mit Acetat bei 20 und 85 °C bei $I_m = 4.0$ dargestellt. Die gezeigten Spektren sind unter den gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen wie die des Formiatsystems. Mit steigender Acetatkonzentration tritt auch hier eine sukzessive bathochrome Verschiebung der Spektren auf

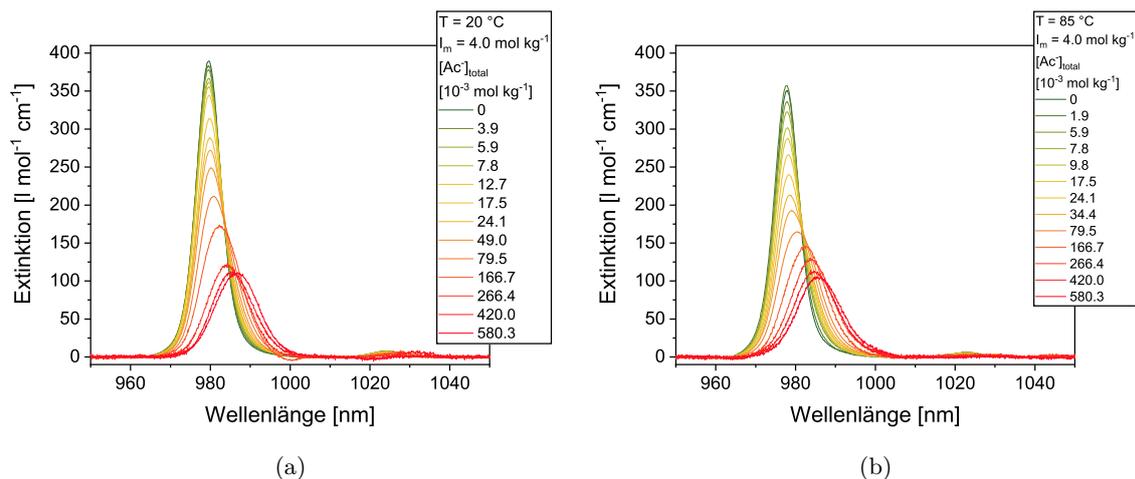


Abbildung 4.2.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[Ac^-]_{total}$ bei 20 (a) und 85 °C (b) sowie $I_m = 4.0$. Abbildung adaptiert nach [129] mit der Erlaubnis der *Royal Society of Chemistry*.

und die Halbwertsbreite nimmt von 7.3 auf 12.3 nm zu. Die Rotverschiebung geht hier jedoch mit einer starken Abnahme der molaren Extinktion von 390 ± 5 auf 109 ± 3 l mol⁻¹ cm⁻¹ einher. Die Abnahme ist deutlich ausgeprägter im Vergleich zur Komplexbildung von NpO_2^+ mit Formiat und lässt darauf schließen, dass die Absorptionsspektren der NpO_2^+ -Acetatkomplexe niedrigere Extinktionskoeffizienten besitzen als die Spektren der analogen Formiatkomplexe. Mit steigender Acetatkonzentration treten zwei isosbestische Punkte bei 983.7 ± 0.2 und 986.0 ± 0.2 nm auf. Dies deutet auch in diesem Fall darauf hin, dass zwei NpO_2^+ -Acetatkomplexe gebildet werden. [129]

Bei Erhöhung der Temperatur auf 85 °C wird ebenfalls eine temperaturinduzierte hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions um 1.7 nm beobachtet. [129] Die Halbwertsbreite bleibt dabei konstant, jedoch nimmt ϵ_{max} auch hier auf 358 ± 6 l mol⁻¹ cm⁻¹ ab. Die durch die Komplexbildung hervorgerufene bathochrome Verschiebung ist stärker im Vergleich zu 20 °C, und die Zunahme der Halbwertsbreite mit steigender Ligandkonzentration von 7.3 auf 12.8 nm ist ausgeprägter. Auch hier ist lediglich ein isosbestischer Punkt zu beobachten, der um 1.6 nm auf 981.6 ± 0.2 nm hypsochrom verschoben ist. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass mit steigender Temperatur höhere Anteile der NpO_2^+ -Acetatkomplexe gebildet werden.

4.1.2. Entfaltung der Spektren und Speziesverteilung

Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Monocarboxylatkomplexe

Für eine quantitative Auswertung der experimentellen Spektren bedarf es der individuellen Absorptionsspektren der verschiedenen Spezies. Die Absorptionsbanden der einzelnen Spezies sind durch subtraktive Entfaltung der experimentellen Absorptionss-

pektren bei unterschiedlichen Ligandkonzentrationen zugänglich. Eine genaue Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in der Literatur. [26] Aufgrund des beobachteten Temperatureffekts, welcher die Lage der NpO_2^+ -Absorptionsbande sukzessiv hypsochrom verschiebt, muss für jede Temperatur ein eigener Spektrensatz entwickelt werden. Die erhaltenen individuellen Absorptionsspektren für die NpO_2^+ -Formiat- und NpO_2^+ -Acetatkomplexe sind in Abb. 4.3 für 20 und 85 °C dargestellt.

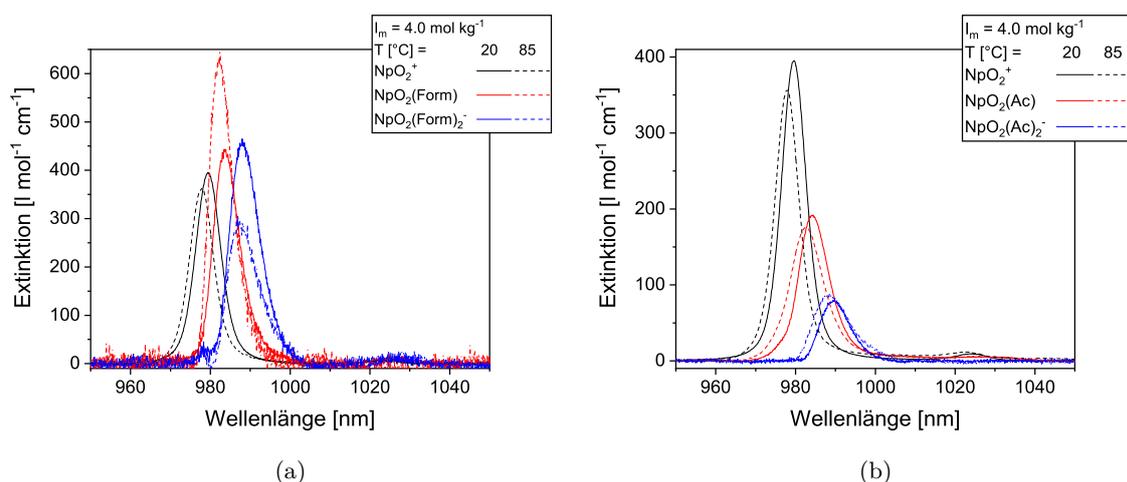


Abbildung 4.3.: Einzelkomponentenspektren der $NpO_2(L)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) für $L = Form^-$ (a) und Ac^- (b) für 20 (ganze Linien) und 85 °C (gestrichelte Linien) bei $I_m = 4.0$. Abbildung der NpO_2^+ -Acetatspektren adaptiert nach [129] mit der Erlaubnis der *Royal Society of Chemistry*.

Bei 20 °C liegen die Absorptionsbanden der NpO_2^+ -Formiatkomplexe bei 983.8 ± 0.2 und 988.0 ± 0.2 nm. Das Spektrum des $NpO_2(Form)$ ist somit um 4.2 nm, das Spektrum des $NpO_2(Form)_2^-$ um 8.4 nm relativ zu dem des NpO_2^+ -Aquoions bathochrom verschoben. Für jedes koordinierende $Form^-$ -Molekül wird folglich eine Verschiebung von ca. 4.2 nm beobachtet. Die molaren Extinktionskoeffizienten nehmen dabei mit steigender Komplexierung zu (vgl. Tab. 4.1).

Durch Erhöhung der Temperatur auf 85 °C ist für das NpO_2^+ -Aquoion eine hypsochrome Verschiebung um 1.8 nm mit einhergehender leichter Abnahme von ε_{max} zu beobachten. Die Verschiebung der Absorptionsbande durch die Temperaturerhöhung ist für die beiden NpO_2^+ -Formiatkomplexe schwächer ausgeprägt und beträgt für die erste Spezies 1.5 nm und für die zweite 1.2 nm. Unterschiedlich verhalten sich auch die molaren Extinktionskoeffizienten der $NpO_2(Form)$ - und $NpO_2(Form)_2^-$ -Komplexe bei Temperaturerhöhung. Für die erste Spezies nimmt ε_{max} bei Erhöhung der Temperatur auf 85 °C stark zu, während ε_{max} für die zweite Komplexspezies abnimmt.

Die Spektren der NpO_2^+ -Acetatkomplexe zeigen eine ähnliche bathochrome Verschiebung relativ zum Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions. Das Absorptionsspektrum von $NpO_2(Ac)$ ist bei 20 °C um 4.7 nm, das Spektrum des $NpO_2(Ac)_2^-$ -Komplexes um 10.1 nm bathochrom zu dem

des NpO_2^+ -Aquoions verschoben. [129] Somit liegen die Absorptionsbanden bei 984.2 ± 0.2 und 989.6 ± 0.2 nm. Die durch die Komplexierung hervorgerufene bathochrome Verschiebung für jedes Acetatmolekül beträgt folglich im Mittel 4.9 nm. Damit ist diese etwas stärker ausgeprägt als für die Formiatmoleküle. Zudem ist für beide Acetatspezies ε_{max} niedriger als für das NpO_2^+ -Aquoion und deutlich niedriger als für die analogen Formiatkomplexe. Mit steigender Temperatur verschieben sich die Spektren der NpO_2^+ -Acetatkomplexe ebenfalls sukzessive hypsochrom. Bei 85 °C beträgt die Blauverschiebung für $NpO_2(Ac)$ 1.6 nm und für $NpO_2(Ac)_2^-$ 1.3 nm. Die spektroskopischen Charakteristika der $NpO_2(L)_n^{1-n}$ -Komplexe ($L = Form^-$, Ac^- ; $n = 1, 2$) sind in Tab. 4.1 für 20 und 85 °C zusammengefasst.

Tabelle 4.1.: Spektroskopische Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und der NpO_2^+ -Komplexe mit $Form^-$ und Ac^- für 20 und 85 °C bei $I_m = 4.0$. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	Komplex	λ_{max} [nm]	$\varepsilon_{\lambda_{max}}$ [$l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	λ_{FWHM} [nm]
20	NpO_2^+	979.5 ± 0.1	392 ± 7	7.3 ± 0.4
	$NpO_2(Form)$	983.8 ± 0.2	434 ± 22	7.7 ± 0.4
	$NpO_2(Form)_2^-$	988.0 ± 0.2	453 ± 23	8.5 ± 0.4
	$NpO_2(Ac)$	984.2 ± 0.2	192 ± 9	8.9 ± 0.4
	$NpO_2(Ac)_2^-$	989.6 ± 0.2	80 ± 4	8.6 ± 0.4
85	NpO_2^+	977.8 ± 0.1	359 ± 9	7.2 ± 0.4
	$NpO_2(Form)$	982.3 ± 0.2	647 ± 32	6.8 ± 0.3
	$NpO_2(Form)_2^-$	986.8 ± 0.2	304 ± 15	8.6 ± 0.4
	$NpO_2(Ac)$	982.6 ± 0.2	176 ± 9	9.9 ± 0.5
	$NpO_2(Ac)_2^-$	988.3 ± 0.2	89 ± 5	10.3 ± 0.5

Ein Vergleich der Absorptionsbanden der $NpO_2(L)_n^{1-n}$ -Komplexe ($L = Ac^-$, $Form^-$; $n = 1, 2$) und deren Temperaturabhängigkeit zeigt, dass die temperaturinduzierte hypsochrome Verschiebung sowohl der 1:1- als auch der 1:2-Komplexe für beide Ligandensysteme ähnlich ist. Folglich wird nicht nur die Absorptionsbande des unkomplexierten NpO_2^+ -Ions durch solvatochrome Effekte hypsochrom verschoben, sondern auch die Absorptionsspektren der einzelnen Komplexspezies. Allerdings wird der Betrag der Verschiebung mit zunehmender Komplexierung schwächer. Eine detaillierte Beschreibung des Temperatureffekts auf die Bandenlage der Absorptionsspektren von NpO_2^+ erfolgt in Kap. 5.

Speziesverteilung der NpO_2^+ -Monocarboxylatkomplexe

Aus den NpO_2^+ -Absorptionsspektren als Funktion von $[L^-]_{total}$ lassen sich die Speziesverteilung und die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe bestimmen. Durch Beschreibung der experimentellen Absorptionsspektren als Linearkombination der individuellen Absorptionsspektren der unterschiedlichen Komplexspezies werden die Molfraktionen der einzelnen Komplexe ermittelt. Die Entfaltung von NpO_2^+ -Absorptionsspektren bei unterschiedlicher

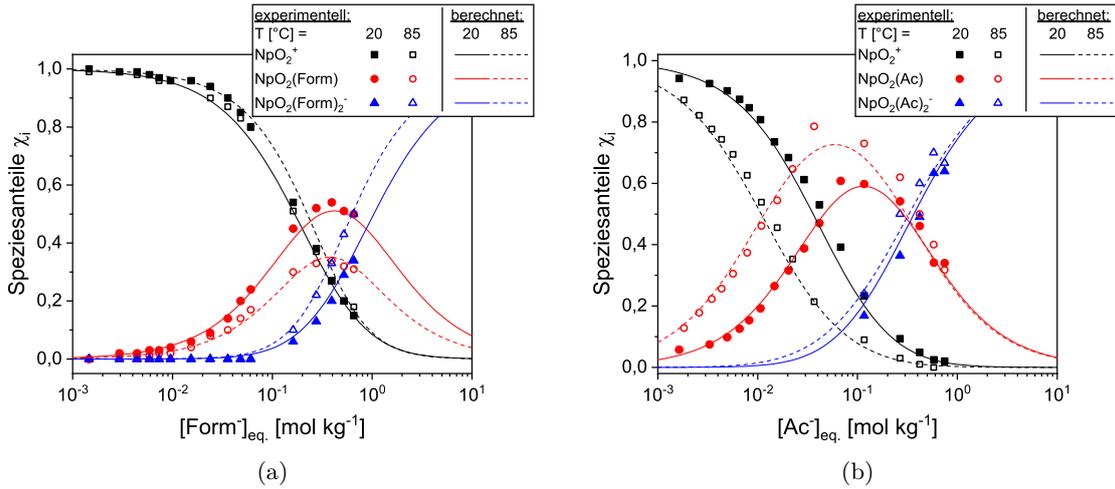
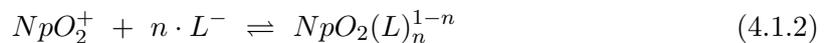
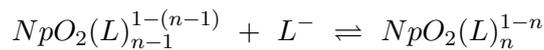
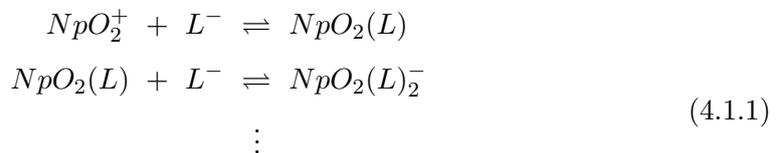


Abbildung 4.5.: Speziesverteilung der $NpO_2(L)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) in Abhängigkeit der $[L^-]_{eq.}$ für 20 und 85 °C bei $I_m = 4.0$. $L^- = Form^-$ (a), Ac^- (b). Abbildung der $NpO_2^+ - Ac^-$ -Speziation adaptiert nach [129] mit der Erlaubnis der *Royal Society of Chemistry*.

aktion für den 1:2-Komplex hin. Im Acetatsystem werden mit steigender Temperatur beide Komplexspezies bereits bei niedrigeren $[L^-]_{eq.}$ zu höheren Anteilen gebildet. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung beider $NpO_2(Ac)_n^{1-n}$ -Komplexe endotherm verläuft. Der Temperatureinfluss auf die Komplexbildung des $NpO_2(Ac)_2^-$ -Komplexes ist allerdings sehr gering.

4.1.3. Steigungsanalysen und Komplexstöchiometrie

Um die Einzelkomponentenspektren und die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe zu verifizieren werden Steigungsanalysen durchgeführt. In Fall der Komplexierung von NpO_2^+ mit Formiat bzw. Acetat wird folgendes Komplexierungsmodell (Gl. 4.1.1, 4.1.2) angenommen:



Über das Massenwirkungsgesetz lassen sich die konditionalen Stabilitätskonstanten K'

bzw. β' für die jeweiligen Reaktionsschritte berechnen (Gl. 4.1.3 - 4.1.8):

$$K'_i = \frac{[NpO_2(L)_n]^{1-n}}{[NpO_2(L)_{n-1}]^{1-(n-1)} \cdot [L^-]_{eq.}} \quad (4.1.3)$$

$$\log K'_i = \log \left(\frac{[NpO_2(L)_n]^{1-n}}{[NpO_2(L)_{n-1}]^{1-(n-1)}} \right) - 1 \cdot \log ([L^-]_{eq.}) \quad (4.1.4)$$

$$\beta'_i = \frac{[NpO_2(L)_n]^{1-n}}{[NpO_2^+]_{solv.} \cdot ([L^-]_{eq.})^n} \quad (4.1.5)$$

$$\log \beta'_i = \log \left(\frac{[NpO_2(L)_n]^{1-n}}{[NpO_2^+]_{solv.}} \right) - n \cdot \log ([L^-]_{eq.}) \quad (4.1.6)$$

$$\beta'_i = \prod_{i=1}^n K'_i \quad (4.1.7)$$

$$\log \beta'_i = \sum_{i=1}^n \log K'_i \quad (4.1.8)$$

Durch Logarithmieren des Massenwirkungsgesetzes wird ein linearer Zusammenhang zwischen $\log \left(\frac{[NpO_2(L)_n]^{1-n}}{[NpO_2(L)_{n-1}]^{1-(n-1)}} \right)$ und $\log ([L^-]_{eq.})$ erhalten. Daraus folgt, dass durch Auftragung der experimentellen Daten für die schrittweise Komplexbildung gemäß Gl. 4.1.4 und anschließender linearer Regression eine Steigung von $n = 1$ erhalten werden muss um obiges Komplexbildungsmodell (Gl. 4.1.1) zu bestätigen.

Da sowohl Formiat als auch Acetat die korrespondierenden Basen von schwachen Säuren sind, ist es notwendig deren Protonierungsgleichgewicht zur Berechnung von $[L^-]_{eq.}$ zu berücksichtigen. Dies erfolgt gemäß der Henderson-Hasselbalch-Gleichung. Die freie Formiat- bzw. Acetatkonzentration berechnet sich entsprechend Gl. 4.1.9:

$$[L^-]_{eq} = \frac{[L^-]_{total} - [H^+]_{total} - K'_{HL}(T)}{2} + \frac{\sqrt{([L^-]_{total} - [H^+]_{total} - K'_{HL}(T))^2 + 4 \cdot [L^-]_{total} \cdot K'_{HL}}}{2} \quad (4.1.9)$$

Hierbei sind $[L^-]_{total}$ und $[H^+]_{total}$ jeweils die totale Ligand- und Protonenkonzentration mit $L^- = Form^-$ bzw. Ac^- (Gl. 4.1.10 und 4.1.11).

$$[L^-]_{total} = [L^-]_{eq.} + [HL]_{eq.} \quad (4.1.10)$$

$$[H^+]_{total} = [H^+]_{eq.} + [HL]_{eq.} \quad (4.1.11)$$

Der Einfluss der Komplexbildung von NpO_2^+ mit $Form^-$ bzw. Ac^- auf die freie Ligandkonzentration $[L^-]_{eq}$ kann aufgrund des großen Ligandenüberschusses in Bezug auf die verwendete Metallionenkonzentration ($[NpO_2^+]_{total} \ll [L]_{eq.}$) bei der Berechnung von $[L^-]_{eq.}$ vernachlässigt werden. Die konditionale Protonierungskonstante für das Gleichgewicht $HL \rightleftharpoons L^- + H^+$ bei einer gegebenen Temperatur T und Ionenstärke I_m wird durch $K'_{HL}(T)$ ausgedrückt. Mit

Hilfe der integrierten Van't Hoff-Gleichung (Gl. 4.1.13) wird die thermodynamische Protonierungskonstante $K_{HL}^0(25\text{ °C})$ auf die entsprechende Temperatur umgerechnet. Hierfür werden die in der *NIST standard reference database 46 (Version 6)* aufgeführten $\Delta_R H_m^0$ -Werte verwendet ($\Delta_R H_m^0(HForm) = 0.16\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_R H_m^0(HAc) = 0.41\text{ kJ mol}^{-1}$). [130] Anschließend wird die Ionenstärkekorrektur nach der SIT (Gl. 4.1.12) durchgeführt. Folgende temperaturunabhängige Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon(i, k)$ aus der NEA-TDB werden für die Berechnungen von $K'_{HL}(T)$ in $NaClO_4$ - und $NaCl$ -haltiger wässriger Lösung in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C verwendet: $\varepsilon(Na^+, Form^-) = 0.03 \pm 0.01$, $\varepsilon(Na^+, Ac^-) = 0.08 \pm 0.01$, $\varepsilon(H^+, ClO_4^-) = 0.14 \pm 0.02$ und $\varepsilon(H^+, Cl^-) = 0.12 \pm 0.01$. [131] Die Anwendung temperaturunabhängiger $\varepsilon(i, k)$ -Werte wird von der NEA-TDB in diesem Temperaturbereich empfohlen. [58]

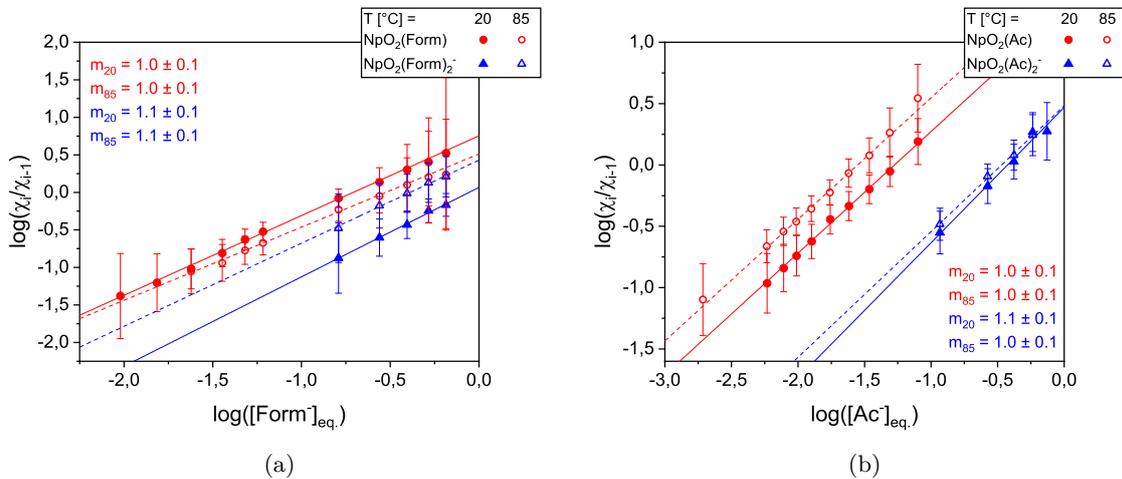


Abbildung 4.6.: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speziesanteile der $NpO_2(L)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) gemäß Gl. 4.1.4 gegen $\log[L^-]_{eq.}$ und lineare Regression für 20 und 85 °C bei $I_m = 4.0$. $L^- = Form^-$ (a), Ac^- (b). Abbildung der Steigungsanalysen für das Acetatsystem sind adaptiert nach [129] mit der Erlaubnis der *Royal Society of Chemistry*.

Die Steigungsanalysen nach Gl. 4.1.4 für das Formiat- und Acetatsystem sind in Abb. 4.6 für 20 und 85 °C dargestellt. Für beide Systeme werden im untersuchten Temperaturbereich Steigungen von 0.9 ± 0.1 bis 1.2 ± 0.2 erhalten. [129] Die Regressionsergebnisse zeigen, dass sich unter den experimentellen Bedingungen sowohl für Formiat als auch für Acetat Komplexe der Stöchiometrie $NpO_2(L)_n^{1-n}$ ($n = 1, 2$) bilden. [129] Eine Wechselwirkung des NpO_2^+ mit der korrespondierenden Säuren ($HForm$, HAc) kann ausgeschlossen werden.

4.1.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktionen

Um Stabilitätskonstanten ($\log \beta_i^0(T)$) sowie Reaktionsenthalpien und -entropien ($\Delta_R H_{m,i}^0$, $\Delta_R S_{m,i}^0$) für den IUPAC Standardzustand ($I_m = 0$, $p = 1\text{ bar}$, $T = 25\text{ °C}$) bestimmen zu können bedarf es einer Betrachtung der Ionenstärkeabhängigkeit der jeweiligen Komplexie-

rungsreaktionen bei konstanter Temperatur (vgl. Kap. 2.3). Diese Abhängigkeit wird im Rahmen dieser Arbeit bei konstanter Ligandkonzentration für zwei unterschiedliche Hintergrundelektrolyte ($NaClO_4$, $NaCl$) im Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C untersucht. Die Berechnung der konditionalen Stabilitätskonstanten für die Bildung der $NpO_2(L)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$; $L^- = Form^-, Ac^-$) erfolgt nach Gl. 4.1.4 und 4.1.8. Die erhaltenen $\log \beta'_i(T)$ -Werte werden für $I_m \leq 4.0$ mit Hilfe der SIT auf $I_m = 0$ extrapoliert. Die Stabilitätskonstanten $\log \beta'_n(T)$ werden dabei nach Gl. 4.1.12 gegen die Ionenstärke I_m aufgetragen.

$$\log \beta'_i(T) - \Delta z^2 \cdot D(T) = \log \beta_i^0(T) - \Delta \varepsilon \cdot I_m \quad (4.1.12)$$

Die benötigten Debye-Hückel-Parameter $D(T)$ und deren Temperaturabhängigkeit wurden bereits in Kapitel 2.3 beschrieben. Die Auftragungen von $\log \beta'_1(T) - \Delta z^2 \cdot D(T)$ gegen I_m für die Bildung von $NpO_2(Ac)$ ist in Abb. 4.7 für die Hintergrundelektrolyte $NaClO_4$ und $NaCl$ im Bereich von 20 bis 85 °C dargestellt. Die Daten korrelieren für beide Hintergrundelektrolyte linear mit I_m , was eine Extrapolation der Daten nach der SIT auf $I_m = 0$ ermöglicht. Gleiches gilt auch für den 1:2-Acetatkomplex sowie die NpO_2^+ -Formiatkomplexe.

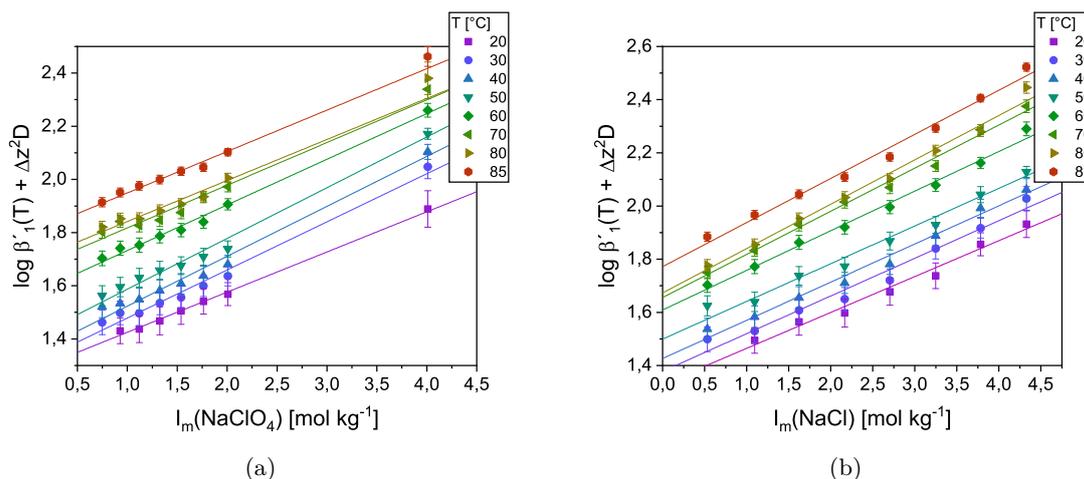


Abbildung 4.7.: Auftragung von $\log \beta'_i(T) - \Delta z^2 \cdot D(T)$ gegen I_m für die Komplexbildung von $NpO_2(Ac)$ gemäß der SIT im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C und lineare Regression. Hintergrundelektrolyte: (a) $NaClO_4$, (b) $NaCl$.

Eine Übersicht der in den $NaClO_4$ - und $NaCl$ -haltigen Lösungen ermittelten thermodynamischen Stabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(T)$ der NpO_2^+ -Formiat- und Acetatkomplexe ist im Anhang in Tab. A.12 gegeben. Ein Vergleich der in den zwei Elektrolyten ($NaClO_4$, $NaCl$) bestimmten $\log \beta_i^0(T)$ zeigt, dass die Konstanten im Rahmen der Fehler in sehr guter Übereinstimmung sind. Dies ist zu erwarten, da durch Anwendung der SIT und Extrapolation der konditionalen Stabilitätskonstanten $\log \beta'_i(T)$ gemäß Gl. 4.1.12 auf $I_m = 0$ Einflüsse des Hintergrundelektrolyten auf $\log \beta'_i(T)$ eliminiert werden. Daher werden aus den Daten der verschiedenen Messreihen gemittelte $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$ berechnet. Diese sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2.: Thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_{\emptyset,i}^0(T)$ für die Komplexierung von NpO_2^+ mit $Form^-$ und Ac^- im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C. Werte gemittelt aus den Ergebnissen für die Hintergrundelektrolyte $NaCl$ und $NaClO_4$. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	$NpO_2^+ + L^- \rightleftharpoons NpO_2(L)$		$NpO_2^+ + 2 \cdot L^- \rightleftharpoons NpO_2(L)_2^-$	
	$\log \beta_{\emptyset,1}^0(Form^-)$	$\log \beta_{\emptyset,1}^0(Ac^-)$	$\log \beta_{\emptyset,2}^0(Form^-)$	$\log \beta_{\emptyset,2}^0(Ac^-)$
20	0.67 ± 0.04	1.31 ± 0.09	0.11 ± 0.11	1.33 ± 0.10
30	0.67 ± 0.07	1.37 ± 0.09	0.24 ± 0.10	1.41 ± 0.11
40	0.65 ± 0.06	1.42 ± 0.07	0.25 ± 0.10	1.48 ± 0.11
50	0.61 ± 0.06	1.48 ± 0.08	0.22 ± 0.10	1.56 ± 0.10
60	0.60 ± 0.07	1.59 ± 0.06	0.28 ± 0.13	1.70 ± 0.13
70	0.62 ± 0.05	1.67 ± 0.08	0.40 ± 0.11	1.81 ± 0.12
80	0.60 ± 0.06	1.69 ± 0.08	0.34 ± 0.08	1.84 ± 0.11
85	0.57 ± 0.04	1.78 ± 0.07	0.37 ± 0.09	1.95 ± 0.10

Ein Vergleich der Stabilitätskonstanten für die Bildung der Formiat- sowie der Acetatkomplexe mit steigender Temperatur zeigt, dass für beide Reaktionen die Temperaturabhängigkeit gering ist. Mit steigender Temperatur nimmt $\log \beta_1^0(20 \text{ °C}) = 0.70 \pm 0.02$ des $NpO_2(Form)$ -Komplexes lediglich um 0.10 logarithmische Einheiten ab. Für $NpO_2(Form)_2^-$ hingegen ist eine leichte Zunahme von $\log \beta_2^0(20 \text{ °C}) = 0.11 \pm 0.11$ um 0.26 logarithmische Einheiten zu beobachten. Die Ergebnisse zeigen, dass der erste Komplexierungsschritt schwach exotherm verläuft, wohingegen die Bildung der 1:2-Spezies endotherm ist.

Eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit ist für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Acetat zu beobachten. Der $\log \beta_1^0(20 \text{ °C})$ -Wert steigt von 1.31 ± 0.09 um 0.44 logarithmische Einheiten an, $\log \beta_2^0(20 \text{ °C}) = 1.33 \pm 0.10$ nimmt um 0.62 logarithmische Einheiten zu. [129]

In Tab. 4.3 ist ein Vergleich der in dieser Arbeit berechneten $\log \beta_i^0(25 \text{ °C})$ mit den in der Literatur gegebenen Daten für die Komplexe des NpO_2^+ mit Ac^- und $Prop^-$ aufgeführt. [132–136] Spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von NpO_2^+ mit Acetat von Rao *et al.* lieferten ein $\log \beta_1^0(25 \text{ °C}) = 1.05 \pm 0.04$. Dieser Wert ist um 0.26 niedriger als der Wert der vorliegenden Arbeit. [132] Die von Moore *et al.*, Novak *et al.* und Pokrovsky *et al.* erhaltenen $\log \beta_1^0(25 \text{ °C})$, bestimmt mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion, liegen in einem Bereich zwischen $\log \beta_1^0(25 \text{ °C}) = 1.30 - 1.46$. [134–136] Diese Werte für den NpO_2^+ -Acetatkomplex sind in exzellenter Übereinstimmung mit dem Ergebnis dieser Arbeit. Allerdings wurde in den Literaturstudien kein $NpO_2(Ac)_2^-$ -Komplex beobachtet.

Anhand der Daten in Tab. 4.3 lässt sich der Einfluss der C-Kettenlänge des Kohlenstoffrückgrats der Carboxylate auf die Stabilitätskonstanten der NpO_2^+ -Komplexe ableiten. Mit steigender Kettenlänge von Formiat zu Acetat nimmt $\log \beta_i^0(25 \text{ °C})$ um 0.51 für $NpO_2(L)$ bzw. 1.22 für $NpO_2(L)_2^-$ zu. Durch Verlängerung der C-Kette um ein weiteres Kohlenstoffatom von Acetat zu Propionat steigen die Stabilitätskonstanten jedoch nicht weiter an. Die Stabilitätskonstante des $NpO_2(Prop)$ beträgt bei 25 °C $\log \beta_1^0 = 1.26 \pm 0.03$ und ist in exzel-

Tabelle 4.3.: Thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(25\text{ °C})$ der Komplexierung von NpO_2^+ mit $Form^-$ und Ac^- sowie Vergleich mit Literaturdaten. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

	Methode	Elektrolyt	$\log \beta_i^0(25\text{ °C})$	Lit.
$NpO_2(Form)$	sp	$NaClO_4$	0.68 ± 0.16	p.w.
	sp	$NaCl$	0.65 ± 0.15	p.w.
$NpO_2(Form)_2^-$	sp	$NaClO_4$	0.18 ± 0.36	p.w.
	sp	$NaCl$	0.15 ± 0.25	p.w.
$NpO_2(Ac)$	sp	$NaClO_4$	1.31 ± 0.14	p.w., [129]
	sp	$NaCl$	1.34 ± 0.14	p.w., [129]
	sp, cal	$NaClO_4$	1.05 ± 0.04	[132]
	sx	$NaClO_4$	1.35	[136]
	sx	$NaCl$	1.46 ± 0.22	[135]
	sx	$NaCl$	1.30 ± 0.06^a	[134]
$NpO_2(Ac)_2^-$	sp	$NaClO_4$	1.38 ± 0.26	p.w., [129]
	sp	$NaCl$	1.32 ± 0.29	p.w., [129]
$NpO_2(Prop)$	sp	$NaCl$	1.26 ± 0.03	[133]

^a berechnet aus Literaturdaten, p.w. = diese Arbeit, sp = Spektrophotometrie, sx = Flüssig-Flüssig-Extraktion, cal = Kalorimetrie.

lenter Übereinstimmung mit dem Wert für $NpO_2(Ac)$. [133] Die höhere Stabilität der Acetat- und Propionatkomplexe im Vergleich zu den analogen Formiatspezies lässt sich durch den elektronenschiebenden induktiven Effekt (+I-Effekt) der Methyl- bzw. Ethyl-Reste erklären. Die Carboxylat-Gruppe besitzt durch den +I-Effekt des Methyl- bzw. Ethyl-Restes eine höhere Ladungsdichte, wodurch die Metall-Ligand-Bindung der Komplexe, die in diesem Fall vorwiegend ionischer Natur ist, gestärkt wird. Der +I-Effekt der Methyl- und Ethyl-Gruppe ist jedoch ähnlich, weshalb sich die Stabilitätskonstanten nicht signifikant unterscheiden. Sterische Effekte, die zu einer starken Abnahme der Stabilitätskonstanten führen würden, sind für Propionat nicht zu erwarten. Der beobachtete Anstieg der Stabilitätskonstanten spiegelt sich auch in den pK_S -Werten der korrespondierenden Säuren wieder. Der pK_S -Wert von Ameisensäure liegt bei 3.76, Essigsäure hat einen pK_S von 4.76 und Propionsäure von 4.87. [137–139] Die Säuren werden mit zunehmender C-Kette basischer, wobei der Unterschied in den pK_S -Werten von Essigsäure und Propionsäure nur gering ist.

Aus der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen $\log \beta_i^0(T)$ -Werte werden die thermodynamischen Daten der Komplexbildungsreaktionen ermittelt. Durch Auftragung von $\log \beta_i^0(T)$ gegen die reziproke, absolute Temperatur T^{-1} lassen sich die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_{m,i}^0$ und die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S_{m,i}^0$ berechnen. Die Temperaturabhängigkeit der gemittelten $\log \beta_i^0(T)$ -Werte ist in Abb. 4.8 als Funktion von T^{-1} dargestellt. Die Stabilitätskonstanten der Formiat- und Acetatkomplexe korrelieren jeweils linear mit der reziproken Temperatur, wodurch die Temperaturabhängigkeit der Komplexierungsreak-

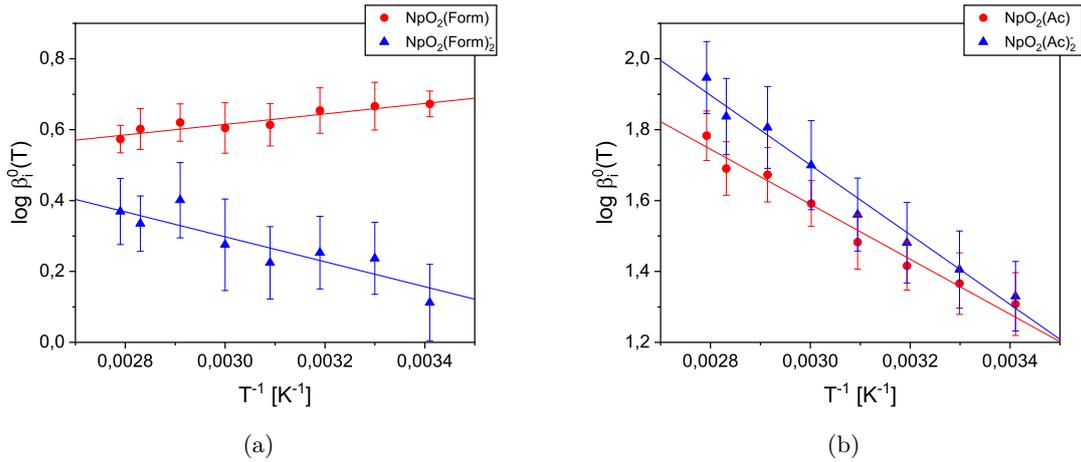


Abbildung 4.8.: Auftragung der $\log \beta_i^0(T)$ gegen T^{-1} und lineare Regression nach Gl. 4.1.13 für die Bildung von $NpO_2(Form)_n^{1-n}$ (a) und $NpO_2(Ac)_n^{1-n}$ (b) ($n = 1, 2$). Temperaturabhängigkeit von $\log \beta_i^0(T)$ des NpO_2^+ -Acetatsystems adaptiert nach [129] mit der Erlaubnis der *Royal Society of Chemistry*.

tionen durch die integrierte Van't Hoff-Gleichung (Gl. 4.1.13) beschrieben werden kann.

$$\log \beta_i^0(T) = \log \beta_i^0(T_0) + \frac{\Delta_R H_m^0(T_0)}{R \cdot \ln(10)} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (4.1.13)$$

R ist die universale Gaskonstante, T die absolute Temperatur in [K] und $T_0 = 298.15$ K die Temperatur des IUPAC-Standardzustands. [23] Die aus der linearen Regression berechneten $\Delta_R H_{m,i}^0$ und $\Delta_R S_{m,i}^0$ -Werte der einzelnen Komplexspezies sind in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4.: Thermodynamische Funktionen ($\log \beta_i^0(25^\circ\text{C})$, $\Delta_R H_{m,i}^0$, $\Delta_R S_{m,i}^0$) für die Komplexierung von NpO_2^+ mit $Form^-$ und Ac^- . Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

Komplex	$\log \beta_i^0(25^\circ\text{C})$	$\Delta_R H_{m,i}^0$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S_{m,i}^0$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Lit.
$NpO_2(Form)$	0.67 ± 0.16	-2.8 ± 0.9	4 ± 2	[p.w.]
$NpO_2(Form)_2^-$	0.17 ± 0.31	6.7 ± 4.1	27 ± 12	[p.w.]
$NpO_2(Ac)$	1.32 ± 0.27	14.8 ± 1.6	74 ± 10	[p.w.], [129]
$NpO_2(Ac)_2^-$	1.35 ± 0.28	19.0 ± 2.1	89 ± 16	[p.w.], [129]
$NpO_2(Prop)$	1.26 ± 0.03	10.9 ± 1.2	62 ± 4	[133]

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bildung von $NpO_2(Form)$ mit $\Delta_R H_{m,1}^0 = -2.8 \pm 0.9$ kJ mol⁻¹ exotherm verläuft, wobei die Reaktionsentropie von $\Delta_R S_{m,1}^0 = 4 \pm 2$ J mol⁻¹ K⁻¹ sehr gering ist. Dagegen ist die Bildung des 1:2-Komplexes endotherm mit $\Delta_R H_{m,2}^0 = 6.7 \pm 4.1$ kJ mol⁻¹ und $\Delta_R S_{m,2}^0 = 27 \pm 12$ J mol⁻¹ K⁻¹. Somit ist die Reaktion durch die Zunahme der Entropie getrieben. Die Bildung beider $NpO_2(Ac)_n^{1-n}$ -Spezies ($n = 1, 2$) ist endotherm ($\Delta_R H_{m,1}^0 = 14.8 \pm 1.6$ kJ mol⁻¹, $\Delta_R H_{m,2}^0 = 19.0 \pm 2.1$ kJ mol⁻¹) mit einer Zunahme der

Entropie von $\Delta_R S_{m,1}^0 = 74 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bzw. $\Delta_R S_{m,2}^0 = 89 \pm 16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. [129] Ein Vergleich der thermodynamischen Daten für die Formiat- und Acetatkomplexe mit der Literatur ist nicht möglich, da keine thermodynamischen Daten für den IUPAC Standardzustand in der Literatur vorhanden sind. Ein Vergleich der Ergebnisse für die Acetatkomplexe mit dem chemisch ähnlichen Propionatsystem zeigt jedoch, dass die Komplexierung von NpO_2^+ mit Propionat ($Prop^-$) unter Ausbildung von $NpO_2(Prop)$ ebenfalls endotherm ($\Delta_R H_{m,1}^0 = 10.9 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) verläuft und von der Zunahme der Entropie ($\Delta_R S_{m,1}^0 = 62 \pm 4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) getrieben ist. Die $\Delta_R H_{m,1}^0$ - und $\Delta_R S_{m,1}^0$ -Werte für $NpO_2(Prop)$ sind allerdings niedriger verglichen mit den Ergebnissen für $NpO_2(Ac)$.

Für das Acetatsystem sind in der Literatur konditionale Enthalpie- und Entropiewerte vorhanden. Die Gruppe von Rao *et al.* untersuchte das thermodynamische Verhalten der $NpO_2(Ac)$ -Komplexierung mittels kalorimetrischer Titration bei $I_m(NaClO_4) = 1.05$. [132] Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion endotherm verläuft und entropiegetrieben ist ($\Delta_R H_{m,1}' = 18.1 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_R S_{m,1}' = 75 \pm 6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Für die entsprechende Ionenstärke stehen diese konditionalen Daten mit denen dieser Arbeit in sehr guter Übereinstimmung ($\Delta_R H_{m,1}' = 16.5 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_R S_{m,1}' = 73 \pm 8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $I_m(NaClO_4) = 1.0$). [129]

4.1.5. Ioneninteraktionskoeffizienten der NpO_2^+ -Monocarboxylatkomplexe

Durch Anwendung der SIT auf die konditionalen $\log \beta_i'(T, I_m)$ -Konstanten in Abhängigkeit von I_m lassen sich die binären Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}(T)$ der einzelnen Komplexspezies mit dem Hintergrundelektrolyten bestimmen. In Abb. 4.9 sind die in dieser Arbeit ermittelten $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte für die schrittweise Bildung von $NpO_2(L)_n^{1-n}$ ($n = 1, 2$; $L^- = Form^-, Ac^-$) in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt.

Sowohl bei der Verwendung von $NaClO_4$ als auch von $NaCl$ als Hintergrundelektrolyt zeigt $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ für die 1:1- und 1:2- NpO_2^+ -Komplexe mit Formiat und Acetat keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Die schwachen Trends, die dabei zu beobachten sind, sollten aufgrund der Fehler der Werte und deren Streuung nicht überinterpretiert werden. Zudem zeigen verschiedene Literaturstudien zur Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierung von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden bei erhöhten Temperaturen, dass bis 90 °C der Temperatureinfluss auf $\Delta\varepsilon_{j,k}(T)$ gering ist und vernachlässigt werden kann. [58, 140–145] Daher werden über den untersuchten Temperaturbereich gemittelte $\Delta\varepsilon_{0i}$ -Werte bestimmt. Diese sind in Tab. 4.5 aufgeführt. Aus diesen Werten lassen sich nach Gl. 4.1.14 die binären Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$ der unterschiedlichen Komplexspezies mit den Hintergrundelektrolyten berechnen:

$$\Delta\varepsilon = \sum \varepsilon_{\text{Produkte}} - \sum \varepsilon_{\text{Edukte}} \quad (4.1.14)$$

Um $\varepsilon_{j,k}$ zu berechnen werden die in der NEA-TDB aufgeführten Wechselwirkungsparame-

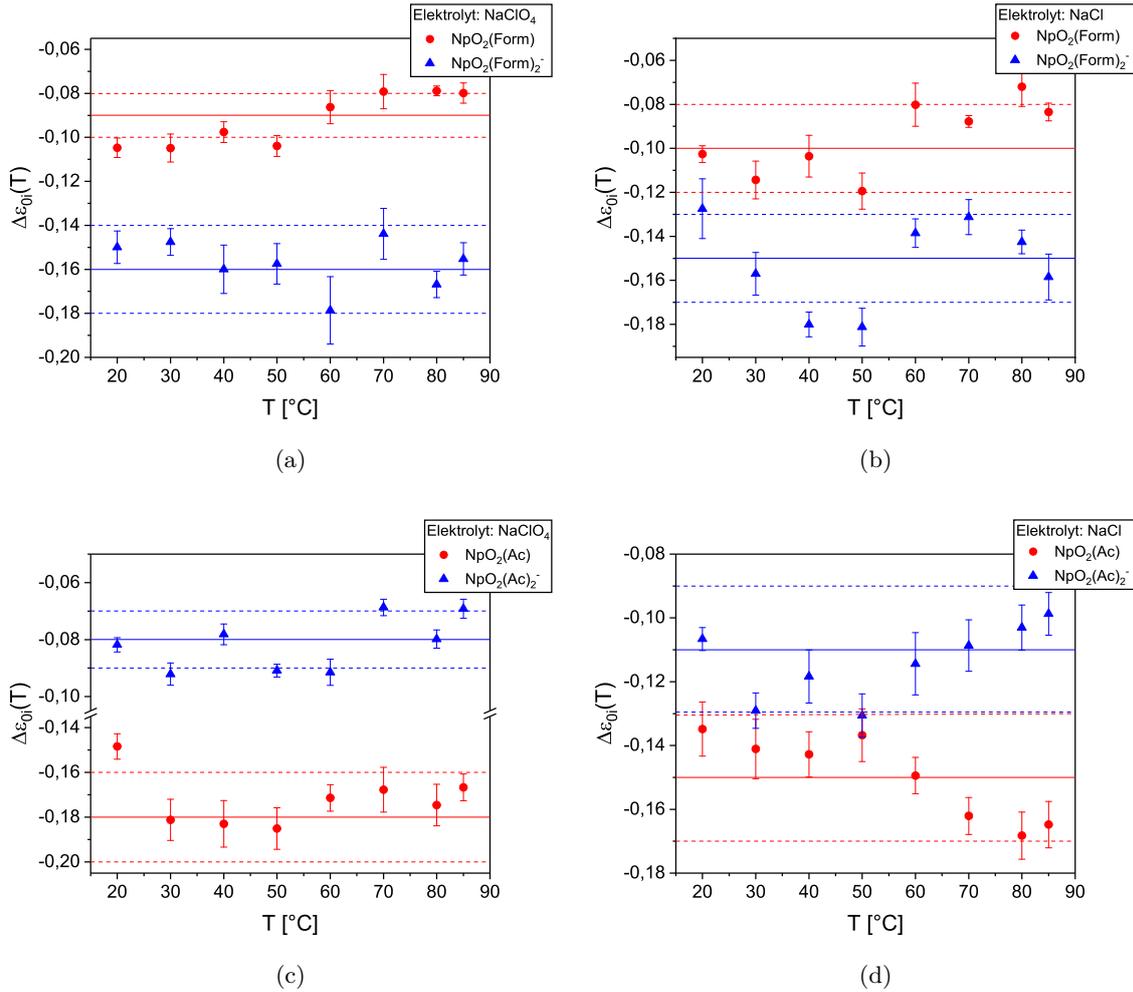


Abbildung 4.9.: $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte für die Komplexbildungsreaktionen $NpO_2(L)_{n-1}^{2-n} + \cdot L^- \rightleftharpoons NpO_2(L)_n^{1-n}$ ($n = 1, 2$; $L^- = Form^-$ (a,b), Ac^- (c,d)) mit $NaClO_4$ (links) und $NaCl$ (rechts) als Hintergrundelektrolyt als Funktion der Temperatur. Abbildung (c) und (d) adaptiert nach [129] mit der Erlaubnis der *Royal Society of Chemistry*

Tabelle 4.5.: Temperaturunabhängige $\Delta\varepsilon_{0i}$ -Werte für die schrittweise Komplexbildung von NpO_2^+ mit $Form^-$ und Ac^- in Lösungen mit den Hintergrundelektrolyten $NaClO_4$ und $NaCl$. [129] Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

Komplex	$\Delta\varepsilon_{0i}(NaClO_4)$	$\Delta\varepsilon_{0i}(NaCl)$
$NpO_2(Form)$	-0.09 ± 0.04	-0.10 ± 0.05
$NpO_2(Form)_2^-$	-0.16 ± 0.05	-0.15 ± 0.06
$NpO_2(Ac)$	-0.18 ± 0.06	-0.15 ± 0.06
$NpO_2(Ac)_2^-$	-0.08 ± 0.03	-0.11 ± 0.06

ter $\varepsilon(Na^+, Form^-) = 0.03 \pm 0.01$, $\varepsilon(Na^+, Ac^-) = 0.08 \pm 0.01$, $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-) = 0.25 \pm 0.05$ und $\varepsilon(NpO_2^+, Cl^-) = 0.09 \pm 0.05$ verwendet. [131]. Die Ergebnisse für die Ioneninteraktions-

koeffizienten der untersuchten Komplexe mit den Hintergrundelektrolyten sind im Folgenden aufgelistet: [129]

$$\begin{aligned}\varepsilon_{NaCl}(Na^+ + Cl^-, NpO_2(Form)) &= 0.02 \pm 0.07 \\ \varepsilon_{NaClO_4}(Na^+ + ClO_4^-, NpO_2(Form)) &= 0.19 \pm 0.06 \\ \varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Form)_2^-) &= -0.10 \pm 0.09 \\ \varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Form)_2^-) &= 0.06 \pm 0.08 \\ \varepsilon_{NaCl}(Na^+ + Cl^-, NpO_2(Ac)) &= 0.02 \pm 0.06 \\ \varepsilon_{NaClO_4}(Na^+ + ClO_4^-, NpO_2(Ac)) &= 0.15 \pm 0.06 \\ \varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Ac)_2^-) &= -0.01 \pm 0.06 \\ \varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Ac)_2^-) &= 0.15 \pm 0.07\end{aligned}$$

Entsprechend den Annahmen der SIT wechselwirken ungeladene Spezies nicht mit Ionen, und der binäre Ioneninteraktionskoeffizient $\varepsilon_{j,k}$ ist für solche Spezies null. Die Ergebnisse zeigen allerdings, dass sowohl für den 1:1-Formiat- als auch den 1:1-Acetatkomplex diese Voraussetzung in $NaClO_4$ -haltiger Lösung nicht erfüllt ist. Die beiden Werte weichen um ca. 0.17 von 0 ab und sind auch im Rahmen der Fehler nicht mit $\varepsilon_{j,k} = 0$ vereinbar. In $NaCl$ -haltiger Lösung hingegen sind die $\varepsilon_{NaCl}(Na^+ + Cl^-, NpO_2(L))$ -Werte nahezu null. Auch der Vergleich von $\varepsilon(Na^+, NpO_2(L)_2^-)$ für die beiden Hintergrundsalze $NaClO_4$ und $NaCl$ zeigt, dass die Werte in $NaClO_4$ -haltiger Lösung um ca. 0.17 von den in $NaCl$ bestimmten Werten abweichen. Daraus lässt sich schließen, dass diese Abweichungen möglicherweise aus einem fehlerhaften $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-)$ in der NEA-TDB resultieren. [131]

Nichtsdestotrotz wird die Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierung für beide Elektrolytssysteme durch die hier bestimmten $\varepsilon_{j,k}$ korrekt wiedergegeben. Sowohl aus den Untersuchungen unter Variation der $NaClO_4$ - als auch der $NaCl$ -Konzentration werden nach der SIT-Regression für die unterschiedlichen Komplexe gleiche $\log \beta_i^0(T)$ -Werte erhalten. Das möglicherweise fehlerhafte $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-)$ wird daher durch die $\varepsilon_{j,k}$ -Werte der einzelnen Komplexe innerhalb des $NaClO_4$ -Elektrolytensystems kompensiert.

Ein Vergleich mit Literaturdaten ist an dieser Stelle nicht möglich, da Ionenstärkeeffekte auf die Komplexierung von NpO_2^- mit Formiat oder Acetat bislang nicht untersucht wurden.

4.2. Dicarboxylat-Liganden

Neben der Komplexierung von Actiniden mit LMWOCs können auch makromolekulare organische Substanzen, wie Polycarboxylat-basierte Superplasticizer in Zementadditiven oder Huminstoffe im Fernfeld eines Endlagers, und deren Zersetzungsprodukte als Komplexbildner fungieren. Aufgrund der chemischen und strukturellen Vielfalt dieser Moleküle werden zur Untersuchung der Komplexierungseigenschaften Modellsysteme herangezogen. In dieser

Arbeit werden die Dicarboxylate Oxalat (Ox^{2-}), Malonat (Mal^{2-}) und Succinat ($Succ^{2-}$) (vgl. Abb. 4.10) verwendet. Diese Dicarboxylate zeichnen sich durch eine ansteigende Kettenlänge von C_2 (Ox^{2-}) nach C_4 ($Succ^{2-}$) aus, wodurch sich der Einfluss von sterischen Effekten auf die Komplexstabilität systematisch untersuchen lässt.

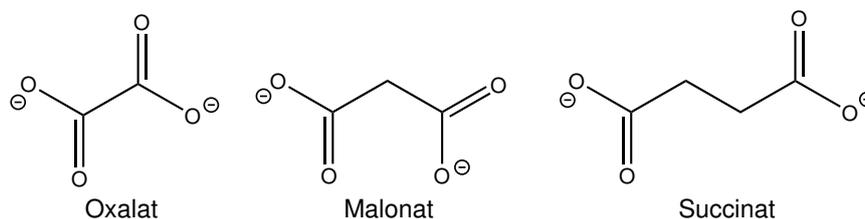


Abbildung 4.10.: In dieser Arbeit verwendete Dicarboxylate.

Zur thermodynamischen Beschreibung der Komplexierung von NpO_2^+ mit den genannten Dicarboxylaten werden spektrophotometrische Messungen analog Kap. 4.1 durchgeführt. Die thermodynamischen Untersuchungen werden durch EXAFS- und ATR-FT-IR-Messungen sowie quantenchemische Rechnungen zur strukturellen Charakterisierung der gebildeten Komplexe ergänzt.

4.2.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$

In Abb. 4.11 sind die Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ als Funktion der totalen Ligandkonzentration bei 20 und 85 °C und $I_m = 1.0$ gezeigt.

Bei 20 °C und $I_m = 1.0$ liegt die Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions für alle drei Ligandensysteme bei 980.0 ± 0.1 nm und ist somit um 0.2 nm hypsochrom zu dem Literaturwert verschoben ($\lambda_{max}^{20\text{ °C}} = 980.2$ nm, $I_m = 0.5$). [52, 125, 126] Der molare Extinktionskoeffizient beträgt $\varepsilon_{max} = 392 \pm 6$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ und ist mit dem in der Literatur in sehr guter Übereinstimmung ($\varepsilon_{max} = 395$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$). Mit steigender Ligandkonzentration verschieben sich die Absorptionsspektren sukzessiv bathochrom. Im Falle der Oxalat- und Malonatkomplexierung sind dabei zwei weitere Absorptionsbanden zu beobachten. Für das Oxalatsystem treten diese bei 988.1 ± 0.4 und 995.0 ± 0.4 nm auf. Im Malonatsystem liegen diese bei 987.6 ± 0.8 und 992.8 ± 0.8 nm. Weiterhin treten zwei isosbestische Punkte auf. Beim Succinat wird mit steigender Ligandkonzentration die Absorptionsbande ebenfalls sukzessive bathochrom verschoben. Die bathochrome Verschiebung der Spektren ist für diesen Liganden allerdings deutlich schwächer ausgeprägt und geht mit einer Zunahme der Halbwertsbreite von 7.4 auf 12.4 nm einher. Weiterhin ist mit steigender Succinatkonzentration nur ein isosbestischer Punkt in den Spektren zu beobachten. Die Lage der jeweiligen isosbestischen Punkte ist in Tab. 4.6 für 20 und 85 °C gegeben. Diese Beobachtungen für die verschiedenen Dicarboxylate deuten darauf hin, dass jeweils zwei NpO_2^+ -Oxalat- bzw. Malonatkomplexe gebildet werden, aber nur ein NpO_2^+ -Succinatkomplex. Die unterschiedlich starke bathochrome Verschiebung der NpO_2^+ -Absorptionsbanden mit steigender $[L^{2-}]_{total}$ deutet zudem darauf hin, dass sich

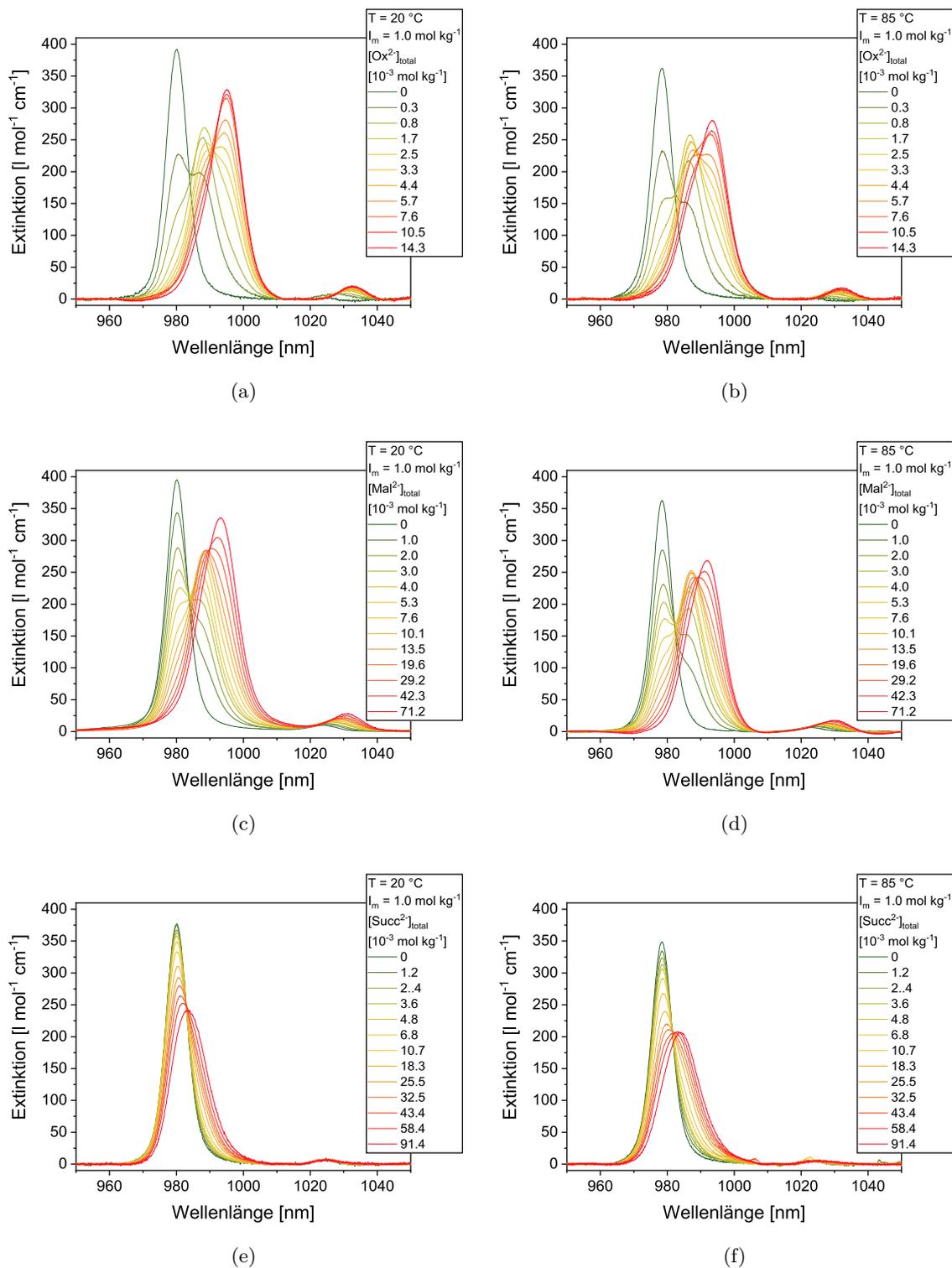


Abbildung 4.11.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[Ox^{2-}]_{total}$ ((a),(b)), $[Mal^{2-}]_{total}$ ((c),(d)) und $[Succ^{2-}]_{total}$ ((e),(f)) für 20 (links) und 85 °C (rechts) bei $I_m = 1.0$.

die Komplexstabilitäten im Succinatsystem von denen des Oxalat- bzw. Malonatssystems signifikant unterscheiden.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 85 °C resultiert in einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions um 1.6 nm auf 978.4 ± 0.1 nm. Die Verschiebung geht einher mit einer Abnahme von ε_{max} auf $358 \pm 71 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Abnahme des molaren Extinktionskoeffizienten und die Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions zu kürzeren Wellenlängen ist identisch mit den Beobachtungen in Kap. 4.1. Analog zur temperaturinduzierten Verschiebung des Absorptionsspektrums des NpO_2^+ -Aquoions sind auch die isobestischen Punkte bei der Oxalat- und Malonatkomplexierung um ca. 1.7 nm bzw. 1.2 nm hypsochrom verschoben (vgl. Tab. 4.6). Bei 85 °C ist auch ein zweiter isobestischer Punkt im NpO_2^+ -Succinatsystem zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass mit Erhöhung der Temperatur ein weiterer Succinatkomplex gebildet wird.

Tabelle 4.6.: Isobestische Punkte ($\lambda_{iso,1}$, $\lambda_{iso,2}$) für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ bei $I_m = 1.0$ und 20, 85 °C. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	i	$\lambda_{iso,i}$ [nm]		
		Oxalat	Malonat	Succinat
20	1	984.2 ± 0.2	984.1 ± 0.1	983.1 ± 0.2
	2	990.9 ± 0.2	990.1 ± 0.2	-
85	1	982.4 ± 0.1	982.3 ± 0.1	981.5 ± 0.1
	2	989.7 ± 0.1	988.9 ± 0.2	983.6 ± 0.2

Der Einfluss von Temperatur und Ionenstärke auf die Lage der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Ions wird ausführlich in Kap. 5 diskutiert.

Die durch die Komplexierung von NpO_2^+ hervorgerufene bathochrome Verschiebung der Absorptionsspektren nimmt sowohl für Ox^{2-} als auch für Mal^{2-} mit steigender Temperatur leicht ab. Dies deutet darauf hin, dass die jeweiligen Oxalat- und Malonatkomplexe mit steigender Temperatur zu niedrigeren Anteilen gebildet werden. Gegenteiliges wird für die Komplexierung von NpO_2^+ mit $Succ^{2-}$ beobachtet. Hier nimmt die Rotverschiebung der Spektren mit steigender Temperatur zu. Dies äußert sich auch in einer Verbreiterung der Absorptionsbande, die bei 85 °C von 7.3 auf 13.2 nm zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass bei erhöhten Temperaturen größere Anteile der Succinatkomplexe vorliegen.

4.2.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe

Die Einzelkomponentenspektren der verschiedenen NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe werden wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben entwickelt. Die so erhaltenen Spektren sind für 20 und 85 °C in Abb. 4.12 dargestellt. Die Absorptionsbanden der Komplexspezies zeigen eine bathochrome Verschiebung zum Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions. Dabei fällt auf, dass die bathochrome Verschiebung für die $NpO_2(Ox)_n^{1-2n}$ - und $NpO_2(Mal)_n^{1-2n}$ -Komplexe deutlich ausgeprägter

ist verglichen mit den $NpO_2(Succ)_n^{1-2n}$ -Komplexen. Die molaren Extinktionskoeffizienten der Spektren für die Oxalat- bzw. Malonatkomplexe sind nur geringfügig von dem des freien NpO_2^+ -Ions verschieden. Die Extinktionskoeffizienten für die Spektren der Succinatkomplexe sind deutlich geringer und vergleichbar mit denen der Acetatkomplexe (vgl. Tab. 4.1). Eine detaillierte Übersicht über die spektroskopischen Charakteristika der Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Komplexe mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ bei 20 und 85 °C ist in Tab. 4.7 gegeben.

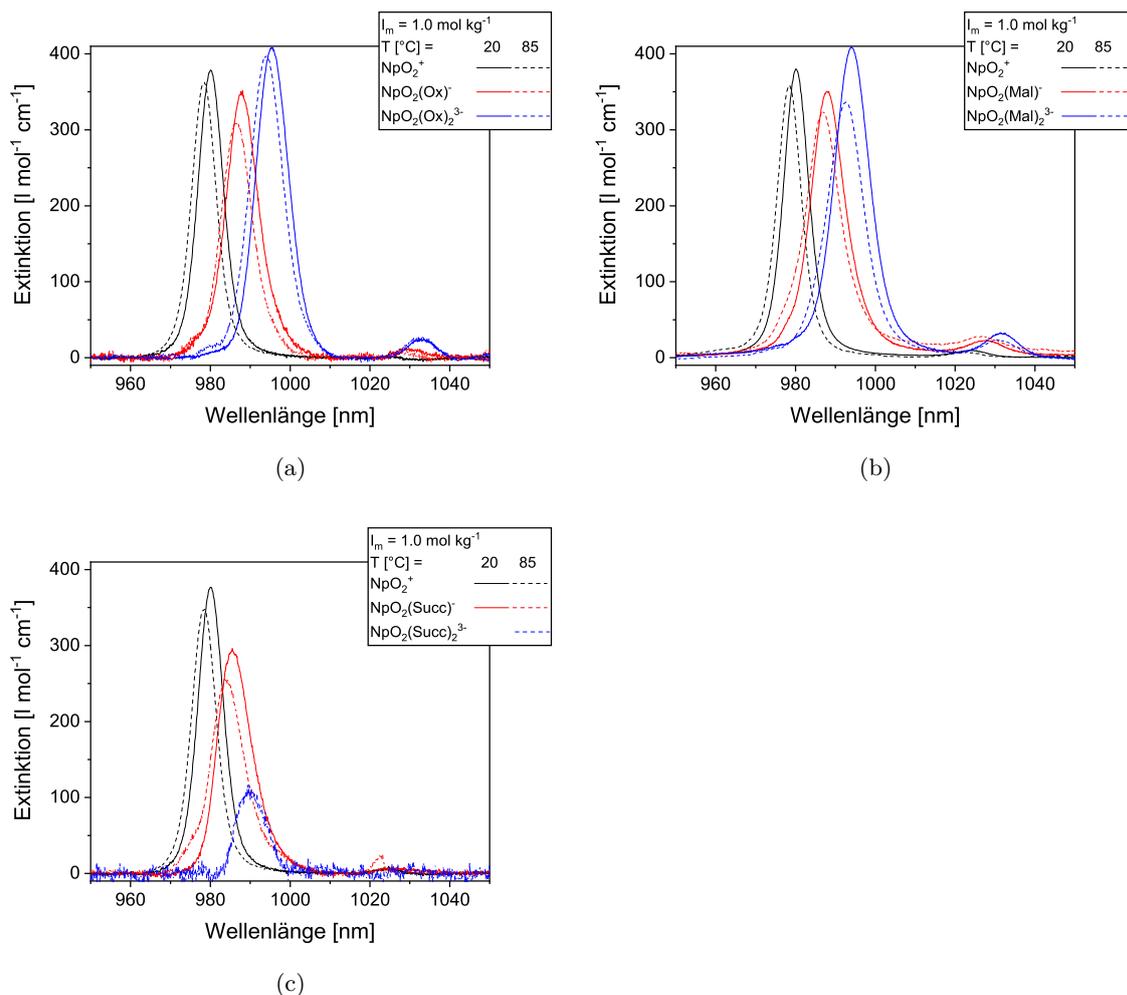


Abbildung 4.12.: Einzelkomponentenspektren der $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) für $L^{2-} = Ox^{2-}$ (a), Mal^{2-} (b) und $Succ^{2-}$ (c) für 20 (ganze Linien) und 85 °C (gestrichelte Linien) bei $I_m = 1.0$.

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Absorptionsbanden der 1:1-Komplexe von NpO_2^+ mit Ox^{2-} und Mal^{2-} bei 20 °C um ca. 7.9 nm bathochrom zu dem Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions verschoben sind. Die Spektren der entsprechenden 1:2-Komplexe sind um ca. 14.9 nm bathochrom verschoben. Im Vergleich dazu ist bei den Succinatkomplexen die Verschiebung der Absorptionsbande schwächer ausgeprägt. Für die erste Succinatspezies beträgt die Verschiebung 5.5 nm und für die zweite 11.3 nm.

Tabelle 4.7.: Spektroskopische Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und der NpO_2^+ -Komplexe mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ für 20 und 85 °C bei $I_m = 1.0$. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	Komplex	λ_{max} [nm]	ϵ_{max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{FWHM} [nm]
20	NpO_2^+	980.1 ± 0.1	396 ± 4	7.4 ± 0.4
	$NpO_2(Ox)^-$	987.8 ± 0.1	367 ± 16	9.4 ± 0.5
	$NpO_2(Ox)_2^{3-}$	995.4 ± 0.1	426 ± 18	9.6 ± 0.5
	$NpO_2(Mal)^-$	988.0 ± 0.1	365 ± 14	10.1 ± 0.5
	$NpO_2(Mal)_2^{3-}$	994.1 ± 0.2	425 ± 16	10.5 ± 0.6
	$NpO_2(Succ)^-$	985.4 ± 0.1	311 ± 5	9.9 ± 0.5
85	NpO_2^+	978.4 ± 0.1	374 ± 10	7.3 ± 0.4
	$NpO_2(Ox)^-$	986.5 ± 0.1	323 ± 13	9.2 ± 0.5
	$NpO_2(Ox)_2^{3-}$	993.9 ± 0.1	414 ± 17	9.7 ± 0.5
	$NpO_2(Mal)^-$	986.7 ± 0.2	337 ± 13	10.4 ± 0.6
	$NpO_2(Mal)_2^{3-}$	992.6 ± 0.2	348 ± 14	10.8 ± 0.6
	$NpO_2(Succ)^-$	983.7 ± 0.2	269 ± 13	9.7 ± 0.5
	$NpO_2(Succ)_2^{3-}$	989.7 ± 0.2	117 ± 6	8.6 ± 0.4

Durch Erhöhung der Temperatur verschiebt sich die Bande des freien NpO_2^+ um 1.7 nm hypsochrom auf 978.4 ± 0.1 nm. Die Spektren der ersten und zweiten Oxalat- bzw. Malonatkomplexspezies verschieben sich hingegen jeweils nur um ca. 1.3 nm zu kürzeren Wellenlängen, während die temperaturinduzierte hypsochrome Verschiebung für $NpO_2(Succ)^-$ 1.7 nm beträgt. Somit ist der Einfluss der Temperatur auf die Bandenlage bei den Succinatkomplexen stärker ausgeprägt.

Die ähnliche Verschiebung der Absorptionsbanden der NpO_2^+ -Komplexe mit Ox^{2-} - und Mal^{2-} lässt darauf schließen, dass diese Spezies eine vergleichbare Koordinationsstruktur aufweisen. Ein Vergleich der Absorptionsbanden der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe mit den Banden der Monocarboxylatkomplexe zeigt, dass für Ox^{2-} - und Mal^{2-} die Einzelkomponentenspektren um den doppelten Betrag bathochrom verschoben sind (vgl. Tab. 4.1). Dies lässt vermuten, dass diese Liganden mit NpO_2^+ Chelatkomplexe bilden und über beide Carboxylat-Gruppen (*Side-On*) an das Metallzentrum binden. Die Einzelkomponentenspektren der beiden Succinatkomplexe dagegen sind mit denen der entsprechenden Acetatkomplexe vergleichbar, was auf eine *End-On*-Koordination des Succinats über eine Carboxylat-Gruppe an das NpO_2^+ hindeutet.

4.2.3. Speziation und Komplexstöchiometrie

Die durch subtraktive Entfaltung der Absorptionsspektren erhaltenen Speziesverteilungen für die Bildung der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe sind in Abb. 4.13 für 20 und 85 °C gezeigt. Bei allen drei Dicarboxylaten ist bei 20 °C mit steigender Ligandkonzentration eine sukzessive Abnahme der Molfraktionen des NpO_2^+ -Aquoions zu beobachten, wobei im Falle von

Ox^{2-} und Mal^{2-} zwei $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe gebildet werden, für $Succ^{2-}$ hingegen nur $NpO_2(Succ)^-$. Die Speziationen der verschiedenen Dicarboxylate unterscheiden sich dahingehend, dass mit steigender C-Kettenlänge deutlich höhere Ligandkonzentrationen für die Komplexbildung benötigt werden. Somit wird die Komplexierung von NpO_2^+ ausgehend von Oxalat über Malonat zu Succinat schwächer.

Die Erhöhung der Temperatur hat unterschiedliche Effekte auf die Speziesverteilung der gebildeten Komplexe mit den drei Liganden. Im Fall von Ox^{2-} nehmen die Speziesanteile beider Komplexspezies bei gleicher $[Ox^{2-}]_{eq.}$ geringfügig ab. Dies resultiert in einer Verschiebung der Speziation zu höheren Ligandkonzentrationen. Ein gegenläufiger Effekt wird für das Malonatsystem beobachtet. Durch die Temperaturerhöhung werden bereits bei niedrigen $[Mal^{2-}]_{eq.}$ höhere Anteile der Komplexe gebildet und die Speziation verschiebt sich zu niedrigeren Ligandkonzentrationen. Gleiches wird auch für die Komplexierung von NpO_2^+ mit $Succ^{2-}$ beobachtet. Zudem wird durch Erhöhung der Temperatur eine weitere $Succ^{2-}$ -Komplexspezies gebildet. Diese wird ab 50 °C beobachtet. Die Änderungen der Speziationen mit steigender Temperatur deuten darauf hin, dass die Komplexierung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} exotherm abläuft, wohingegen die Mal^{2-} - und $Succ^{2-}$ -Komplexe eine endotherme Reaktionsenthalpie aufweisen.

Zur Verifizierung der verwendeten Einzelkomponentenspektren und der Komplexstöchiometrie werden Steigungsanalysen durchgeführt. Hierbei wird analog den Ausführungen in Kap. 4.1.3 vorgegangen. Es wird ein vergleichbares Komplexierungsmodell (vgl. Gl. 4.1.1) angenommen und die Steigungsanalysen gemäß Gl. 4.1.4 durchgeführt.

Da es sich bei den untersuchten Liganden um die Basen von Dicarbonsäuren handelt und diese zweifach protoniert werden können, müssen auch hier die Protonierungsreaktionen bei der Berechnung der freien Ligandkonzentration $[L^{2-}]_{eq.}$ berücksichtigt werden. Des Weiteren ist für Oxalat, Malonat und Succinat bekannt, dass diese mit Na^+ Komplexe bilden. Diese müssen ebenfalls bei der Berechnung von $[L^{2-}]_{eq.}$ miteinbezogen werden. Daraus ergeben sich folgende Gleichgewichtsreaktionen des Liganden für die Berechnung von $[L^{2-}]_{eq.}$:



Die Protonierungskonstanten für Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ sowie deren Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeiten sind bekannt, sodass die Gleichgewichtskonzentrationen von $[L^{2-}]_{eq.}$, $[HL^-]_{eq.}$ und $[H_2L]_{eq.}$ mit den in der Literatur angegebenen pK_S -Werten berechnet werden können (Gl. 4.2.18 und 4.2.19). Auch die Gleichgewichtskonstante K_{Na} für die

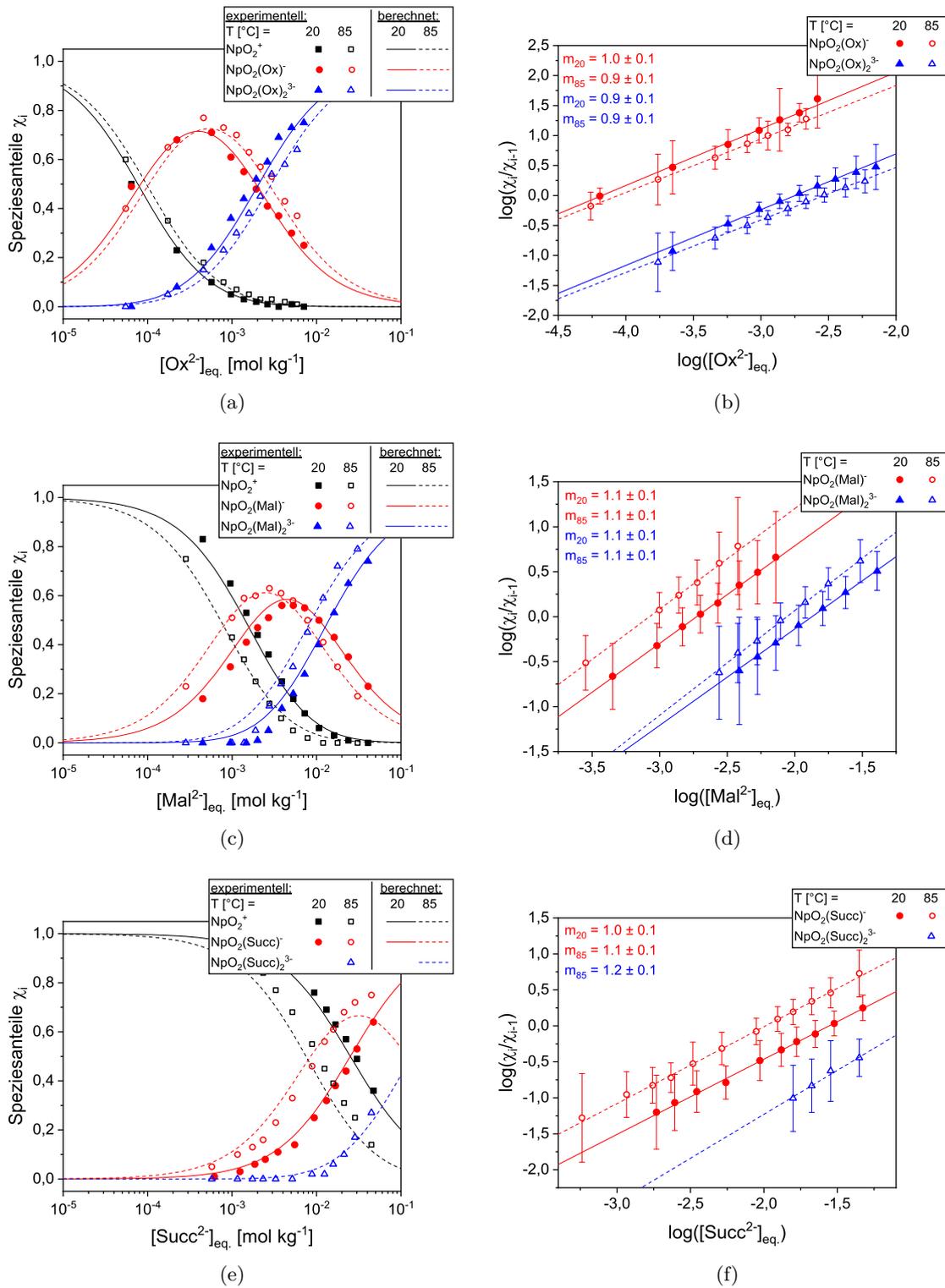


Abbildung 4.13.: (a, c, e) Speziesverteilung der $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) in Abhängigkeit der $[L^{2-}]_{eq.}$; (b, d, f) doppellogarithmische Auftragung der Speziesanteile gemäß Gl. 4.1.4 gegen $\log([L^{2-}]_{eq.})$ und lineare Regression. $I_m = 1.0$; $T = 20$ und 85 °C. $L^{2-} = Ox^{2-}$ (oben), Mal^{2-} (mitte) und $Succ^{2-}$ (unten).

Bildung der jeweiligen NaL^- -Komplexe ist in der Literatur gegeben. [146–149]

$$K_{S1} = \frac{[HL^-]_{eq.} \cdot [H^+]_{eq.}}{[H_2L]_{eq.}} \quad (4.2.18)$$

$$K_{S2} = \frac{[L^{2-}]_{eq.} \cdot [H^+]_{eq.}}{[HL^-]_{eq.}} \quad (4.2.19)$$

$$K_{Na} = \frac{[NaL^-]_{eq.}}{[L^{2-}]_{eq.} \cdot [Na^+]_{eq.}} \quad (4.2.20)$$

Die Komplexierung von NpO_2^+ mit den unterschiedlichen Dicarboxylaten kann bei der Berechnung von $[L^{2-}]_{eq.}$ aufgrund der geringen Metallionenkonzentrationen vernachlässigt werden ($[L^{2-}]_{eq.} \gg [NpO_2^+]_{total}$). Die Berechnung von $[L^{2-}]_{eq.}$ unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgt mit dem Programm *Hyperquad HySS* Version 4.0.31. [150] Die Temperaturabhängigkeit von K_{S1}^0 , K_{S2}^0 und K_{Na}^0 wird aus der integrierten Van't Hoff-Gleichung mit den in der Literatur gegebenen $\Delta_R H_m^0$ -Werten erhalten. [146–149] Ionenstärkeeffekte auf die Gleichgewichtskonstanten werden anschließend bei einer gegebenen Temperatur durch Anwendung der SIT berücksichtigt. Die hierfür verwendeten thermodynamischen Daten und SIT-Modellierungsparameter sind im Anhang in Tab. A.6 und A.7 aufgeführt.

Die Auftragung von $\log\left(\frac{NpO_2L_n^{1-2n}}{NpO_2L_{n-1}^{1-2(n-1)}}\right)$ gegen $\log(L_{eq.}^{2-})$ ist in Abb. 4.13 für die dargestellten Speziationsdiagramme gezeigt. In allen drei Systemen werden zwischen 20 und 85 °C Steigungen von 0.9 ± 0.1 bis 1.2 ± 0.1 erhalten. Daraus folgt, dass für Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ mit steigender Ligandkonzentration Komplexe der Stöchiometrie $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ mit $n = 1, 2$ gebildet werden. Eine Komplexierung von NpO_2^+ mit HL^- , H_2L bzw. NaL^- kann aufgrund der Steigungsanalysen ausgeschlossen werden.

4.2.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktionen

Die thermodynamischen Daten der Komplexierung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ für den IUPAC-Standardzustand werden aus der Ionenstärkeabhängigkeit dieser Reaktionen bei steigender $[NaCl]_{total}$ und $[NaClO_4]_{total}$ als Hintergrundelektrolyte im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C bestimmt. Die bei unterschiedlichen Temperaturen als Funktion der Ionenstärke bestimmten konditionalen Stabilitätskonstanten werden nach der SIT auf $I_m = 0$ extrapoliert (vgl. Kap. 4.1.4). Für alle Systeme wird hierbei ein linearer Zusammenhang zwischen $\log \beta'_i(T) - \Delta z^2 \cdot D$ und I_m beobachtet. Eine Zusammenfassung der so erhaltenen $\log \beta'_i(T)$ für die Untersuchungen unter Variation von $[NaCl]_{total}$ bzw. $[NaClO_4]_{total}$ ist im Anhang in Tab. A.13 aufgeführt. Die $\log \beta'_i(T)$ -Werte der einzelnen Komplexspezies sind für beide Elektrolyte im Rahmen der Fehler in sehr guter Übereinstimmung, weshalb gemittelte $\log \beta'_{\varnothing,i}(T)$ -Werte berechnet werden. Eine Übersicht der so erhaltenen thermodynamischen Stabilitätskonstanten $\log \beta'_{\varnothing,i}(T)$ für die jeweiligen NpO_2^+ - Ox^{2-} -, $-Mal^{2-}$ - und $Succ^{2-}$ -Komplexe ist in Tab. 4.8 gegeben.

Aus der Temperaturabhängigkeit von $\log \beta'_{\varnothing,1}(T)$ geht hervor, dass mit steigender Tempe-

Tabelle 4.8.: Thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$ für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C. Werte gemittelt aus den Ergebnissen für die Hintergrundelektrolyte $NaCl$ und $NaClO_4$. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

	T [°C]	Oxalat $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$	Malonat $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$	Succinat $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$
$NpO_2^+ + L^{2-} \rightleftharpoons NpO_2(L)^-$	20	4.54 ± 0.08	3.31 ± 0.07	2.13 ± 0.15
	30	4.53 ± 0.09	3.41 ± 0.08	2.11 ± 0.14
	40	4.50 ± 0.08	3.42 ± 0.09	2.12 ± 0.10
	50	4.54 ± 0.08	3.51 ± 0.08	2.19 ± 0.10
	60	4.48 ± 0.12	3.50 ± 0.09	2.26 ± 0.12
	70	4.48 ± 0.12	3.54 ± 0.08	2.36 ± 0.11
	80	4.50 ± 0.15	3.56 ± 0.09	2.53 ± 0.20
	85	4.52 ± 0.13	3.61 ± 0.08	2.56 ± 0.22
$NpO_2^+ + 2L^{2-} \rightleftharpoons NpO_2(L)_2^{3-}$	20	6.28 ± 0.07	3.90 ± 0.11	-
	30	6.18 ± 0.07	3.99 ± 0.08	-
	40	6.09 ± 0.06	4.04 ± 0.10	-
	50	6.13 ± 0.06	4.20 ± 0.09	1.41 ± 0.21
	60	6.03 ± 0.09	4.20 ± 0.14	1.67 ± 0.15
	70	6.00 ± 0.09	4.25 ± 0.11	1.77 ± 0.16
	80	5.98 ± 0.11	4.30 ± 0.11	2.00 ± 0.22
	85	6.00 ± 0.09	4.35 ± 0.12	2.26 ± 0.24

ratur die Komplexstabilität von $NpO_2(Ox)^-$ nahezu keine Änderung aufweist, wohingegen für die Malonat- und Succinatkomplexe eine Zunahme von $\log \beta_{\varnothing,1}^0(T)$ zu beobachten ist. Für $NpO_2(Mal)^-$ nimmt $\log \beta_{\varnothing,1}^0(T)$ um 0.30 logarithmische Einheiten, für $NpO_2(Succ)^-$ um 0.43 logarithmische Einheiten zu. Im Falle der 1:2-Komplexe ist die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten für alle Komplexspezies generell stärker ausgeprägt. Für $NpO_2(Ox)_2^{3-}$ wird eine Abnahme von $\log \beta_{\varnothing,2}^0(T)$ um 0.28 logarithmische Einheiten beobachtet, wohingegen für den analogen Malonatkomplex ein Anstieg von 0.45 erfolgt. Die Bildung des 1:2-Succinatkomplexes lässt sich bei Temperaturen unter 50 °C aufgrund der geringen Speziesanteile nicht quantifizieren (vgl. Kap. 4.2.3). Dennoch ist zwischen 50 und 85 °C ein Anstieg von $\log \beta_{\varnothing,2}^0(T)$ um 0.85 logarithmische Einheiten zu beobachten. Das Temperaturverhalten von $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$ zeigt, dass die Bildung von $NpO_2(Ox)_n^{1-2n}$ ($n = 1, 2$) exotherm verläuft, wohingegen $NpO_2(Mal)_n^{1-2n}$ und $NpO_2(Succ)_n^{1-2n}$ ($n = 1, 2$) endotherm gebildet werden.

Ein Vergleich der $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$ -Werte der untersuchten Systeme zeigt, dass mit zunehmender Kettenlänge des Kohlenstoffrückgrats der Liganden die Stabilitätskonstanten der Komplexe sukzessive abnehmen. Für die 1:1-Komplexe nimmt $\log \beta_{\varnothing,1}^0(20 \text{ °C})$ schrittweise um jeweils 1.2 ab. Für die 1:2-Komplexe erfolgt eine Abnahme von $\log \beta_{\varnothing,2}^0(20 \text{ °C})$ um 2.4 von Ox^{2-} zu Mal^{2-} und um 3.2 von Mal^{2-} zu $Succ^{2-}$. Diese deutliche Abnahme der Stabilitätskonstan-

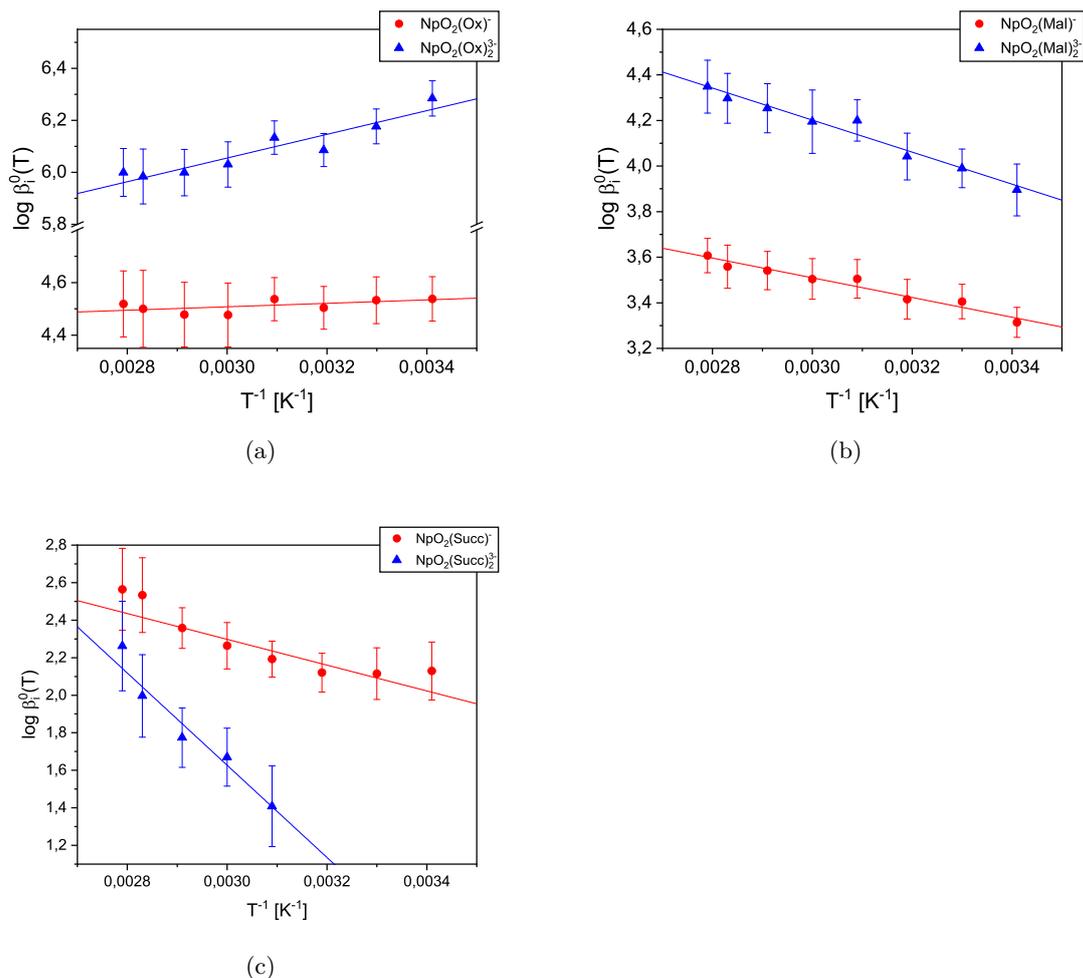


Abbildung 4.14.: Auftragung der $\log \beta_{O,i}^0(T)$ gegen T^{-1} und lineare Regression nach Gl. 4.1.13 für die Bildung von $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ ($n = 1, 2$); $L = Ox^{2-}$ (a), Mal^{2-} (b) und $Succ^{2-}$ (c).

ten deutet darauf hin, dass mit zunehmender Kettenlänge die Komplexbildung zunehmend sterisch gehindert ist.

In Abb. 4.14 sind die $\log \beta_{O,i}^0(T)$ -Werte gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Daten korrelieren für alle drei Ligandensysteme linear mit T^{-1} . Die Berechnung der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_{m,i}^0$ und Standardreaktionsentropie $\Delta_R S_{m,i}^0$ erfolgt somit unter Zuhilfenahme der integrierten Van't Hoff-Gleichung (vgl. Kap. 4.1.4, Gl. 4.1.13). Die so bestimmten thermodynamischen Funktionen sowie die $\log \beta_{O,i}^0(25^\circ C)$ für die einzelnen Komplexspezies sind in Tab. 4.9 zusammen mit Literaturdaten aufgeführt. Die Bildung der $NpO_2(Ox)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) verläuft mit $\Delta_R H_{m,1}^0 = -1.3 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_R H_{m,2}^0 = -8.7 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ schwach exotherm. Mit steigender C-Kettenlänge der Liganden wird die Komplexbildung von NpO_2^+ zunehmend endothermer und stärker durch den Zuwachs der Entropie getrieben.

Aus Tabelle 4.9 geht hervor, dass für das Oxalatsystem die in der Literatur beschriebenen

Tabelle 4.9.: Thermodynamische Funktionen ($\log \beta_{\varnothing,i}^0(25\text{ }^\circ\text{C})$, $\Delta_R H_{m,i}^0$, $\Delta_R S_{m,i}^0$) für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

	Methode / Datenbank	$\log \beta_{\varnothing,i}^0(25\text{ }^\circ\text{C})$	$\Delta_R H_{m,i}^0$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S_{m,i}^0$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Lit.
$NpO_2(Ox)^-$	sp	4.53 ± 0.12	-1.3 ± 0.7	83 ± 2	p.w.
	sx	4.40			[151]
	sp	3.93			[151]
	sx	3.84			[136]
	sp	4.08 ± 0.11			[152]
	NEA-TDB	3.9 ± 0.1			[153]
$NpO_2(Ox)_2^{3-}$	NIST	3.9			[130]
	sp	6.22 ± 0.24	-8.7 ± 1.4	90 ± 5	p.w.
	sx	7.36			[151]
	sp	7.06			[151]
	sp	6.12 ± 0.21			[152]
	NEA-TDB	5.8 ± 0.2			[153]
$NpO_2(Mal)^-$	NIST	5.8			[130]
	sp	3.36 ± 0.11	8.3 ± 0.7	92 ± 2	p.w.
$NpO_2(Mal)_2^{3-}$	NIST	3.16			[130]
	sp	3.95 ± 0.19	13.5 ± 1.1	121 ± 3	p.w.
$NpO_2(Succ)^-$	sp	2.05 ± 0.45	13.2 ± 2.7	83 ± 8	p.w.
	NIST	2.13			[130]
$NpO_2(Succ)_2^{3-}$	sp	0.75 ± 1.22	47.0 ± 7.4	172 ± 22	p.w.

p.w. = diese Arbeit, sp = Spektrophotometrie, sx = Flüssig-Flüssig-Extraktion.

$\log \beta_i^0(25\text{ }^\circ\text{C})$ größtenteils gute Übereinstimmung mit den Daten dieser Arbeit zeigen. In einigen Fällen gibt es aber auch erhebliche Abweichungen selbst innerhalb der Literatur. Für den $NpO_2(Ox)_2^{3-}$ -Komplex beispielsweise variieren die Literaturwerte zwischen $\log \beta_2^0(25\text{ }^\circ\text{C}) = 5.8 - 7.36$ und weichen somit um bis zu 1.1 logarithmische Einheiten von dem Ergebnis aus dieser Arbeit ab. [130, 136, 151–153] Die beobachteten Abweichungen sind dabei unabhängig von der experimentellen Methode und sowohl Daten aus Extraktionsstudien als auch aus spektroskopischen Untersuchungen weisen teilweise größere Abweichungen auf. [136, 151, 152] Die Unterschiede der in der Literatur gegebenen $\log \beta_i^0(25\text{ }^\circ\text{C})$ -Werte für die $NpO_2(Ox)_n^{1-2n}$ -Komplexe resultieren stattdessen zum einen aus sehr kleinen Datensätzen, die für die Extrapolation von $\log \beta'_i$ auf $I_m = 0$ herangezogen wurden, zum anderen wurde $\log \beta_i^0(25\text{ }^\circ\text{C})$ aus konditionalen Daten bei einer konstanten Ionenstärke mit Hilfe der in der NEA-TDB aufgeführten $\varepsilon_{j,k}$ -Werte berechnet ($\varepsilon(Na^+, NpO_2(Ox)^-) = -0.4 \pm 0.1$, $\varepsilon(Na^+, NpO_2(Ox)_2^{3-}) = -0.3 \pm 0.2$). [152, 153] Die Stabilitätskonstanten für $NpO_2(L)^-$ ($L^{2-} = Mal^{2-}, Succ^{2-}$) aus der Literatur sind jedoch mit den hier bestimmten Werten in exzellenter Übereinstimmung. [130, 153] Standardstabilitätskonstanten für die 1:2-Komplexe von NpO_2^+ mit Malonat und Succinat sind in der Literatur nicht verfügbar, die Existenz dieser Spezies wurde in ver-

schiedenen unabhängigen Studien jedoch nachgewiesen. [154–158]

Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_m^0$ und -entropien $\Delta_R S_m^0$ für die Bildung der Dicarboxylatkomplexe sind in der Literatur bislang nicht vorhanden. Lediglich konditionale $\Delta_R H'_m$ - und $\Delta_R S'_m$ -Werte für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} sind verfügbar. Die Komplexierung von NpO_2^+ mit Oxalat wurde von Tian *et al.* spektrophotometrisch und kalorimetrisch als Funktion der Temperatur bei $I_m(NaClO_4) = 1.05$ untersucht. [152] Ein Vergleich der konditionalen Stabilitätskonstanten sowie der Reaktionsenthalpien und -entropien mit Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bei gleichen experimentellen Bedingungen ist in Tab. 4.10 gegeben.

Tabelle 4.10.: Konditionale $\log \beta'_i(25\text{ °C})$ -, $\Delta_R H'_{m,i}$ - und $\Delta_R S'_{m,i}$ -Werte für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} bei $I_m = 1.0$ und Vergleich mit Literaturdaten. [152] Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

	$\log \beta'_i(25\text{ °C})$	$\Delta_R H'_{m,i}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S'_{m,i}$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Lit.
$NpO_2(Ox)^-$	4.12 ± 0.10	-9.7 ± 3.4	48 ± 3	p.w.
	3.57 ± 0.02	-12.2 ± 0.1	27.4 ± 0.6	[152]
$NpO_2(Ox)_2^{3-}$	6.81 ± 0.31	-14.1 ± 2.6	84 ± 8	p.w.
	6.23 ± 0.02	-25.5 ± 0.1	33.7 ± 0.9	[152]

p.w. = diese Arbeit.

Die von Tian *et al.* bestimmten $\log \beta'_i(25\text{ °C})$ -Werte sind 0.6 logarithmische Einheiten niedriger verglichen mit den Werten der vorliegenden Arbeit. [152] Die in der Literatur angegebenen $\Delta_R H'_m$ - und $\Delta_R S'_m$ -Werte wurden mittels kalorimetrischer Titrationsen bestimmt. Für beide Komplexierungsschritte werden negative $\Delta_R H'_m$ angegeben. [152] Der $\Delta_R H'_{m,1}$ -Wert für die Bildung des 1:1-Komplexes ist mit dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit in hervorragender Übereinstimmung. Für den 1:2-Komplex weicht $\Delta_R H'_{m,2}$ jedoch signifikant von dem hier berichteten Wert ab. Die Bildung von $NpO_2(Ox)_2^{3-}$ verläuft nach den Daten von Tian *et al.* deutlich stärker exotherm, wobei die Zunahme der Entropie geringer ist. Eine Ursache für diese Abweichung kann nicht genannt werden.

Weiteren Daten über die Temperaturabhängigkeit der Komplexierung von NpO_2^+ mit Oxalat, Malonat oder Succinat sind in der Literatur nicht verfügbar.

4.2.5. Ioneninteraktionskoeffizienten der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe

Die Anwendung der SIT auf $\log \beta'_i(T)$ und anschließende lineare Regression liefert die $\Delta\varepsilon(T)$ -Werte der jeweiligen Reaktionen mit dem entsprechenden Hintergrundelektrolyt (vgl. Kap. 4.1.5).

In Abb. 4.15 sind die $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte für die Komplexierungsreaktion $NpO_2^+ + n \cdot L^{2-} \rightleftharpoons NpO_2(L)_n^{1-2n}$ ($n = 1, 2$; $L = Ox^{2-}, Mal^{2-}, Succ^{2-}$) als Funktion der Temperatur für beide Elektrolyte ($NaCl, NaClO_4$) dargestellt. Sowohl für die Bildung der 1:1- als auch der 1:2-

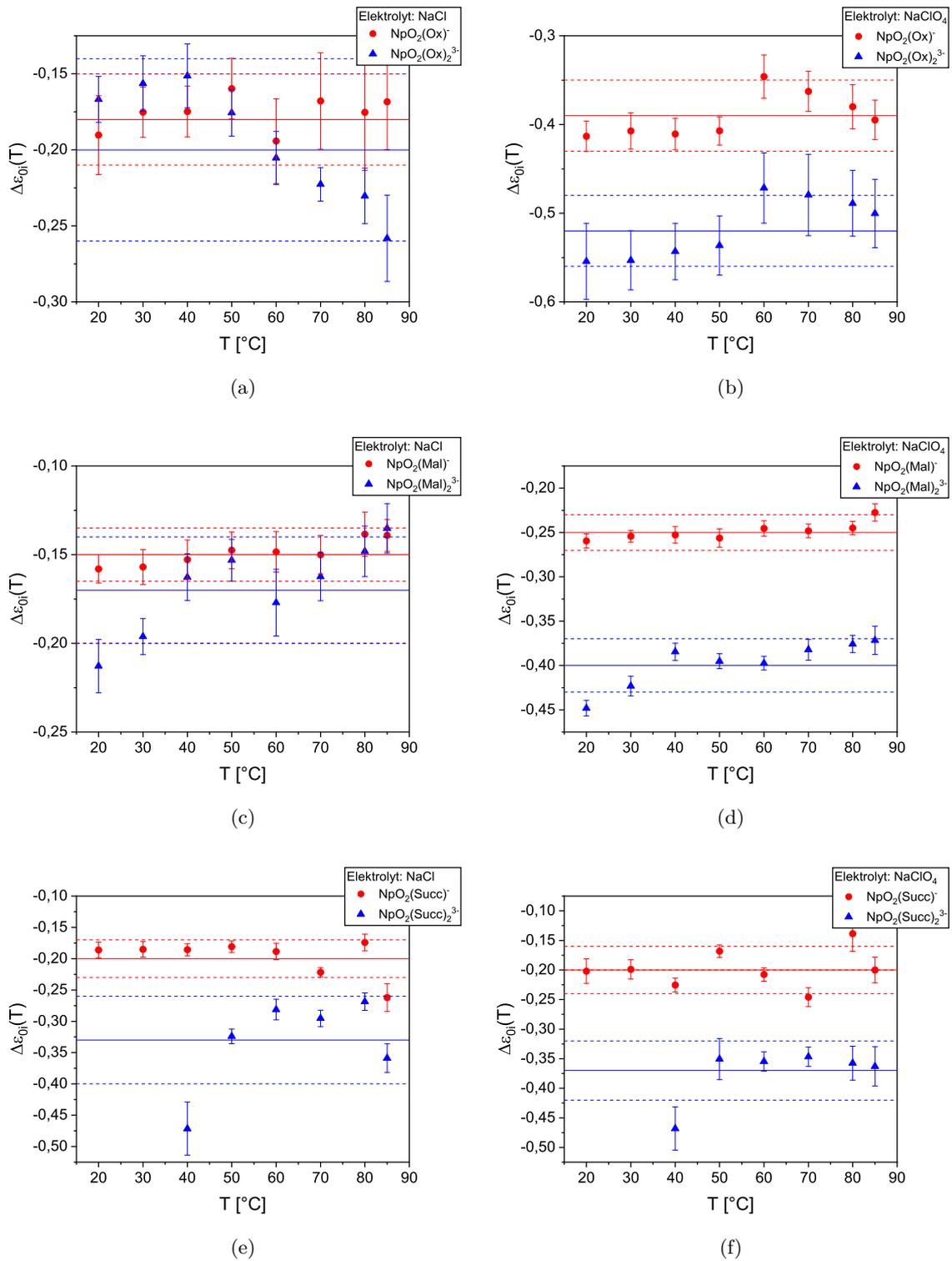


Abbildung 4.15.: $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte für die Komplexbildungsreaktionen $\text{NpO}_2^+ + n \cdot L^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2(L)_n^{1-2n}$ ($n = 1, 2$, $L = \text{Ox}^{2-}$ (oben), Mal^{2-} (mitte), Succ^{2-} (unten)) mit NaCl (links) und NaClO_4 (rechts) als Hintergrundelektrolyt als Funktion der Temperatur.

Komplexe wird in beiden Hintergrundelektrolyten keine signifikante Temperaturabhängigkeit beobachtet. Dies erlaubt es über den untersuchten Temperaturbereich gemittelte $\Delta\varepsilon_{0i}$ -Werte für die einzelnen Reaktionsschritte anzugeben.

Nach Gl. 4.1.14 lassen sich aus den gemittelten $\Delta\varepsilon_{0i}$ -Werten die binären Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$ der einzelnen Komplexspezies mit den Kationen der Hintergrundelektrolyte berechnen. Zur Berechnung von $\varepsilon_{j,k}$ werden die in der NEA-TDB geführten und zusätzlich aus Literaturdaten berechneten Ioneninteraktionskoeffizienten der Liganden (vgl. Tab. A.6) sowie $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-) = 0.25 \pm 0.05$, $\varepsilon(NpO_2^+, Cl^-) = 0.09 \pm 0.05$ verwendet. [130, 131, 146–149]. Die berechneten binären Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$ der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe sind im Folgenden aufgelistet:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Ox)^-) &= -0.17 \pm 0.06 \\ \varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Ox)^-) &= -0.22 \pm 0.06 \\ \varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Ox)_2^{3-}) &= -0.27 \pm 0.08 \\ \varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Ox)_2^{3-}) &= -0.43 \pm 0.09 \\ \varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Mal)^-) &= -0.12 \pm 0.06 \\ \varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Mal)^-) &= -0.06 \pm 0.04 \\ \varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Mal)_2^{3-}) &= -0.2 \pm 0.06 \\ \varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Mal)_2^{3-}) &= -0.27 \pm 0.05 \\ \varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Succ)^-) &= -0.02 \pm 0.04 \\ \varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Succ)^-) &= 0.14 \pm 0.04 \\ \varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Succ)_2^{3-}) &= -0.06 \pm 0.08 \\ \varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Succ)_2^{3-}) &= 0.06 \pm 0.06 \end{aligned}$$

In der Literatur sind lediglich für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Oxalat Ioneninteraktionskoeffizienten gegeben. In der NEA-TDB wurden Stabilitätskonstanten aus verschiedenen Studien bei unterschiedlichen Ionenstärken verglichen und die Ionenstärkeabhängigkeit dieser Werte mit der SIT angepasst. [153] Daraus ergaben sich folgende Koeffizienten: $\varepsilon(Na^+, NpO_2(Ox)^-) = -0.4 \pm 0.1$ und $\varepsilon(Na^+, NpO_2(Ox)_2^{3-}) = -0.3 \pm 0.2$. Diese Werte zeigen gewissen Abweichungen zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Mögliche Fehler in den Literaturdaten ergeben sich aufgrund der starken Streuung der $\log \beta'_i$ -Werte, welche in der NEA-TDB für die SIT-Analysen verwendet wurden, und der Abweichung von der Linearität in der Auftragung von $\log \beta'_i - \Delta z^2 \cdot D$ gegen I_m . [153] Die in dieser Arbeit bestimmten Stabilitätskonstanten beruhen hingegen auf einem großen, einheitlichen Datensatz und einer exzellenten Linearität der SIT-Auftragungen, wodurch die Fehler der Ergebnisse deutlich reduziert werden.

Ein Vergleich der Ioneninteraktionskoeffizienten einzelner Komplexspezies, bestimmt aus

der Variation von $[NaCl]_{total}$ und $[NaClO_4]_{total}$, zeigt, dass die Werte teils erheblich voneinander abweichen, obwohl nach der SIT-Regression identische $\varepsilon_{j,k}$ -Werte erhalten werden sollten. Vergleichbare Differenzen wurden bereits bei den Monocarboxylatkomplexen beobachtet. Dort wurde diese auf ein möglicherweise fehlerhaftes $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-)$ in der NEA-TDB zurückgeführt, welches ganz offensichtlich auch hier für die beobachteten Abweichungen verantwortlich ist. [131]

Nichtsdestotrotz werden nach der SIT-Regression für beide Hintergrundelektrolyte gleiche $\log \beta_i^0(T)$ -Werte erhalten, was bedeutet, dass die Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexbildung für die jeweiligen Hintergrundelektrolyte ($NaClO_4$, $NaCl$) mit den in der NEA-TDB aufgeführten und den hier bestimmten $\varepsilon_{j,k}$ -Werten richtig beschrieben wird.

4.2.6. Strukturuntersuchungen der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe

Die Struktur der NpO_2^+ -Komplexe mit den Dicarboxylaten wird mittels *Extended X-Ray Absorption Fine-Structure*-Spektroskopie (EXAFS) und ATR-Infrarotspektroskopie untersucht. Zusätzlich werden die experimentellen Ergebnisse durch quantenmechanische Rechnungen zur Stabilität verschiedener Konstitutionsisomere der Komplexspezies ergänzt.

Durch die strukturelle Charakterisierung der gebildeten Komplexe sollen die Koordinationsmoden der Liganden an das Metallzentrum bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Ergebnisse lassen sich das thermodynamische Verhalten sowie die spektroskopischen Eigenschaften der gebildeten Komplexe auf molekularer Ebene besser verstehen und sterische Einflüsse der Liganden auf die Komplexstabilität nachweisen.

EXAFS-Spektroskopie

Mit der EXAFS-Spektroskopie an der Np- L_{III} -Kante lassen sich die Abstände der koordinierenden Sauerstoffatome ($O_{eq.}$) und Kohlenstoffatome (C_c) der Carboxylat-Gruppen zum Metallzentrum bestimmen. Neben den Ligand-O-Atomen koordinieren auch H_2O -Moleküle in der äquatorialen Ebene an das NpO_2^+ -Ion, wobei äquatorial insgesamt fünf Koordinationsplätze zur Verfügung stehen. [45, 88] Zwischen den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle und denen der Carbonsäuren kann jedoch nicht unterschieden werden. Es lassen sich daher lediglich gemittelte Sauerstoffabstände in der äquatorialen Ebene bestimmen. Die axialen O-Atome (O_{ax}) des NpO_2^+ -Ions lassen sich jedoch aufgrund ihrer deutlich kürzeren Bindungslängen von den äquatorialen O-Atomen (O_{eq}) unterscheiden. Aus den Abständen der C-Atome (C_c) zum Metallzentrum lassen sich darüber hinaus wesentliche Rückschlüsse auf die Koordinationsmoden der Dicarboxylatliganden mit NpO_2^+ ziehen.

In Abb. 4.16 ist schematisch die Reaktion eines Dicarboxylats mit NpO_2^+ unter Bildung eines 1:1-Komplexes gezeigt. Der Ligand bindet in der äquatorialen Ebene an das Metallzentrum, wobei zwischen zwei Koordinationsmoden unterschieden werden kann. Einerseits kann der Ligand *End-On* über eine COO^- -Gruppe an das NpO_2^+ binden, andererseits ist

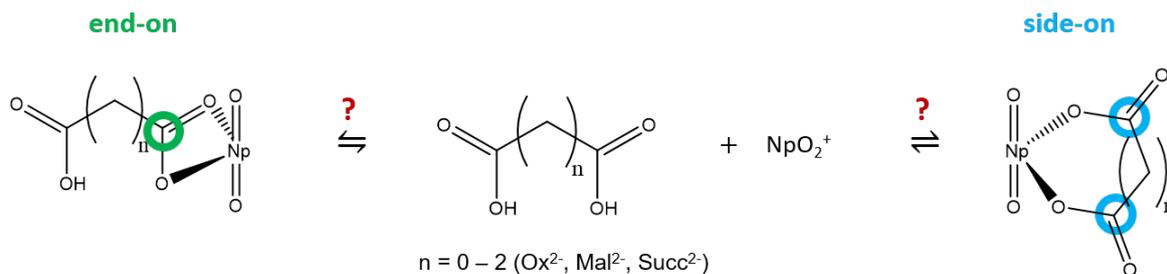


Abbildung 4.16.: Mögliche Koordinationsmoden der Dicarboxylat-Liganden Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ in der äquatorialen Ebene an das NpO_2^+ -Ion. Die Koordination der Wassermoleküle in der ersten Schale ist aufgrund der besseren Übersicht nicht dargestellt.

eine *Side-On*-Koordination über beide Carboxylat-Gruppen unter Ausbildung eines Chelatkomplexes möglich. Hierbei sind die Sauerstoffabstände $R(O_{ax})$ der koordinierenden COO^- -Gruppen jeweils gleich, jedoch unterscheiden sich die C_c -Kohlenstoffabstände zum Metallzentrum ($R(C_c)$) für die beiden Bindungsarten signifikant. Im Falle einer *Side-On*-Koordination werden deutlich längere C_c -Abstände im Vergleich zu der *End-On*-Koordination erhalten ($R(C_c)_{End-On} < R(C_c)_{Side-On}$). Die relevanten Kohlenstoffatome sind in der Abbildung farblich hervorgehoben.

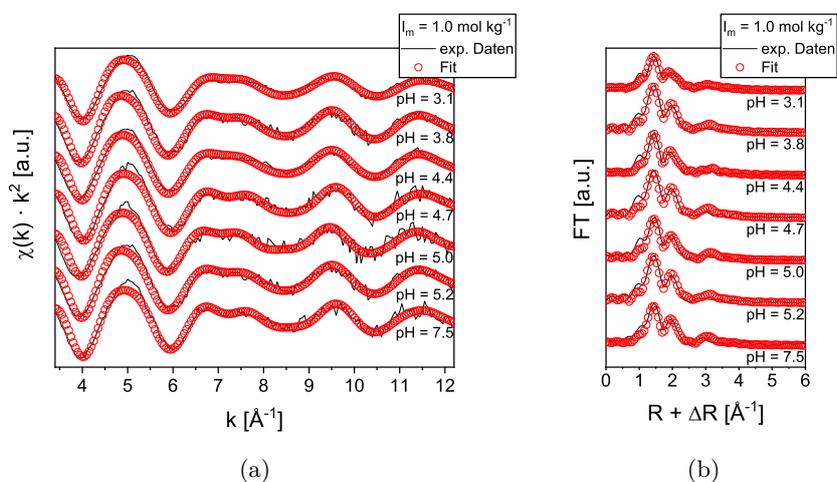


Abbildung 4.17.: (a) k^2 -gewichtete Np- L_{III} -EXAFS-Spektren (schwarze Linie) von NpO_2^+ in Anwesenheit von Malonat als Funktion des pH_c -Wertes bei $I_m = 1.0$ und mit EXAFSPAK berechnete Anpassungen (rote Kreise); (b) zugehörige Fouriertransformationen. [93]

Zur strukturellen Untersuchung der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ werden EXAFS-Messungen bei konstantem I_m und $[L^{2-}]_{total}$ unter Variation des pH_c -Wertes durchgeführt, wodurch sich die Strukturparameter der verschiedenen gebildeten Komplexspezies bestimmen lassen.

Die k^2 -gewichteten Np- L_{III} -EXAFS-Spektren von NpO_2^+ in Anwesenheit von Malonat

als Funktion des pH-Wertes sowie die korrespondierenden Fourier-Transformationen sind in Abb. 4.17 gezeigt. Die entsprechenden EXAFS-Spektren für das Oxalat- und Succinatsystem und die zugehörigen Fourier-Transformationen sind im Anhang A.8 aufgeführt. Eine detaillierte Auflistung der Ergebnisse der Datenanalysen findet sich ebenfalls in Kap. A.8. Die EXAFS-Spektren für alle drei Ligandensysteme werden wesentlich durch die axialen Sauerstoffatome des NpO_2^+ -Ions ($R(O_{ax}) \approx 1.84 \pm 0.01 \text{ \AA}$) sowie die äquatorialen Sauerstoffatome ($R(O_{eq}) \approx 2.46 \pm 0.03 \text{ \AA}$) in der ersten Koordinationsschale dominiert (vgl. Tab. 4.11). Die ermittelten Sauerstoffabstände sind hierbei in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturdaten. [45, 88, 159–162] Weiterhin wird in der äquatorialen Ebene eine Koordinationszahl zwischen 3.7 und 5.4 erhalten. Dies ist im Rahmen der Fehler bei der Bestimmung von Koordinationszahlen mittels der EXAFS-Spektroskopie von ca. ± 1 mit dem Erwartungswert von 5 äquatorialen Koordinationsplätzen in guter Übereinstimmung. [45, 86] Die Abstände der axialen und äquatorialen O-Atome zeigen keinen Unterschied für die verschiedenen Dicarboxylatkomplexe und sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für die NpO_2^+ -Acetat- und -Propionatkomplexe (siehe Tab. 4.11). [133, 159] Dies verdeutlicht, dass der Koordinationsmodus der Liganden lediglich anhand der Kohlenstoffbindungsängen bestimmt werden kann.

Tabelle 4.11.: Bindungsabstände der O- und C-Atome für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ bestimmt mittels EXAFS-Spektroskopie an der Np- L_{III} -Kante und Vergleich mit Literaturdaten zur Komplexierung von NpO_2^+ mit Ac^- und $Prop^-$. [133, 159]

$R \text{ [\AA]}$	Acetat [159]	Propionat [133]	Oxalat	Malonat	Succinat
O_{ax}	1.84(1)	1.82(1)	1.85(1)	1.85(1)	1.83(1)
O_{mul}	3.67(3)		3.69(2)	3.68(1)	3.66(2)
O_{eq}	2.51(1)	2.47(1)	2.45(1)	2.48(2)	2.48(2)
C_c	2.91(2)	2.87(3)	3.39(4)	3.41(4)	2.83(5)

O_{ax} : axiale Sauerstoffatome, O_{mul} : Mehrfachstreuung der axialen Sauerstoffatome; O_{eq} : äquatoriale Sauerstoffatome; C_c : Kohlenstoffatome der koordinierenden COO^- -Gruppen

Aus den Ergebnissen der EXAFS-Auswertungen geht für alle drei Liganden hervor, dass mit steigender Protonenkonzentration die mittlere Anzahl an Kohlenstoffatomen C_c von koordinierenden COO^- -Gruppen sukzessive abnimmt. Dies entspricht dem erwarteten Trend, dass sich mit steigender Protonenkonzentration die Speziation zum NpO_2^+ -Aquoion hin verschiebt. Die Abstände von C_c zum Metallzentrum betragen dabei für Ox^{2-} und Mal^{2-} im Mittel ca. $3.40 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Im Succinatsystem hingegen ist dieser Abstand deutlich kürzer und beläuft sich im Mittel auf $2.83 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

In der Literatur sind nur wenige strukturelle Daten zu NpO_2^+ -Komplexen mit Carboxylaten vorhanden. [133, 159–162] Takao *et al.* untersuchten die Komplexierung von NpO_2^+ mit Acetat in wässriger Lösung mittels EXAFS-Spektroskopie. Dabei wurde ein gemittelter Koh-

lenstoffabstand für die koordinierende Carboxylat-Gruppe von $2.91 \pm 0.02 \text{ \AA}$ zum NpO_2^+ ermittelt. [159] Bei strukturellen Untersuchungen der NpO_2^+ -Propionatkomplexierung von Vasiliev *et al.* wurde ein gemittelter C_c -Abstand von $2.87 \pm 0.03 \text{ \AA}$ erhalten. [133] Sowohl Ac^- als auch $Prop^-$ können lediglich über eine COO^- -Gruppe an das Metallzentrum koordinieren, weshalb diese C_c -Bindungsabstände als Referenzgröße für eine *End-On*-Koordination der COO^- -Gruppe an das Metallzentrum dienen. Ein Vergleich der Kohlenstoffabstände für die Dicarboxylatkomplexe mit den Abständen für die Monocarboxylatkomplexe zeigt, dass der C_c -Abstand für $Succ^{2-}$ sehr gut mit dem Wert für die Monocarboxylate übereinstimmt. Dies lässt darauf schließen, dass $Succ^{2-}$ über lediglich eine COO^- -Gruppe an das NpO_2^+ koordiniert und somit den gleichen Koordinationsmodus wie Ac^- bzw. $Prop^-$ an NpO_2^+ besitzt. Dies erklärt auch die Ähnlichkeit der Vis/NIR-Spektren der entsprechenden Komplexe (vgl. Tab. 4.1 und 4.7) sowie deren Stabilitätskonstanten (vgl. Tab. 4.4 und 4.9). Die Abstände der Kohlenstoffatome bei den Oxalat- und Malonatkomplexen sind hingegen deutlich länger und betragen im Mittel ca. $3.40 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Dieser Abstand lässt sich durch eine *Side-On*-Koordination der Liganden an das Metallzentrum erklären.

Anhand der Ergebnisse der EXAFS- und der Vis/NIR-Spektroskopie sowie der thermodynamischen Daten kann gefolgert werden, dass Ox^{2-} und Mal^{2-} über beide COO^- -Gruppen mit jeweils einem O-Atom an NpO_2^+ koordinieren und Chelatkomplexe ausbilden. $Succ^-$ koordiniert hingegen lediglich über eine COO^- -Gruppe, allerdings mit beiden O-Atomen. Somit können mit Dicarboxylaten durch eine *Side-On*-Koordination in der äquatorialen Ebene des NpO_2^+ -Ions thermodynamisch stabile Chelatkomplexe mit fünf- und sechsgliedrigen Ringen ausgebildet werden. Die Ausbildung eines Siebenrings jedoch ist aufgrund des sterischen Anspruchs des entsprechenden Ligandens (z.B.: Succinat) nicht möglich.

ATR-FT-Infrarotspektroskopie

Neben der EXAFS-Spektroskopie lässt sich auch mit der ATR-FT-Infrarotspektroskopie der Koordinationsmodus der Dicarbonsäuren an NpO_2^+ untersuchen. Hierzu werden Infrarotspektren von Blindlösungen ohne Dicarboxylat und NpO_2^+ sowie der reinen Ligandlösung als auch der entsprechenden NpO_2^+ -Ligand-haltigen Probenlösungen in D_2O aufgenommen. Durch die Darstellung der Schwingungsspektren als Differenz von jeweils zwei Spektren werden identische Anteile in den Spektren, wie beispielsweise die Schwingungsmoden von H_2O bzw. D_2O oder Artefakte des ATR-Kristalls eliminiert. Weiterhin lassen sich auftretende Änderungen in den Schwingungsmoden des Dicarboxylats oder des NpO_2^+ -Ions leichter erkennen und besser quantifizieren.

Durch Koordination der Dicarbonsäuren an NpO_2^+ ergeben sich Änderungen in der Elektronendichteverteilung innerhalb der COO^- -Gruppen und der $Np=O$ -Bindungen, die zu charakteristischen Änderungen der jeweiligen Schwingungsmoden führen.

In Tab. 4.12 sind die charakteristischen Frequenzbereiche der Schwingungen von Carbonsäuren und Carboxylaten gegeben. Für die hier durchgeführten IR-Messungen ist der

Tabelle 4.12.: IR-Schwingungsmoden von Carbonsäuren, Carboxylaten und Hydroxyl-Gruppen. [163–165]

Mode	Frequenz $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Intensität	Schwingungsmode
$\tilde{\nu}(\text{COO-H})$	2500 - 2700	w.	O-H Streckschwingung von COOH-Dimeren
$\tilde{\nu}(\text{C=O})$	~ 1700	v.s.	C=O Streckschwingung
$\tilde{\nu}(\text{C-O})$	~ 1400	m.	C-O Streckschwingung
$\delta(\text{COO-H})$	~ 900	w.	O-H Deformationsschwingung, nicht planar in COOH
$\tilde{\nu}_{as}(\text{COO})$	1510 - 1650	s.	asymmetrische COO^- -Streckschwingung
$\tilde{\nu}_s(\text{COO})$	1280 - 1400	s.	symmetrische COO^- -Streckschwingung
$\delta(\text{O-H})$	1260 - 1410	s.	O-H-Deformationsschwingung
$\tilde{\nu}(\text{C-O})$	1040 - 1150	v.s.	C-O-Streckschwingung der C-OH-Gruppe
$\delta(\text{COO})$	800 - 950	s.	COO^- -Deformationsschwingung

Intensitäten: w. = schwach, m. = mittel, s. = stark, v.s. = sehr stark

Frequenzbereich zwischen 1280 bis 1650 cm^{-1} von besonderem Interesse. In diesem Bereich liegen die symmetrische ($\tilde{\nu}_s$) und asymmetrische ($\tilde{\nu}_{as}$) Streckschwingung des Carboxylats.

In Abb. 4.18 sind links die ATR-FT-IR-Spektren von Malonat und Succinat als Funktion des pD_c -Wertes dargestellt. Auf der rechten Seite der Abbildung sind die Differenzen der ATR-FT-IR-Spektren der Dicarboxylate bei An- und Abwesenheit von NpO_2^+ als Funktion des pD_c -Wertes gezeigt. Beide Dicarboxylate zeigen eine Absorptionsbande bei ca. 1705 cm^{-1} , welche mit steigendem pD_c -Wert an Intensität verliert. Diese Bande ist der C=O-Streckschwingung der korrespondierenden Säuren zuzuordnen, deren Anteil mit sinkender $[D^+]_{total}$ erwartungsgemäß abnimmt. Die Banden bei 1560 - 1580 cm^{-1} sind der asymmetrischen Streckschwingung ($\tilde{\nu}_{as}$) der COO^- -Gruppen zuzuordnen. Die Schwingungen im Bereich 1360 - 1420 cm^{-1} lassen sich als symmetrische Streckschwingungen ($\tilde{\nu}_s$) der COO^- -Gruppen identifizieren.

Die Zugabe von NpO_2^+ resultiert in einer deutlichen Änderung der Infrarotspektren (vgl. Abb. 4.18(b)). Im Fall des Malonatsystems zeigt die zuvor positive Absorptionsbande der C=O-Schwingung der Malonsäure bei 1701 cm^{-1} eine negative Amplitude. Daraus folgt, dass nach Zugabe von NpO_2^+ die absolute Konzentration von $[HMal^-]$ und $[H_2Mal]$ abnimmt, was durch die Komplexierung von NpO_2^+ mit Mal^{2-} hervorgerufen wird. Durch die Komplexierungsreaktion wird freies Mal^{2-} aus dem Protonierungsgleichgewicht des Liganden entzogen und bei der Neueinstellung dieses Gleichgewichts nimmt die totale Konzentration an $HMal^-$ und H_2Mal ab. Dies äußert sich in den Differenzspektren in der negativen Amplitude der C=O-Schwingung bei 1701 cm^{-1} . Weiterhin verschiebt sich $\tilde{\nu}_{as}$ der COO^- -Schwingung um 16 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen, während die Lage der symmetrischen Streckschwingung durch die Komplexierung des NpO_2^+ -Ions kaum beeinflusst wird. Die Verschiebung der $\tilde{\nu}_{as}$ -Schwingungsmoden zu kleineren Wellenzahlen deutet auf eine Ände-

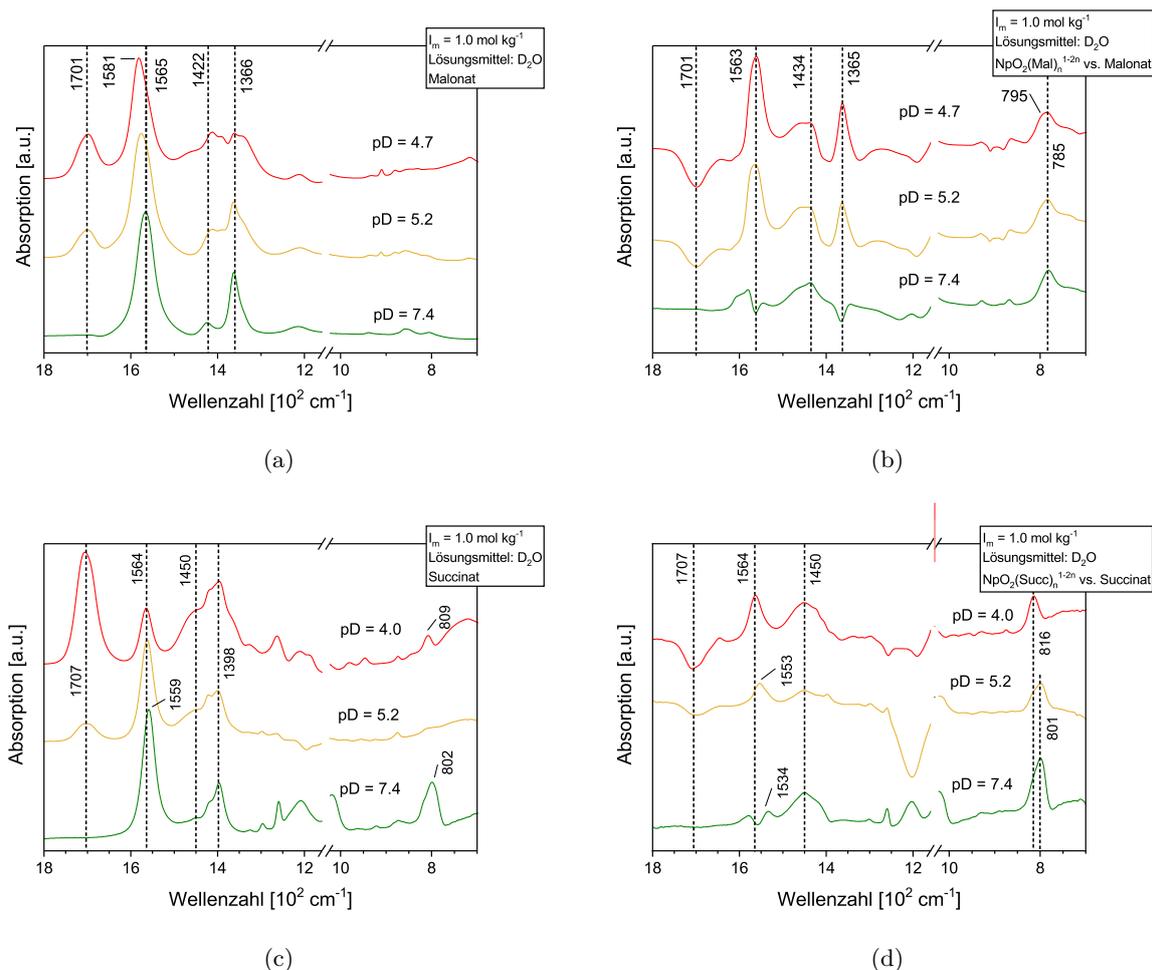


Abbildung 4.18.: ATR-FT-IR-Spektren von Malonat und Succinat in An- und Abwesenheit von NpO_2^+ als Funktion des pD_c -Wertes. $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $I_m = 1.0$, $[L^{2-}]_{total} = 0.1\text{ mol (kg}\cdot\text{H}_2\text{O)}^{-1}$.

zung der Elektronendichte innerhalb der COO^- -Gruppe hin, die durch den starken ionischen Charakter der NpO_2^+ - L -Bindung hervorgerufen wird. Analoge Trends wurden für Natrium und Kupferkomplexe von Oxalat, Malonat und Succinat beobachtet. [163] Zusätzlich zu den Verschiebungen der Schwingungsmoden der Carboxylate ist auch eine Änderung der asymmetrischen $\tilde{\nu}_3(\text{Np}=\text{O})$ -Strettschwingung zu beobachten. Für das unkomplexierte NpO_2^+ -Ion liegt diese Absorptionsbande bei ca. 820 cm^{-1} . [103, 104] In Anwesenheit von Malonat ist diese bei einem $pD_c = 4.7$ auf 795 cm^{-1} verschoben. Dabei tritt eine Schulter an der hypsochromen Flanke der Absorptionsbande auf. Die Schulter deutet auf das Vorhandensein mehrerer Komplexspezies hin. Durch eine weitere Erhöhung des pD_c -Wertes ($pD_c = 7.4$) verschiebt sich diese Bande auf 785 cm^{-1} . Die beobachtete bathochrome Verschiebung von $\tilde{\nu}_3(\text{Np}=\text{O})$ lässt sich ebenfalls durch den ionischen Charakter der NpO_2^+ -Carboxylatbindung erklären, durch welchen die Ladungsdichte zwischen Np und den axialen O-Atomen verändert wird. Weiterhin ist die $\tilde{\nu}_3(\text{Np}=\text{O})$ -Bande bei $pD_c = 7.4$ relativ schmal und zeigt keine Schulter an der bathochromen oder hypsochromen Flanke. Dies deutet darauf hin, dass hier

vornehmlich eine Komplexspezies vorliegt. Speziationsrechnungen auf Basis der thermodynamischen Daten aus Kap. 4.2.4 zeigen, dass hier der $NpO_2(Mal)_2^{3-}$ -Komplex die Speziation dominiert.

Analoges wird auch bei den Differenzspektren für die Komplexbildung von NpO_2^+ mit Succinat beobachtet. Nach der Zugabe von NpO_2^+ zu den Succinatlösungen verschwindet die positive Absorptionsbande der C=O-Schwingung bei 1707 cm^{-1} , und es zeigt sich eine leicht negative Amplitude. Dies deutet ebenfalls auf eine Komplexbildung von NpO_2^+ mit $Succ^{2-}$ hin. Das Differenzspektrum bei $pD_c = 4.0$ zeigt im Vergleich zu dem unkomplexierten Succinat keine Änderung von $\tilde{\nu}_{as}$ und $\tilde{\nu}_s$ der COO^- -Gruppen. Auch die $\tilde{\nu}_3(Np=O)$ -Schwingungsmode liegt bei 816 cm^{-1} und ist mit der Mode des unkomplexierten NpO_2^+ -Ions in Übereinstimmung. Dies deutet darauf hin, dass vorwiegend das NpO_2^+ -Aquoion vorliegt. Speziationsrechnungen bestätigen einen Anteil an freiem NpO_2^+ von 75 %. Durch Erhöhung des pD_c -Wertes ist auch im Falle des Succinats eine bathochrome Verschiebung von $\tilde{\nu}_{as}$ von 1564 cm^{-1} bei $pD_c = 4.0$ auf 1534 cm^{-1} bei $pD_c = 7.4$ zu beobachten, während wiederum für die symmetrische Streckschwingung $\tilde{\nu}_s$ bei 1450 cm^{-1} keine Verschiebung erfolgt (vgl. Abb. 4.18(d)). Die Erhöhung des pD_c -Wertes hat auch eine Verschiebung der asymmetrischen Streckschwingung $\tilde{\nu}_3(Np=O)$ zu kleineren Wellenzahlen zur Folge. Sowohl bei $pD_c = 5.2$ als auch bei 7.4 liegt die Absorptionsbande von $\tilde{\nu}_3(Np=O)$ bei 801 cm^{-1} und weist eine Schulter auf der hypsochromen Seite auf. Diese verliert mit steigendem pD_c jedoch an Intensität. Die bathochrome Verschiebung von $\tilde{\nu}_3(Np=O)$ im Vergleich zum NpO_2^+ -Aquoion beträgt lediglich 15 cm^{-1} und ist somit schwächer als im Malonatsystem. Aus Speziationsrechnungen geht hervor, dass unter den untersuchten experimentellen Bedingungen lediglich das NpO_2^+ -Aquoion und der $NpO_2(Succ)^-$ -Komplex vorliegen. Dies lässt darauf schließen, dass die asymmetrische Np=O-Schwingung für $NpO_2(Succ)^-$ bei 801 cm^{-1} auftritt.

Vergleicht man die beobachteten Änderungen in den Differenzspektren für das Malonat- und Succinatsystem, lassen sich daraus Rückschlüsse auf den Koordinationsmodus der beiden Dicarboxylate an NpO_2^+ ziehen. Die asymmetrische COO^- -Schwingung ($\tilde{\nu}_{as}$) verschiebt sich im Succinatsystem um 30 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen, wohingegen beim Malonat lediglich eine Verschiebung von 16 cm^{-1} auftritt. Der Einfluss des Metallions auf $\tilde{\nu}_{as}$ ist für $Succ^{2-}$ somit stärker ausgeprägt als für Mal^{2-} und deutet darauf hin, dass die Carboxylat-Gruppe im Succinat bidentat über beide Sauerstoffatome an das NpO_2^+ bindet. Für Malonat ist dagegen davon auszugehen, dass eine Koordination an NpO_2^+ lediglich über ein O-Atom von jeweils zwei COO^- -Gruppen stattfindet. Umgekehrt ist der Einfluss des Malonats auf die asymmetrische $\tilde{\nu}_3(Np=O)$ -Streckschwingung des NpO_2^+ -Ions stärker als der des Succinats, was ebenfalls bestätigt, dass Malonat chelatisierend (*Side-On*) über beide COO^- -Gruppen, Succinat hingegen lediglich über eine COO^- -Gruppe (*End-On*) an das Metallion koordiniert (vgl. Abb. 4.16). Diese Ergebnisse sind mit den Ergebnissen der EXAFS-Spektroskopie in sehr guter Übereinstimmung und bestätigen das Komplexbildungsverhalten von Malonat und Succinat an NpO_2^+ sowie die ermittelten thermodynamischen Daten.

Quantenmechanische Berechnungen

Durch quantenmechanische Rechnungen sollen weitere strukturelle Informationen zu den jeweiligen NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexen erhalten werden. Diese Daten sollen ein tieferes Verständnis der Komplexierungseigenschaften von NpO_2^+ mit diesen Liganden liefern.

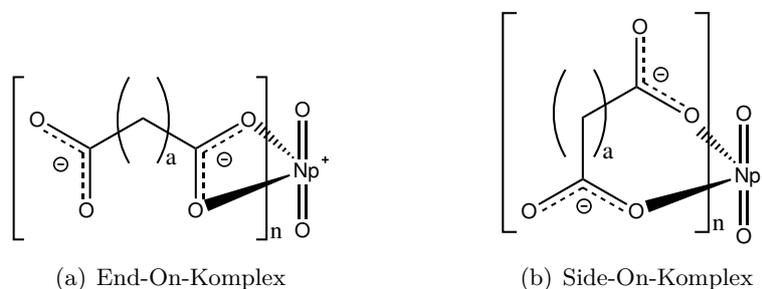


Abbildung 4.19.: Quantenchemisch berechnete Konstitutionsisomere der $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($L = Ox^{2-}, Mal^{2-}, Succ^{2-}$; $n = 1, 2$; $a = 0 - 2$). Die in der äquatorialen Ebene koordinierenden Wassermoleküle sind nicht dargestellt.

In Abb. 4.19 sind die untersuchten Komplexstrukturen schematisch dargestellt. Bei allen quantenmechanischen Rechnungen wird zudem eine vollständige zweite Schale an H_2O -Molekülen um die Komplexe gelegt. Dies erlaubt die Beschreibung von Lösungsmittelleffekten nach dem *Conductor-like Screening Model* (kurz: COSMO). [121–123]

Die berechneten Abstände der axialen (O_{ax}) und äquatorialen Sauerstoffatome (O_{eq}) sowie die Kohlenstoffabstände zum Metallzentrum der Komplexe des NpO_2^+ mit Oxalat, Malonat und Succinat sind in Tab. 4.13 zusammengefasst und mit den Ergebnissen der EXAFS-Spektroskopie verglichen. Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen zeigen, dass für alle Komplexspezies und Koordinationsmoden der Liganden der Abstand der axialen Sauerstoffatome O_{ax} zum Metallzentrum konstant ist. Dieser beträgt nach den Rechnungen im Mittel 1.82 Å. Gleiches wird auch für die äquatorialen O-Atome beobachtet. Hier beträgt der berechnete Abstand ca. 2.47 Å. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der EXAFS-Spektroskopie.

Die Kohlenstoffatome zeigen abhängig vom Koordinationsmodus zwei deutlich unterschiedliche Bindungsabstände zum NpO_2^+ . Bei einer *End-On*-Koordinationsmodus der Dicarboxylate beträgt der berechnete Abstand ca. 2.87 Å. Für die *Side-On*-Koordinationsmodus beträgt dieser Abstand ca. 3.40 Å und ist somit um 0.5 Å länger als der für die *End-On*-Koordinationsmodus. Die EXAFS-Studien ergeben für die $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) mit Oxalat und Malonat einen gemittelten Kohlenstoffabstand von 3.40 Å ergeben. Dieser Abstand ist in hervorragender Übereinstimmung mit den quantenchemisch berechneten Werten für eine *Side-On*-Komplexierung und bestätigt somit die Bildung von Chelatkomplexen. Für die Succinatkomplexe wurde experimentell ein C_c -Abstand von 2.83 Å bestimmt. Dieser Wert stimmt mit den berechneten Abständen für eine *End-On*-Komplexierung über eine COO^- -Gruppe sehr gut überein. Die Strukturdaten aus den quantenchemischen Rechnungen bestätigen somit

Tabelle 4.13.: Quantenchemisch berechnete Bindungsabstände NpO_2^+-X für die Konstitutionsisomere der $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($L^{2-} = Ox^{2-}, Mal^{2-}, Succ^{2-}$; $n = 1, 2$) und Vergleich mit den experimentellen EXAFS-Bindungsabständen.

Methode	Komplex	Koord.mod.	O_{ax}	O_{eq}	C_c
DFT	$NpO_2(Ox)^-$	End-On	1.84	2.47	2.84
		Side-On	1.83	2.46	3.26
	$NpO_2(Ox)_2^{3-}$	End-On	1.82	2.47	2.86
		Side-On	1.83	2.44	3.29
EXAFS	$NpO_2(Ox)^- / NpO_2(Ox)_2^{3-}$		1.85	2.45	3.39
DFT	$NpO_2(Mal)^-$	End-On	1.82	2.49	2.88
		Side-On	1.82	2.46	3.44
	$NpO_2(Mal)_2^{3-}$	End-On	1.82	2.48	2.90
		Side-On	1.83	2.44	3.47
EXAFS	$NpO_2(Mal)^- / NpO_2(Mal)_2^{3-}$		1.85	2.48	3.41
DFT	$NpO_2(Succ)^-$	End-On	1.81	2.47	2.86
		Side-On	1.82	2.46	3.49
	$NpO_2(Succ)_2^{3-}$	End-On	1.80	2.51	2.92
		Side-On	1.82	2.50	3.53
EXAFS	$NpO_2(Succ)^- / NpO_2(Succ)_2^{3-}$		1.83	2.48	2.83

die Interpretation der EXAFS-Ergebnisse.

Zusätzlich soll die Interpretation der Strukturdaten durch die berechneten Gibbs-Energien für das Koordinationsgleichgewicht zwischen *Side-On*- und *End-On*-Komplexierung des NpO_2^+ mit den hier untersuchten Dicarboxylatliganden (vgl. Gl. 4.2.21) untermauert werden.



Die Gibbs-Energien der verschiedenen Isomerisierungsgleichgewichte berechnen sich nach Gl. 4.2.22.

$$\Delta G = \Delta E_g + \Delta E_{vib} + \Delta E_{COSMO} \quad (4.2.22)$$

Dabei entspricht ΔE_g dem energetischen Unterschied der Grundzustandsenergien, ΔE_{vib} dem Energieunterschied der thermodynamischen Korrekturen und ΔE_{COSMO} dem Unterschied der Solvatationsenergien. Die einzelnen Energieunterschiede berechnen sich dabei nach Gl. 4.2.23.

$$\Delta E_i = E_{Side-On} - E_{End-On} \quad (4.2.23)$$

Tabelle 4.14.: Quantenchemisch berechnete Differenzen der Grundzustandsenergien (ΔE_g), der thermodynamischen Korrekturen (ΔE_{vib}), der Solvatationsenergien (ΔE_{COSMO}) und die daraus berechneten Gibbs-Energien $\Delta G = \Delta E_g + \Delta E_{vib} + \Delta E_{COSMO}$ für das Konstitutionsisomerengleichgewicht nach Gl. 4.2.21. Energien E und G in $[kJ\ mol^{-1}]$; $\Delta E = E_{Side-On} - E_{End-On}$.

Komplex	ΔE_g	ΔE_{vib}	ΔE_{COSMO}	ΔG
$NpO_2(Ox)^-$	-34.35	6.13	-4.71	-32.93
$NpO_2(Ox)_2^{3-}$	-170.71	44.74	41.64	-84.34
$NpO_2(Mal)^-$	11.14	-8.70	-4.35	-1.91
$NpO_2(Mal)_2^{3-}$	-44.02	-25.00	37.31	-31.70
$NpO_2(Succ)^-$	5.25	14.22	22.34	41.81
$NpO_2(Succ)_2^{3-}$	87.40	-43.67	-28.64	15.09

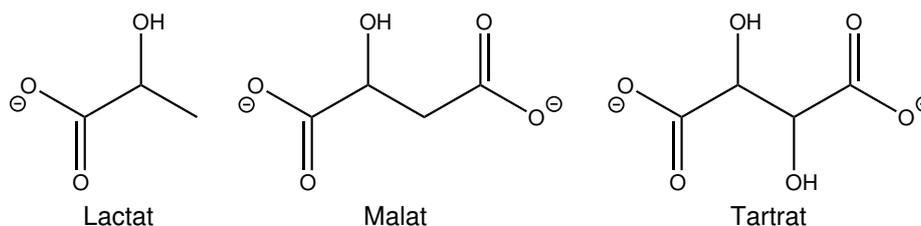
In Tab. 4.14 sind die Differenzen der berechneten Grundzustandsenergien ΔE_g , der thermodynamischen Korrekturen ΔE_{vib} sowie der Solvatationsenergien ΔE_{COSMO} und die daraus berechneten Gibbs-Energien ΔG für das Isomerengleichgewicht nach Gl. 4.2.21 aufgelistet. Bereits aus den angegebenen negativen Werten für ΔE_g geht hervor, dass für die Ox^{2-} - und Mal^{2-} -Komplexe mit Ausnahme von $NpO_2(Mal)^-$ die Bildung von Chelatkomplexen energetisch bevorzugt ist. Für die $NpO_2(Succ)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) ist ΔE_g positiv. Somit wird für diese Komplexe anhand der Grundzustandsenergien eine *End-On*-Komplexierung des Liganden bevorzugt. Bei ΔE_g handelt es sich allerdings um die Differenzen der Grundzustandsenergien in der Gasphase. Thermodynamische Einflüsse und Lösungsmittelleffekte sind hierbei noch nicht berücksichtigt. Dies erfolgt erst bei der Berechnung von ΔG . Die Ergebnisse zeigen, dass nach der Korrektur für alle NpO_2^+ -Komplexe des Oxalats und Malonats negative ΔG -Werte erhalten werden und somit das Isomerengleichgewicht auf der Seite der Chelatkomplexe liegt. Im Falle der Succinatkomplexe ist ΔG positiv und die *End-On*-Komplexierung des Liganden an das Metallzentrum wird bevorzugt.

Somit werden die postulierten Koordinationsmoden der Dicarboxylate für die jeweiligen Komplexspezies ebenfalls durch die berechneten Gibbs-Energien bestätigt.

4.3. α -Hydroxycarboxylat-Liganden

Neben dem Einfluss der Kettenlänge des Kohlenstoffrückgrats von Mono- und Dicarboxylaten können weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl-Gruppen, die Komplexeigenschaften von Carbonsäuren beeinflussen. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit die Komplezierungen von NpO_2^+ mit Lactat (Lac^-), Malat (Mal^{2-}) und Tartrat ($Tart^{2-}$) (vgl. Abb. 4.20) als Modellsysteme für mehrfach funktionalisierte Liganden untersucht.

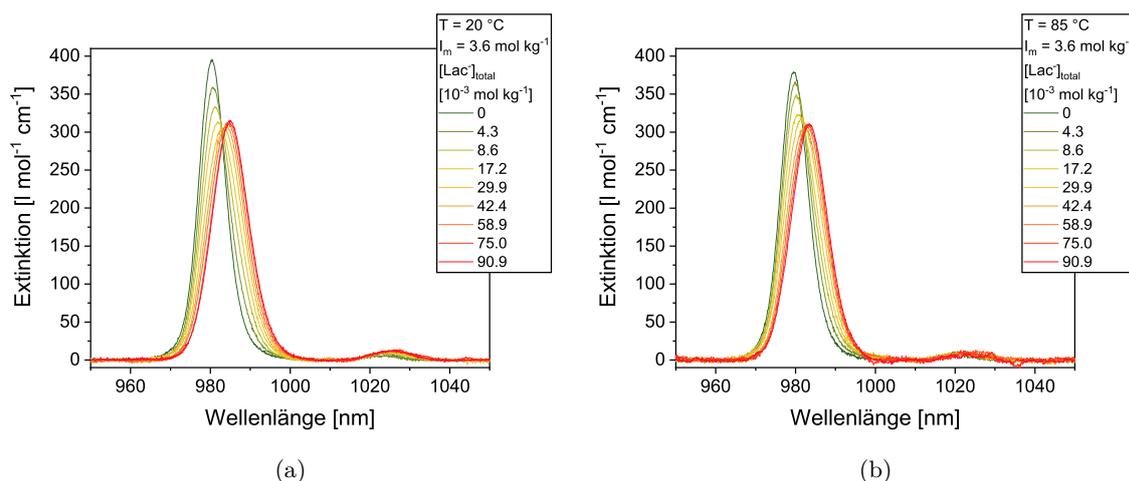
Die zusätzliche funktionelle Gruppe ermöglicht den Liganden über eine weitere Koordinationsstelle an das NpO_2^+ -Ion zu binden. Somit stehen diesen Molekülen unterschiedliche

Abbildung 4.20.: In dieser Arbeit verwendete α -Hydroxycarboxylate.

Koordinationsmoden zur Verfügung, und eine Vielzahl an Konstitutionsisomeren ist denkbar. Beispielsweise können die Hydroxycarboxylate chelatisierend über die COO^- - und OH -Gruppe an das Metallzentrum binden oder lediglich über die COO^- -Gruppe. Anhand dieser Systeme als Derivate des Propionats bzw. Succinats soll gezeigt werden, wie sich die Speziation und Komplexstabilität durch die zusätzlichen OH -Gruppen verändert.

4.3.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Lac^- , Maa^{2-} und Tart^{2-}

Im Abb. 4.21 sind die NpO_2^+ -Absorptionsspektren mit steigender $[\text{Lac}^-]_{\text{total}}$ für 20 und 85 °C dargestellt. Bei $I_m = 3.6$ und 20 °C liegt das Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions bei 979.6 ± 0.1 nm und weist ein ε_{max} von 396 ± 5 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ auf. Mit steigender $[\text{Lac}^-]_{\text{total}}$ ist eine sukzessive bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande auf 985.1 nm bei der höchsten untersuchten Ligandkonzentration zu beobachten. Dabei tritt ein isosbestischer Punkt bei 983.4 ± 0.2 nm auf. Durch die Zugabe von Ligand nimmt die Halbwertsbreite von 7.4 auf 10.7 nm zu. Der isosbestische Punkt und die Rotverschiebung mit steigender $[\text{Lac}^-]_{\text{total}}$ deuten darauf hin, dass mindestens ein NpO_2^+ -Lactatkomplex gebildet wird.

Abbildung 4.21.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[\text{Lac}^-]_{\text{total}}$ für 20 (a) und 85 °C (b) bei $I_m = 3.6$.

Bei 85 °C ist das Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions um 1.7 nm hypsochrom verschoben. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt der molare Extinktionskoeffizient des Aquoions auf $379 \pm$

$71 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ab. Die mit steigender $[Lac^-]_{total}$ auftretende relative bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums wird durch die Temperaturerhöhung nicht beeinflusst, und auch die Zunahme der Halbwertsbreite ist mit der bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ identisch. Dies deutet darauf hin, dass im Falle der Komplexierung von NpO_2^+ mit Lactat eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgleichgewichts vorliegt.

Die Absorptionsspektren der Komplexierung von NpO_2^+ mit Malat und Tartrat befinden sich im Anhang in Abb. A.1 für $I_m = 1.0$ sowie 20 und $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Mit steigender Malat- bzw. Tartratkonzentration ist eine vergleichbare bathochrome Verschiebung zu beobachten, wie sie in Abhängigkeit der $[Lac^-]_{total}$ in Abb. 4.21 dargestellt ist.

4.3.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Hydroxycarboxylatkomplexe

Aufgrund der hypsochromen Verschiebung der Spektren durch Temperatur- und Ionenstärkeeffekte (vgl. Kap. 5) müssen auch hier die Einzelkomponentenspektren für die verschiedenen Komplexspezies bei allen experimentellen Bedingungen (T , I_m) entfaltet werden. Die Einzelkomponentenspektren der Lac^- -, Maa^{2-} - und $Tart^{2-}$ -Komplexe werden aus den Absorptionsspektren durch subtraktive Entfaltung nach dem bereits beschriebenen Verfahren (vgl. Kap. 4.1.2) entwickelt. Die Spektren der $NpO_2(Lac)_n^{1-n}$ -Komplexe sind in Abb. 4.22 für 20 und $85 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Bei Raumtemperatur werden die Einzelkomponentenspektren zweier NpO_2^+ -Lactatkomplexe erhalten, bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt nur eine Spezies vor. Die Einzelkomponentenspektren der Malat- und Tartratkomplexe befinden sich im Anhang in Abb. A.4. Eine Übersicht der spektroskopischen Charakteristika der einzelnen Komplexspezies ist in Tab. 4.15 aufgelistet.

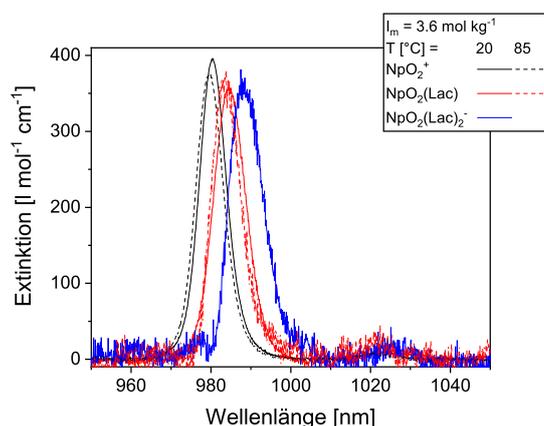


Abbildung 4.22.: Einzelkomponentenspektren der $NpO_2(Lac)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) für 20 (ganze Linien) und $85 \text{ }^\circ\text{C}$ (gestrichelte Linien) bei $I_m = 3.6$.

Ein Vergleich der Bandenlage der Einzelkomponentenspektren für Lac^- -, Maa^{2-} und $Tart^{2-}$ zeigt, dass für alle 1:1-Komplexe eine relative Verschiebung von ca. 4.6 nm zu höheren Wellenlängen im Vergleich zum NpO_2^+ -Aquoion zu beobachten ist. Auch die Verschiebung der 1:2-Komplexe ist für die drei Ligandensysteme ähnlich und beträgt im Mittel 8.8 nm

Tabelle 4.15.: Spektroskopische Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und der NpO_2^+ -Komplexe mit Lac^- , Maa^{2-} und $Tart^{2-}$ bei 20 und 85 °C. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	I_m [mol (kg·H ₂ O) ⁻¹]	Komplex	λ_{max} [nm]	$\epsilon_{\lambda_{max}}$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{FWHM} [nm]
20	1.0	NpO_2^+	979.9 ± 0.1	393 ± 4	7.4 ± 0.4
	1.1	NpO_2^+	979.9 ± 0.1	396 ± 3	7.4 ± 0.4
	3.6	NpO_2^+	979.6 ± 0.1	396 ± 5	7.4 ± 0.5
	3.6	$NpO_2(Lac)$	984.4 ± 0.2	358 ± 8	9.5 ± 0.5
		$NpO_2(Lac)_2^-$	988.3 ± 0.2	381 ± 10	9.7 ± 0.5
	1.1	$NpO_2(Maa)^-$	984.6 ± 0.1	349 ± 8	7.2 ± 0.4
		$NpO_2(Maa)_2^{3-}$	988.7 ± 0.2	453 ± 17	9.2 ± 0.5
	1.0	$NpO_2(Tart)^-$	984.4 ± 0.2	524 ± 35	7.2 ± 0.4
		$NpO_2(Tart)_2^{3-}$	988.9 ± 0.3	142 ± 25	7.2 ± 0.6
	85	1.0	NpO_2^+	978.4 ± 0.1	367 ± 5
1.1		NpO_2^+	978.2 ± 0.1	381 ± 6	7.1 ± 0.4
3.6		NpO_2^+	978.0 ± 0.1	379 ± 7	7.3 ± 0.3
3.6		$NpO_2(Lac)$	983.4 ± 0.2	380 ± 11	8.2 ± 0.4
1.1		$NpO_2(Maa)^-$	983.4 ± 0.2	355 ± 12	7.1 ± 0.4
		$NpO_2(Maa)_2^{3-}$	987.3 ± 0.3	498 ± 26	7.9 ± 0.7
1.0		$NpO_2(Tart)^-$	983.2 ± 0.2	616 ± 55	7.1 ± 0.5
		$NpO_2(Tart)_2^{3-}$	987.4 ± 0.3	216 ± 25	6.9 ± 0.7

relativ zum NpO_2^+ -Aquoion. Somit ist die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Ions unabhängig von der Anzahl an COO^- - oder OH -Gruppen im Liganden. Dies deutet darauf hin, dass bei der Komplexbildung von NpO_2^+ mit Lac^- , Maa^{2-} und $Tart^{2-}$ ähnliche Konstitutionsisomere gebildet werden und vergleichbare Koordinationsmoden am NpO_2^+ -Ion vorliegen.

4.3.3. Speziation und Komplexstöchiometrie

Die Speziesverteilung der NpO_2^+ - Lac^- -Komplexe als Funktion der $[Lac^-]_{eq}$ ist in Abb. 4.23(a) für 20 und 85 °C dargestellt. Im untersuchten Konzentrations- ($[Lac^-]_{total} < 0.1$ mol (kg·H₂O)⁻¹) und Temperaturbereich (T = 20 - 85 °C) ist $NpO_2(Lac)$ die dominierende Spezies. $NpO_2(Lac)_2^-$ wird hingegen nur zu geringen Anteilen gebildet ($\chi_2 < 20$ %). Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Abnahme der Molfraktionen des 1:1- und 1:2-Komplexes und zu einer Zunahme der Anteile des NpO_2^+ -Aquoions. Hieraus folgt, dass die Bildung der NpO_2^+ -Lactatkomplexe exotherm verläuft. Die Speziationen für die Bildung der Malat- und Tartratkomplexe sind im Anhang in Abb. A.5 gezeigt. Sowohl für die Komplexbildung mit Maa^{2-} als auch mit $Tart^{2-}$ wird unter den untersuchten experimentellen Bedingungen der 1:1-Komplex als dominierende Spezies gebildet. Die 1:2-Komplexe liegen auch hier nur zu geringeren Anteilen vor. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit im Vergleich zum Lac-

tatsystem deutlich schwächer ausgeprägt. Bei 85 °C ist die Speziation der NpO_2^+ -Malat- und -Tartratkomplexe nur gering von der bei 20 °C verschieden.

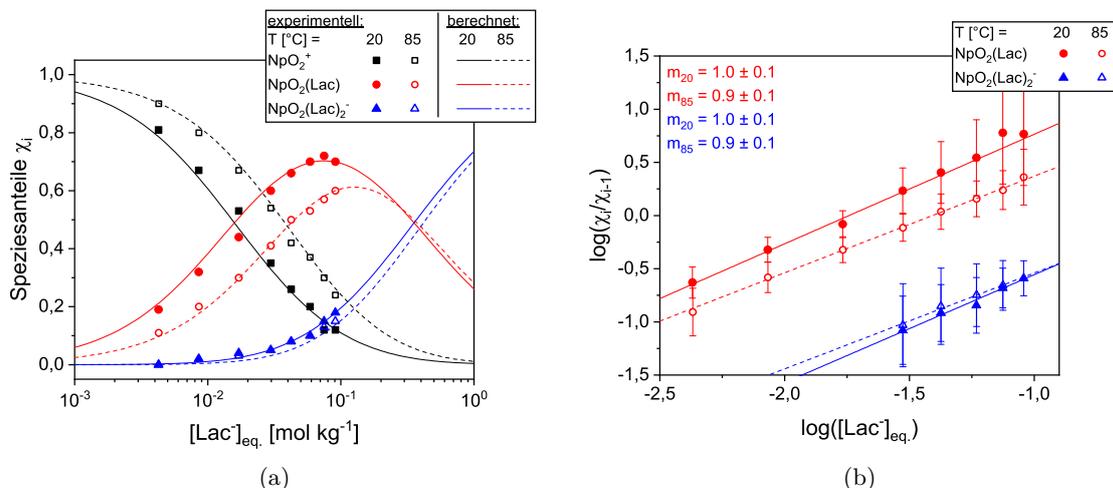


Abbildung 4.23.: (a) Speziesverteilung der $NpO_2(Lac)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) in Abhängigkeit der $[Lac^-]_{eq.}$; (b) doppellogarithmische Auftragung der Speziesanteile gemäß Gl. 4.1.4 gegen $\log([Lac^-]_{eq.})$ und lineare Regression. $I_m = 3.6$; $T = 20$ und 85 °C.

In Abb. 4.23(b) ist für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Lac^- die Auftragung von $\log\left(\frac{NpO_2(Lac)_n^{1-n}}{NpO_2(Lac)_{n-1}^{1-(n-1)}}\right)$ gegen $\log[Lac^-]_{eq.}$ dargestellt. Im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C werden hierbei Steigungen zwischen 0.9 ± 0.2 bis 1.1 ± 0.1 für die Bildung der ersten und zweiten NpO_2^+ -Lactatspezies erhalten. Daraus folgt, dass sich unter den experimentellen Bedingungen Komplexe der Stöchiometrie $NpO_2(Lac)_n^{1-n}$ mit $n = 1, 2$ bilden. Dabei wird ausschließlich die Komplexierung der einfach deprotonierten Milchsäure beobachtet. Die Wechselwirkung von $HLac$ kann anhand der Steigungsanalysen ausgeschlossen werden.

Auch für Malat und Tartrat ergeben die Steigungsanalysen als Funktion der $[Maa^{2-}]$ und $[Tart^{2-}]$ im Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C, dass Komplexe der Stöchiometrie $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ mit $n = 1, 2$ gebildet werden. Die entsprechenden Steigungsanalysen bei 20 und 85 °C sind in Abb. A.5 im Anhang gezeigt. Anhand der Steigungsanalysen kann auch hier eine Komplexierung des NpO_2^+ -Ions durch HL^- oder NaL^- ausgeschlossen werden.

4.3.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktionen

Die Ionenstärkeabhängigkeit der konditionalen Stabilitätskonstanten $\log \beta'_i(T)$ der NpO_2^+ -Komplexe mit Lac^- , Maa^{2-} und $Tart^{2-}$ lässt sich bis $I_m = 4.0$ für $NaClO_4$ und $NaCl$ als Hintergrundelektrolyten mit der SIT beschreiben. In allen Fällen wird ein linearer Zusammenhang zwischen $\log \beta'_i(T) - \Delta z^2 D$ und I_m erhalten. Die aus $NaClO_4$ und $NaCl$ -haltiger Lösung extrapolierten $\log \beta_i^0(T)$ sind für die jeweiligen Komplexspezies der unterschiedlichen Ligandensysteme in guter Übereinstimmung (vgl. Tab. A.14). Dies bedeutet, dass für beide Hintergrundelektrolyte die Ionenstärkeabhängigkeit korrekt durch die SIT wiedergegeben

wird und gemittelte $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$ -Werte angegeben werden können. Lediglich für die Bildung des $NpO_2(Tart)_2^{3-}$ -Komplexes weichen die Stabilitätskonstanten um ca. 0.5 logarithmische Einheiten voneinander ab. Dies kann auf die geringen Molfraktionen der gebildeten Komplexe zurückgeführt werden, weshalb die konditionalen Daten einen signifikanten Fehler aufweisen. Die gemittelten thermodynamischen Stabilitätskonstanten $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$ sind in Tab. 4.16 zusammengefasst. $\log \beta_{\varnothing,1}^0(T)$ und $\log \beta_{\varnothing,2}^0(T)$ der $NpO_2(Lac)_n^{1-n}$ -Komplexe nehmen von 20 auf 85 °C um jeweils 0.1 bzw. 0.2 logarithmische Einheiten ab. Daraus folgt, dass diese Reaktionen schwach exotherm verlaufen. Für die NpO_2^+ -Malatkomplexe hingegen nimmt die Stabilitätskonstante im untersuchten Temperaturbereich für den 1:1-Komplex um 0.2, für den 1:2-Komplex um 0.3 logarithmische Einheiten zu. Für die Bildung von $NpO_2(Tart)^-$ und $NpO_2(Tart)_2^{2-}$ wird zwischen 20 und 85 °C jeweils eine Zunahme der Stabilitätskonstante um 0.1 logarithmische Einheiten beobachtet. Somit ist die Komplexbildung von NpO_2^+ mit Maa^{2-} und $Tart^{2-}$ schwach endotherm.

Tabelle 4.16.: Thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$ für die Komplexbildung von NpO_2^+ mit Lac^- , Maa^{2-} und $Tart^{2-}$ im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C. Werte gemittelt aus den Ergebnissen für die Hintergrundelektrolyte $NaCl$ und $NaClO_4$. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

	T [°C]	Lactat $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$	Malat $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$	Tartrat $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$
$NpO_2^+ + L^{m-} \rightleftharpoons NpO_2(L)^{1-m}$	20	1.92 ± 0.06	2.43 ± 0.10	1.98 ± 0.07
	30	1.92 ± 0.08	2.47 ± 0.10	2.00 ± 0.05
	40	1.88 ± 0.08	2.52 ± 0.08	2.00 ± 0.05
	50	1.85 ± 0.07	2.52 ± 0.08	2.01 ± 0.06
	60	1.81 ± 0.09	2.58 ± 0.10	2.02 ± 0.07
	70	1.80 ± 0.08	2.59 ± 0.09	2.03 ± 0.06
	80	1.77 ± 0.10	2.62 ± 0.10	2.04 ± 0.06
	85	1.80 ± 0.09	2.65 ± 0.09	2.05 ± 0.07
$NpO_2^+ + 2 \cdot L^{m-} \rightleftharpoons NpO_2(L)_2^{1-2m}$	20	2.10 ± 0.03	2.24 ± 0.12	2.20 ± 0.26
	30	2.09 ± 0.07	2.28 ± 0.09	2.22 ± 0.26
	40	2.05 ± 0.08	2.33 ± 0.08	2.22 ± 0.25
	50	2.01 ± 0.04	2.33 ± 0.07	2.25 ± 0.26
	60	1.96 ± 0.07	2.42 ± 0.06	2.26 ± 0.25
	70	1.96 ± 0.11	2.45 ± 0.09	2.31 ± 0.26
	80	1.91 ± 0.06	2.49 ± 0.10	2.32 ± 0.27
	85	1.94 ± 0.10	2.52 ± 0.12	2.34 ± 0.25

In Abb. 4.24 ist für das Lactatsystem $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$ gegen T^{-1} aufgetragen. Die Konstanten korrelieren linear mit T^{-1} , weshalb die Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_{m,i}^0$ und -entropien $\Delta_R S_{m,i}^0$ nach der integrierten Van't Hoff-Gleichung (Gl. 4.1.13) bestimmt werden. Die entsprechenden Abbildungen der Temperaturabhängigkeit von $\log \beta_{\varnothing,i}^0(T)$ der Malat- und Tartratkomplexe sind im Anhang in Abb. A.8 gezeigt. Auch bei diesen Liganden korreliert

$\log \beta_{\emptyset,i}^0(T)$ linear mit T^{-1} .

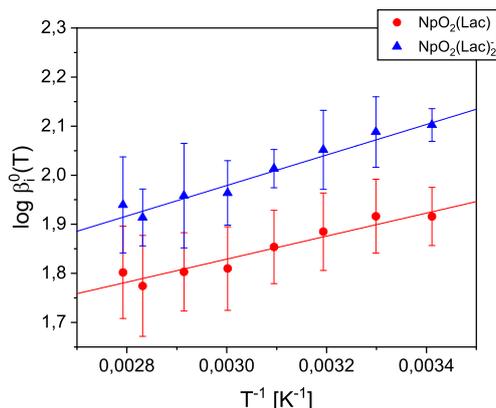


Abbildung 4.24.: Auftragung der $\log \beta_i^0(T)$ gegen T^{-1} und lineare Regression nach Gl. 4.1.13 für die Bildung von $NpO_2(Lac)_n^{1-n}$.

Die $\log \beta_{\emptyset,i}^0(25\text{ °C})$ sowie $\Delta_R H_{m,i}^0$ und $\Delta_R S_{m,i}^0$ sind in Tab. 4.17 zusammengefasst. Ein Vergleich der Daten zeigt, dass für die 1:1- und 1:2-Komplexe ähnliche Stabilitätskonstanten erhalten werden, und die Struktur des Liganden und die Anzahl an OH-Gruppen sowie COO^- -Gruppen keinen signifikanten Einfluss auf die Komplexstabilität hat. Die Komplexbildungsreaktionen unterscheiden sich jedoch in ihren thermodynamischen Funktionen $\Delta_R H_{m,i}^0$ und $\Delta_R S_{m,i}^0$. Wie schon aus dem Trend der $\log \beta_{\emptyset,i}^0(T)$ hervorging, ist die Bildung der Lactatkomplexe exotherm, die der Maa^{2-} - und $Tart^{2-}$ -Komplexe endotherm.

Tabelle 4.17.: Thermodynamische Funktionen ($\log \beta_{\emptyset,i}^0(25\text{ °C})$, $\Delta_R H_{m,i}^0$, $\Delta_R S_{m,i}^0$) für die Komplexbildung von NpO_2^+ mit Lac^- , Maa^{2-} und $Tart^{2-}$ sowie die temperaturunabhängigen Ioneninteraktionskoeffizienten $\Delta \epsilon_{0i}$ der jeweiligen Reaktionen. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

	$\log \beta_{\emptyset,i}^0(25\text{ °C})$	$\Delta_R H_{m,i}^0$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S_{m,i}^0$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta \epsilon_{0i}$	
				<i>NaCl</i>	<i>NaClO₄</i>
$NpO_2(Lac)$	1.91 ± 0.17	-4.5 ± 0.5	22 ± 4	-0.12 ± 0.02	-0.09 ± 0.02
$NpO_2(Lac)_2^-$	2.09 ± 0.13	-6.0 ± 0.4	20 ± 4	-0.23 ± 0.02	-0.20 ± 0.03
$NpO_2(Maa)^-$	2.45 ± 0.14	6.3 ± 0.4	68 ± 4	-0.20 ± 0.02	-0.20 ± 0.02
$NpO_2(Maa)_2^{3-}$	2.25 ± 0.30	8.8 ± 0.9	73 ± 6	-0.26 ± 0.03	-0.29 ± 0.03
$NpO_2(Tart)^-$	1.99 ± 0.07	1.9 ± 0.2	44 ± 4	-0.17 ± 0.02	-0.19 ± 0.03
$NpO_2(Tart)_2^{3-}$	2.20 ± 0.16	4.4 ± 0.5	57 ± 4	-0.27 ± 0.02	-0.27 ± 0.02

Weiterhin lässt sich anhand dieser Daten der Einfluss der OH-Gruppen auf die Komplexstabilität und Thermodynamik der Reaktionen bestimmen. Hierzu werden im Folgenden die hier erhaltenen Ergebnisse mit denen der entsprechenden Homologen ohne OH-Gruppe ($Succ^{2-}$, $Prop^-$) verglichen.

Ein Vergleich der thermodynamischen Daten und der Stabilitätskonstanten der gebildeten

Komplexe im Succinat-, Malat- und Tartratsystem zeigt, dass im Falle des 1:1-Komplexes sowohl die Reaktionsenthalpie als auch die Stabilitätskonstante durch die OH-Gruppen unwesentlich beeinflusst werden und die auftretenden Abweichungen im Rahmen der Fehler liegen. ($NpO_2(Succ)^-$: $\log \beta_{\mathcal{O},1}^0(25\text{ }^\circ\text{C}) = 2.05 \pm 0.45$, $\Delta_R H_{m,1}^0 = 13.2 \pm 2.7\text{ kJ mol}^{-1}$). Für die 1:2-Komplexe ist die Stabilitätskonstante jedoch um 1.5 logarithmische Einheiten höher und gleichzeitig nimmt die Reaktionsenthalpie leicht ab, sodass die Reaktionen exothermer werden ($NpO_2(Succ)_2^{3-}$: $\log \beta_{\mathcal{O},2}^0(25\text{ }^\circ\text{C}) = 0.75 \pm 1.22$, $\Delta_R H_{m,2}^0 = 47.0 \pm 7.4\text{ kJ mol}^{-1}$). Ein ähnlicher Effekt wird auch für Propionat und Lactat beobachtet. Sogar für den 1:1-Komplex nimmt die Reaktionsenthalpie durch Einführen der OH-Gruppe etwas ab, sodass im Vergleich die Komplexierung von NpO_2^+ mit Lac^- schwach exotherm abläuft ($NpO_2(Prop)$: $\log \beta_1^0(25\text{ }^\circ\text{C}) = 1.26 \pm 0.03$; $\Delta_R H_{m,1}^0 = 10.9 \pm 1.2\text{ kJ mol}^{-1}$) und die Stabilitätskonstante steigt um 0.66 logarithmische Einheiten. [133]

Diese Änderungen in der Thermodynamik der Reaktionen und in den Stabilitätskonstanten, hervorgerufen durch die zusätzlichen α -OH-Gruppen in den Carbonsäuren, werden durch eine unterschiedliche Koordination der Hydroxycarboxylate im Vergleich zu den unsubstituierten homologen Carbonsäuren hervorgerufen.

In der Literatur liegen keine Studien zur Temperatur- oder Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierungsreaktionen von NpO_2^+ mit Hydroxycarboxylaten vor, weshalb ein Vergleich mit Literaturdaten nicht möglich ist.

4.3.5. Ioneninteraktionskoeffizienten der NpO_2^+ -Hydroxycarboxylatkomplexe

Aus den SIT-Regressionen lassen sich die $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte der Reaktionen berechnen. In Abb. 4.25 sind diese für die Komplexierungsreaktionen $NpO_2^+ + n \cdot Lac^- \rightleftharpoons NpO_2(Lac)_n^{1-n}$ ($n = 1, 2$) als Funktion der Temperatur für die Hintergrundelektrolyte $NaCl$ und $NaClO_4$ dargestellt. Die $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte zeigen für das Lactatsystem keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit, weshalb über den untersuchten Temperaturbereich gemittelte temperaturunabhängige $\Delta\varepsilon_{0i}$ -Werte bestimmt werden. Dies gilt ebenfalls für die $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte der Komplexierung von NpO_2^+ mit Maa^{2-} und $Tart^{2-}$. Die entsprechenden Auftragungen von $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ als Funktion der Temperatur sind im Anhang in Abb. A.9 gezeigt. Die gemittelten temperaturunabhängigen $\Delta\varepsilon_{0i}$ -Werte sind in Tab. 4.17 gegeben. Nach Gl. 4.1.14 lassen sich aus diesen Daten und den in der NEA-TDB gegebenen binären Ionenwechselwirkungsparametern für das NpO_2^+ -Ion $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-) = 0.25 \pm 0.05$ und $\varepsilon(NpO_2^+, Cl^-) = 0.09 \pm 0.05$ sowie den im Anhang in Tab. A.9 gegebenen Wechselwirkungsparametern der Liganden die binären Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$ der Komplexspezies mit den Hintergrundelektrolyten berechnen: [131]

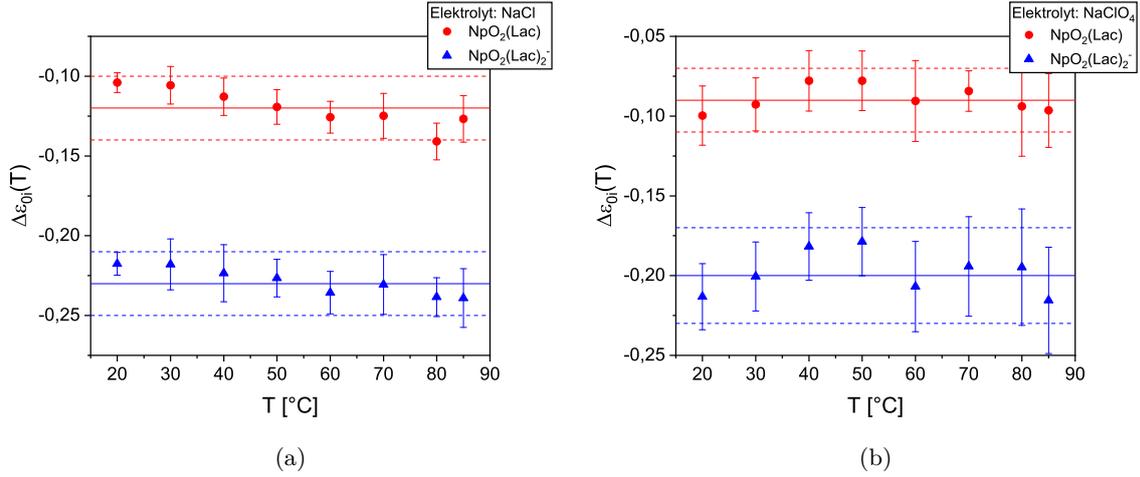


Abbildung 4.25.: $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte für die Komplexbildungsreaktionen $NpO_2^+ + n \cdot Lac^- \rightleftharpoons NpO_2(Lac)_n^{1-n}$ ($n = 1, 2$) mit $NaCl$ (a) und $NaClO_4$ (b) als Hintergrundelektrolyt als Funktion der Temperatur.

$$\varepsilon_{NaCl}(Na^+ + Cl^-, NpO_2(Lac)) = 0.05 \pm 0.05$$

$$\varepsilon_{NaClO_4}(Na^+ + ClO_4^-, NpO_2(Lac)) = 0.24 \pm 0.06$$

$$\varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Lac)_2^-) = 0.02 \pm 0.05$$

$$\varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Lac)_2^-) = 0.21 \pm 0.06$$

$$\varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Maa)^-) = -0.16 \pm 0.06$$

$$\varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Maa)^-) = 0.00 \pm 0.06$$

$$\varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Maa)_2^{3-}) = -0.27 \pm 0.06$$

$$\varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Maa)_2^{3-}) = -0.14 \pm 0.06$$

$$\varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Tart)^-) = -0.14 \pm 0.06$$

$$\varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Tart)^-) = 0.00 \pm 0.06$$

$$\varepsilon_{NaCl}(Na^+, NpO_2(Tart)_2^{3-}) = -0.30 \pm 0.06$$

$$\varepsilon_{NaClO_4}(Na^+, NpO_2(Tart)_2^{3-}) = -0.14 \pm 0.06$$

Nach der SIT sind die binären Ioneninteraktionskoeffizienten von ungeladenen Spezies mit dem Hintergrundelektrolyten null. Diese Annahme ist für den Koeffizienten des $NpO_2(Lac)$ -Komplexes bestimmt aus der $NaCl$ -Ionenstärkeabhängigkeit im Rahmen des Fehlers erfüllt. Für die Ergebnisse unter Variation von $[NaClO_4]_{total}$ ist für den Wert von $\varepsilon_{NaClO_4}(Na^+ + ClO_4^-, NpO_2(Lac))$ allerdings eine deutliche Abweichung von 0 zu beobachten (vgl. Kap. 4.1.5). Auch für den 1:2-Komplex weichen die aus der $NaClO_4$ - und $NaCl$ -Abhängigkeit bestimmten $\varepsilon_{j,k}$ -Werte erheblich voneinander ab. Sowohl für den 1:1- als auch den 1:2-

Lactatkomplex sind die Werte aus der $NaClO_4$ -Abhängigkeit um 0.19 größer. Auch für die Malat- und Tartratkomplexe wird im Mittel eine Abweichung von 0.15 beobachtet, die ähnlich den beobachteten Abweichungen für die Monocarboxylat- und Dicarboxylatsysteme ist. Dies bekräftigt die bisherige Annahme, dass der $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-)$ -Wert in der NEA-TDB möglicherweise fehlerhaft ist (vgl. Kap. 4.1.5 und 4.2.5). [131]

Nichtsdestotrotz wird die Ionenstärkeabhängigkeit der $\log \beta'_i(T)$ -Werte der einzelnen Komplexspezies innerhalb der beiden Hintergrundelektrolytsysteme durch die hier bestimmten $\varepsilon_{j,k}$ korrekt wiedergegeben. Nach der SIT-Regression werden in beiden Hintergrundelektrolyten für die unterschiedlichen Komplexe gleiche $\log \beta_i^0(T)$ -Werte erhalten. Somit wird innerhalb des $NaClO_4$ -Systems das fehlerhafte $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-)$ durch die $\varepsilon_{j,k}$ -Werte der einzelnen Komplexe kompensiert.

Ein Vergleich mit Literaturdaten ist nicht möglich, da keine SIT-Parameter für diese Komplexe in der Literatur vorhanden sind.

4.3.6. Strukturuntersuchungen der NpO_2^+ -Lactatkomplexe

Aufgrund der α -OH-Gruppe des Lactats besteht die Möglichkeit, dass das Molekül über zwei unterschiedliche Koordinationsmoden an das Metallzentrum bindet. Das Lactatmolekül kann dabei chelatisierend über die OH-Gruppe oder nur über die COO^- -Gruppe an das Metallzentrum koordinieren.

Durch EXAFS- und ATR-IR-Spektroskopie soll dies aufgeklärt werden. Diese Untersuchungen werden zusätzlich durch quantenmechanische Rechnungen zur relativen Stabilität verschiedener Konstitutionsisomere der unterschiedlichen Lactatkomplexe ergänzt.

EXAFS-Spektroskopie

Der Koordinationsmodus des Lactats an das NpO_2^+ -Ion kann wie in Kapitel 4.2.6 beschrieben anhand des Kohlenstoffabstandes $R(C_c)$ zum Metallzentrum identifiziert werden. Für eine *Side-On*-Koordination des Lactats an das Metallion werden im Vergleich zur *End-On*-Koordination längere C_c -Abstände erwartet ($R(C_c)_{End-On} < R(C_c)_{Side-On}$).

Die k^2 -gewichteten Np-*LIII*-EXAFS-Spektren von NpO_2^+ in Anwesenheit von Lactat sowie die zugehörigen Fourier-Transformationen sind in Abb. 4.26 als Funktion des pH_c -Wertes dargestellt. Die EXAFS-Spektren werden durch die axialen Sauerstoffatome des NpO_2^+ -Ions ($R(O_{ax}) \approx 1.84 \pm 0.01 \text{ \AA}$) sowie die äquatorialen Sauerstoffatome ($R(O_{eq}) \approx 2.47 \pm 0.02 \text{ \AA}$) der koordinierenden H_2O - und Lactatmoleküle in der ersten Schale dominiert. Dabei liegt die Koordinationszahl in der äquatorialen Ebene des NpO_2^+ zwischen 4.1 und 5.0 Sauerstoffatomen. Die Ergebnisse der Anpassungen mit EXAFSPAK sind in Tab. 4.18 zusammengefasst. [93]

Die Ergebnisse der Anpassung für den Kohlenstoff des koordinierenden Lactats zeigen eine leichte Abnahme von $R(C_c) \approx 3.38$ auf 2.98 \AA mit sinkendem pH_c -Wert. Dies deutet darauf hin, dass sich mit steigender Protonenkonzentration der Koordinationsmodus des Lactats an

Tabelle 4.18.: Ergebnisse der Auswertungen der Np-LIII-EXAFS -Spektren von NpO_2^+ in Anwesenheit von Lac^- als Funktion des pH_c -Wertes. Der Fehler der letzten Stellen ist in Klammern gegeben.

	pH_c						
	5.2	4.9	4.7	4.0	3.3	2.6	
O_{ax}	N	2^a	2^a	2^a	2^a	2^a	2^a
	R [Å]	1.83(1)	1.84(1)	1.83(1)	1.84(1)	1.84(1)	1.85(1)
O_{mul}	σ^2 [Å ²]	0.00068(40)	0.00031(35)	0.00044(64)	0.00065(45)	0.00013(55)	0.00055(52)
	N	4^a	4^a	4^a	4^a	4^a	4^a
O_{eq}	R [Å]	3.57 ^b	3.69 ^b	3.68 ^b	3.68 ^b	3.69 ^b	3.69 ^b
	σ^2 [Å ²]	0.00213 ^b	0.00072 ^b	0.00097 ^b	0.00141 ^b	0.00032 ^b	0.00123 ^b
C_c	N	5.0(1.0)	4.2(1.0)	4.1(1.0)	4.2(1.0)	4.9(1.0)	4.4(1.0)
	R [Å]	2.44(1)	2.45(1)	2.47(1)	2.46(1)	2.49(2)	2.49(1)
N_{vis}/NIR	σ^2 [Å ²]	0.0070(15)	0.0067(14)	0.0066(13)	0.0059(16)	0.0101(33)	0.0062(25)
	N	2.8(1.0)	3.6(1.0)	2.9(1.0)	2.9(1.0)	2.2(1.0)	0.8(1.0)
N_{vis}/NIR	R [Å]	3.22(3)	3.38(2)	3.30(3)	3.36(5)	3.05(4)	2.98(9)
	σ^2 [Å ²]	0.004 ^a					
N_{vis}/NIR	(Side-On)	3.1(0.3)	2.7(0.3)	3.0(0.3)	2.9(0.3)	2.6(0.3)	1.7(0.3)
	(End-On)	1.5(0.3)	1.3(0.3)	1.5(0.3)	1.4(0.3)	1.3(0.3)	0.8(0.3)
ΔE^0 [eV]	13.6(6)	18.3(4)	17.8(8)	17.8(5)	16.3(6)	19.1(7)	
red. Fehler	0.0267701	0.0169288	0.0422019	0.0258248	0.0437595	0.0337410	

a: fixiert; b: Abhängig von O_{ax} ; O_{ax} : axiale Sauerstoffatome, O_{mul} : Mehrfachstreuung der axialen Sauerstoffatome;

O_{eq} : äquatoriale Sauerstoffatome; C_c : Kohlenstoffatome der koordinierenden COO^- -Gruppen

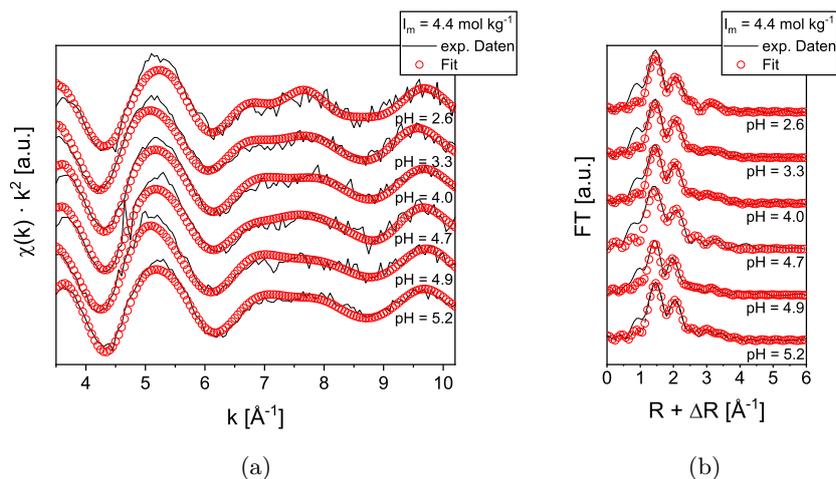


Abbildung 4.26.: (a) k^2 -gewichtete Np- L_{III} -EXAFS-Spektren (schwarze Linie) von NpO_2^+ in Anwesenheit von Lac^- als Funktion des pH_c -Wertes bei $I_m = 4.4$ und mit EXAFSPAK berechnete Anpassung (rote Kreise); (b) zugehörige Fouriertransformationen. [93]

das NpO_2^+ -Ion ändert. Der C_c -Abstand bei $pH_c = 2.6$ stimmt mit den EXAFS-Ergebnissen von Takao *et al.* für NpO_2^+ -Acetat ($R(C_c) \approx 2.91 \pm 0.02 \text{ \AA}$) gut überein und spricht für eine *End-On*-Komplexierung von Lactat. Bei höheren pH_c -Werten ≥ 4.7 beträgt der mittlere Kohlenstoffabstand zum NpO_2^+ $R(C_c) \approx 3.30 \pm 0.07 \text{ \AA}$. Der Abstand ist allerdings um ca. 0.1 \AA kürzer als der C_c -Abstand für die Oxalat- und Malonatkomplexe. Dennoch bestätigt dieses Ergebnis eine *Side-On*-Koordination des Lactats an das NpO_2^+ -Ion. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass für die NpO_2^+ -Lactatkomplexe eine pH_c -Abhängigkeit der Koordinationsmoden vorliegt und sich diese mit steigendem pH_c von *End-On* auf *Side-On* ändern.

ATR-FT-Infrarotspektroskopie

Um die Koordinationsmoden des Lactats an NpO_2^+ zu bestätigen werden für dieses System ebenfalls ATR-FT-Infrarotspektren in D_2O bei konstanter $[Lac^-]_{total}$ als Funktion des pD_c aufgenommen. Die relevanten Frequenzbereiche der einzelnen Schwingungsmoden von Carbonsäuren und Hydroxylgruppen sind in Tab. 4.12 aufgeführt.

In Abb. 4.27 sind die ATR-FT-Infrarotspektren des Lactats in Ab- und Anwesenheit von NpO_2^+ als Funktion des pD_c -Wertes dargestellt. Die in Abwesenheit von NpO_2^+ beobachteten Absorptionsbanden bei 1716 , 1583 , 1462 , 1416 und 1115 cm^{-1} können der C=O-Streckschwingung der Milchsäure und der asymmetrischen ($\tilde{\nu}_{as}$) und symmetrischen ($\tilde{\nu}_s$) Valenzschwingung des Carboxylats sowie der O-H-Deformationsschwingung ($\delta(\text{O-H})$) und C-O-Streckschwingung ($\tilde{\nu}(\text{C-O})$) der Hydroxyl-Gruppe zugeordnet werden. Dabei folgen die Absorptionsbanden mit steigendem pD_c -Wert dem erwarteten Trend: Die Absorption der C=O-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 1716 \text{ cm}^{-1}$) der Milchsäure nimmt ab und die Absorption der

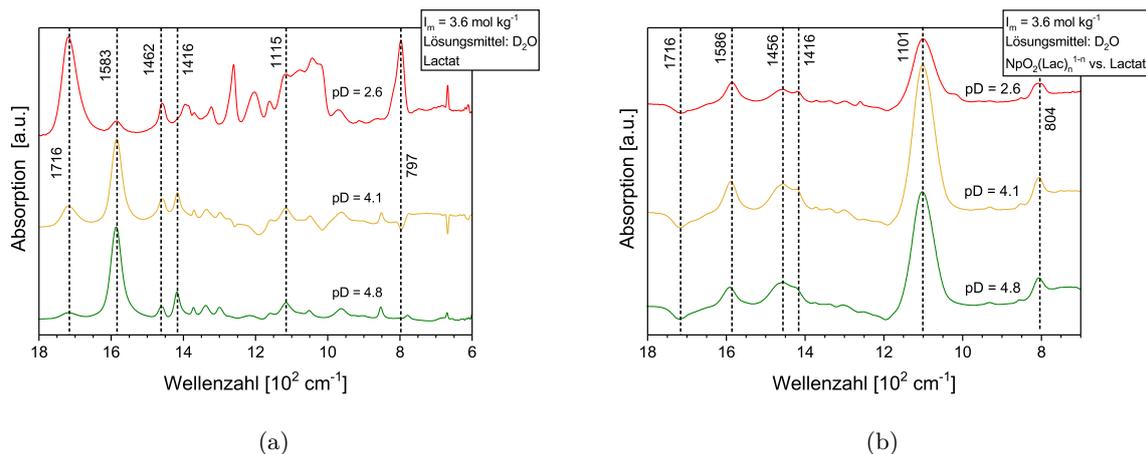


Abbildung 4.27.: ATR-FT-IR-Spektren von Lac^- in An- (a) und Abwesenheit (b) von NpO_2^+ als Funktion des pD_c -Wertes. Die Spektren in Anwesenheit von NpO_2^+ sind als Differenzspektren dargestellt. $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $I_m = 1.0$, $[Lac^-]_{total} = 0.1\text{ mol (kg}\cdot\text{H}_2\text{O)}^{-1}$.

asymmetrischen COO^- -Streckschwingung ($\tilde{\nu}_{as} = 1583\text{ cm}^{-1}$) nimmt zu.

Die berechneten Differenzspektren aus den gemessenen ATR-FT-IR-Spektren des Lactats in An- und Abwesenheit von NpO_2^+ (vgl. Abb. 4.27(b)) zeigen lediglich einen geringen Einfluss des Metallions auf die Lage der einzelnen Schwingungsbanden. Die negative Amplitude bei 1716 cm^{-1} deutet auf eine Komplexierung von NpO_2^+ mit Lactat hin. Jedoch ist bei Variation des pD_c -Wertes keine Verschiebung von $\tilde{\nu}_{as}$ oder $\tilde{\nu}_s$ zu beobachten, wie es für Malonat bzw. Succinat der Fall war (vgl. Kap. 4.2.6). Allerdings weisen die O-H-Deformationsschwingung der α -Hydroxyl-Gruppe ($\delta(O-H) = 1462\text{ cm}^{-1}$) und die zugehörige C-O-Streckschwingung ($\tilde{\nu}(C-O) = 1115\text{ cm}^{-1}$) eine leichte Verschiebung zu kürzeren Wellenzahlen mit steigendem pD_c auf, was auf eine Koordination der OH-Gruppe an das NpO_2^+ -Ion hindeuten könnte. In Anwesenheit von Lactat wird allerdings, insbesondere bei erhöhten pD_c -Werten, deutlich die Lage der asymmetrischen $\tilde{\nu}_3(Np=O)$ -Streckschwingung ($\tilde{\nu}_3(Np=O) = 804\text{ cm}^{-1}$) des NpO_2^+ -Ions beeinflusst. Bereits bei $pD_c = 2.6$ weist diese Schwingungsmode eine sehr breite Absorptionsbande auf, welche 16 cm^{-1} bathochrom zu der des NpO_2^+ -Aquoions verschoben ist und eine ausgeprägte Schulter an der bathochromen Flanke besitzt. [103, 104] Mit steigendem pD_c nimmt die Intensität der Schulter sukzessive zu und die Absorptionsbande wird schmaler. Bei $pD_c = 4.1$ liegt die Bande der $\tilde{\nu}_3(Np=O)$ -Streckschwingung bei 804 cm^{-1} mit einer schwachen hypsochromen Schulter, welche mit steigendem pD_c auf 4.8 an Intensität verliert. Unter diesen Bedingungen dominiert der $NpO_2(Lac)$ -Komplexes die Spezieszusammensetzung und die Absorptionsbande der $\tilde{\nu}_3(Np=O)$ -Schwingung bei 804 cm^{-1} kann dieser Spezies zugeordnet werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Koordinationsmodus des Lactats an das Metallion anhand der ATR-FT-IR-Spektren nicht eindeutig bestimmt werden kann. Die schwachen Verschie-

bungen der Absorptionsbanden der OH-Gruppe ($\delta(\text{O-H})$, $\tilde{\nu}(\text{C-O})$) nach Zugabe von NpO_2^+ deutet darauf hin, dass diese Gruppe bei hohen pD_c -Werten an der Komplexbildung beteiligt sein könnte. Dies würde somit auf eine Ausbildung von Chelatkomplexen bei höheren pD_c hindeuten und wäre mit den Ergebnissen der EXAFS-Spektroskopie in Übereinstimmung.

Quantenmechanische Berechnungen

Aufschluss über den Koordinationsmodus des Lactats in den jeweiligen NpO_2^+ -Komplexen sollen Strukturoptimierungen und quantenmechanische Rechnungen zur Stabilität unterschiedlicher Konstitutionsisomere dieser Komplexe liefern. In Abb. 4.28 sind die Strukturen der optimierten Lactatkomplexe schematisch dargestellt. Aus Gründen der Übersicht sind in der äquatorialen Ebene die koordinierenden Wassermoleküle nicht dargestellt.

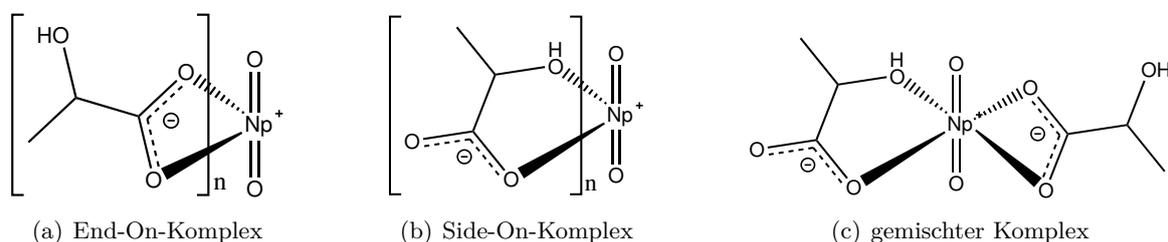


Abbildung 4.28.: Quantenchemisch berechnete Konstitutionsisomere der $\text{NpO}_2(\text{Lac})_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$). Die in der äquatorialen Ebene koordinierenden Wassermoleküle sind nicht dargestellt.

Die aus den Strukturoptimierungen bestimmten Bindungsabstände zwischen Metallzentrum und den Sauerstoffatomen in der ersten Koordinationsschale sowie die Kohlenstoffabstände der koordinierenden COO^- -Gruppen sind in Tab. 4.19 für die verschiedenen Konstitutionsisomere der NpO_2^+ -Lactatkomplexe zusammengefasst und mit den Ergebnissen der EXAFS-Messungen verglichen.

Tabelle 4.19.: Quantenchemisch berechnete Bindungsabstände zum Metallzentrum für die Konstitutionsisomere der $\text{NpO}_2(\text{Lac})_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) und Vergleich mit den experimentellen EXAFS-Bindungsabständen.

Methode	Komplex	Koord.mod.	O_{ax}	O_{eq}	C_c
DFT	$\text{NpO}_2(\text{Lac})$	End-On	1.83	2.49	2.91
		Side-On	1.84	2.46	3.39
	$\text{NpO}_2(\text{Lac})_2^-$	End-On	1.81	2.47	2.92
		Side-On	1.84	2.45	3.39
		gemischt	1.84	2.47	2.86 / 3.40
EXAFS	$\text{NpO}_2(\text{Lac}) / \text{NpO}_2(\text{Lac})_2^-$		1.84	2.47	2.98 - 3.38

Der berechnete Bindungsabstand $\text{Np} - O_{ax}$ beträgt im Mittel 1.83 Å und ist damit iden-

tisch mit dem ermittelten Abstand aus den EXAFS-Untersuchungen. Auch der berechnete Abstand der äquatorialen Sauerstoffatome O_{eq} zum Metallzentrum von gemittelt 2.47 Å stimmt mit den experimentellen Ergebnissen sehr gut überein. Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen zeigen zudem, dass die Abstände von O_{ax} bzw. O_{eq} nicht vom Koordinationsmodus des Lactats beeinflusst werden. Sowohl für das $NpO_2(Lac)$ als auch für das $NpO_2(Lac)_2^-$ sind die Sauerstoffabstände gleich. Wie erwartet unterscheiden sich jedoch die Abstände der Kohlenstoffatome für die unterschiedlichen Koordinationsmodi des Liganden. Im Falle einer *End-On*-Koordination des Lactats über die Carboxylat-Gruppe an das NpO_2^+ -Ion beträgt der berechnete Kohlenstoffabstand 2.92 Å. Dieser Wert ist mit dem experimentellen Wert von Takao *et al.* für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Acetat ($R(C_c) = 2.91$ Å) in sehr guter Übereinstimmung. [159] Im Falle einer Chelatbildung des Lactats wird aus den Strukturoptimierungen ein gemittelter Abstand des Carboxylat-Kohlenstoffs (C_{COO}) und des α -Kohlenstoffatoms (C_α) zum Metallzentrum von 3.39 Å erhalten.

Aus den experimentell erhaltenen C_c -Abständen geht hervor, dass mit steigendem pH_c -Wert der Kohlenstoffabstand von 2.98 auf 3.38 Å zunimmt (vgl. Tab. 4.18). Die experimentellen Werte bei niedrigen pH_c -Werten sind ähnlich den berechneten Werten für eine *End-On*-Koordination des Lactats. Die bei höheren pH_c -Werten bestimmten C_c -Abstände hingegen sind in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen für eine *Side-On*-Koordination. Somit bestätigen die quantenchemisch berechneten C_c -Abstände die anhand der EXAFS-Untersuchungen getroffene Annahme, dass für das Lactat sowohl eine *End-On*- als auch eine *Side-On*-Koordination an das NpO_2^+ -Ion stattfindet.

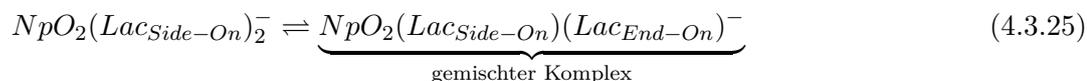
Tabelle 4.20.: Quantenchemisch berechnete Grundzustandsenergien (E_g), thermodynamische Korrekturen (E_{vib}) und Solvatationsenergien (E_{COSMO}) und daraus berechnete Gibbs-Energien $\Delta G = \Delta E_g + \Delta E_{vib} + \Delta E_{COSMO}$ für das Konstitutionsisomerengleichgewicht zwischen *End-On* und *Side-On* koordinierendem Liganden. Energien E und G in [kJ mol⁻¹]; $\Delta E = E_{Side-On} - E_{End-On}$.

Komplex	ΔE_g	ΔE_{vib}	ΔE_{COSMO}	ΔG
$NpO_2(Lac)$	-4.20	20.15	6.01	21.96
$NpO_2(Lac)_2^-$	28.13	-28.26	-18.58	-18.71
	-28.90 ^a	1.11 ^a	23.85 ^a	-3.93 ^a

(a) $\Delta E = E_{Side-On} - E_{gemischt}$

Weiteren Aufschluss über die Koordinationsmoden des Lactats in den beiden Komplexspezies sollen Berechnungen der Gibbs-Energien für die Isomerengleichgewichte nach Gl. 4.3.24 und 4.3.25 liefern. Die Gibbs-Energie ΔG berechnet sich dabei aus den Grundzustandsenergien (ΔE_g) der Konstitutionsisomere unter Einbezug von thermodynamischen Korrekturen (ΔE_{vib}) und Lösungsmittelleffekten (ΔE_{COSMO}): $\Delta G = \Delta E_g + \Delta E_{vib} + \Delta E_{COSMO}$. Bei der Berechnung der Energieunterschiede gilt: $\Delta E = E_{Side-On} - E_{End-On}$ bzw. $\Delta E = E_{Side-On} - E_{gemischt}$. In Tab. 4.20 sind die Gibbs-Energien für die jeweiligen

Isomerengleichgewichte der 1:1- bzw. 1:2-Komplexe für ein 5-fach koordiniertes NpO_2^+ -Ion (vgl. Abb. 4.28) aufgeführt.



Die Berechnungen der Gibbs-Energien zeigen, dass ΔG für den 1:1-Komplex positiv ist. Für den 1:2-Komplex werden für beide betrachtete Isomerengleichgewichte negative ΔG -Werte erhalten. Dabei sind die Gibbs-Energien für den vollständig chelatisierten 1:2-Komplex negativer als für die Bildung des gemischt komplexierten $NpO_2(Lac)_2^-$ -Komplexes mit einem chelatisierenden Lactat und einem *End-On* gebundenen Liganden (vgl. Gl.4.3.25). Dies bedeutet, dass für $NpO_2(Lac)$ eine *End-On*-Komplexierung des Lactats gegenüber einer Chelatbildung bevorzugt ist. Für den 1:2-Komplex hingegen ist die Bildung eines Chelatkomplexes bevorzugt, bei welchem beide Lactatmoleküle chelatisierend koordinieren. Die quantenmechanischen Rechnungen berücksichtigen allerdings keine pH_c -Effekte auf das Isomerengleichgewicht. Dagegen zeigen die EXAFS-Ergebnisse, dass sich mit steigendem pH_c der Koordinationsmodus des Lactats an das NpO_2^+ von *End-On* auf *Side-On* ändert.

5. Mediumseffekte auf die Lage der NpO_2^+ -Absorptionsbande

In den Untersuchungen zur Komplexbildung von NpO_2^+ mit den verschiedenen Carbonsäuren wurde wiederholt beobachtet, dass die Bandenlage der Vis/NIR-Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions sowie der Einzelkomponentenspektren der gebildeten Komplexspezies durch die experimentellen Bedingungen beeinflusst wird. Hierbei wurde eine hypsochrome Verschiebung mit steigender Temperatur und steigender Ionenstärke beobachtet. Der Einfluss der Temperatur und Ionenstärke auf die Stärke der Blauverschiebung war für die unterschiedlichen Spezies jedoch nicht identisch und nahm mit zunehmender Komplexbildung des Metallions und steigender Komplexstabilität ab. Eine Quantifizierung dieser Effekte ist daher für eine Evaluation der spektroskopischen Daten und die Bestimmung von thermodynamischen Daten unerlässlich.

Im folgenden wird der Einfluss von Temperatur und Ionenstärke auf die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Ions im Detail in verschiedenen Salzlösungen nicht koordinierender Elektrolyte (NaClO_4 , LiClO_4 , NaBF_4) dargestellt. Weiterhin werden am Beispiel der Nitritkomplexbildung des NpO_2^+ die Auswirkungen auf die Lage der Einzelkomponentenspektren näher betrachtet.

5.1. Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions

In Abb. 5.1 sind die Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions bei 20 °C als Funktion der $[\text{NaClO}_4]_{\text{total}}$ und bei $I_m(\text{NaClO}_4) = 1.0$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Sowohl mit steigender Ionenstärke als auch steigender Temperatur ist eine sukzessive hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande zu beobachten. Mit steigendem $I_m(\text{NaClO}_4) = [\text{NaClO}_4]_{\text{total}}$ verschiebt sich die Absorptionsbande von 980.2 nm bei $[\text{NaClO}_4]_{\text{total}} = 0$ hypsochrom auf 978.3 nm bei $[\text{NaClO}_4]_{\text{total}} = 9.9$. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ_{max} bleibt dabei konstant. Mit Erhöhung der Temperatur ist ein vergleichbarer Effekt zu beobachten. Das Maximum der Absorptionsbande bei $[\text{NaClO}_4]_{\text{total}} = 1.0$ und 20 °C tritt bei 980.0 nm auf. Durch Erhöhung der Temperatur auf 85 °C verschiebt sich dieses hypsochrom auf 978.5 nm. Die Temperaturerhöhung resultiert zudem in einer Abnahme des molaren Extinktionskoeffizienten von 375 ± 19 auf $349 \pm 17 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Der Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions und

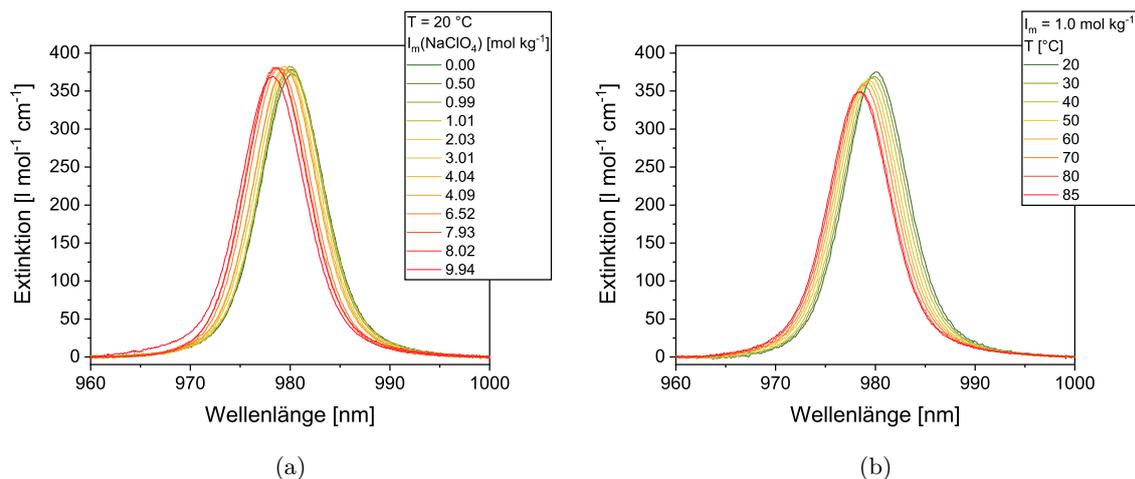


Abbildung 5.1.: Vis/NIR-Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions als Funktion von $I_m(\text{NaClO}_4)$ bei 20 °C (a) und als Funktion von T bei $I_m(\text{NaClO}_4) = 1.0$ (b).

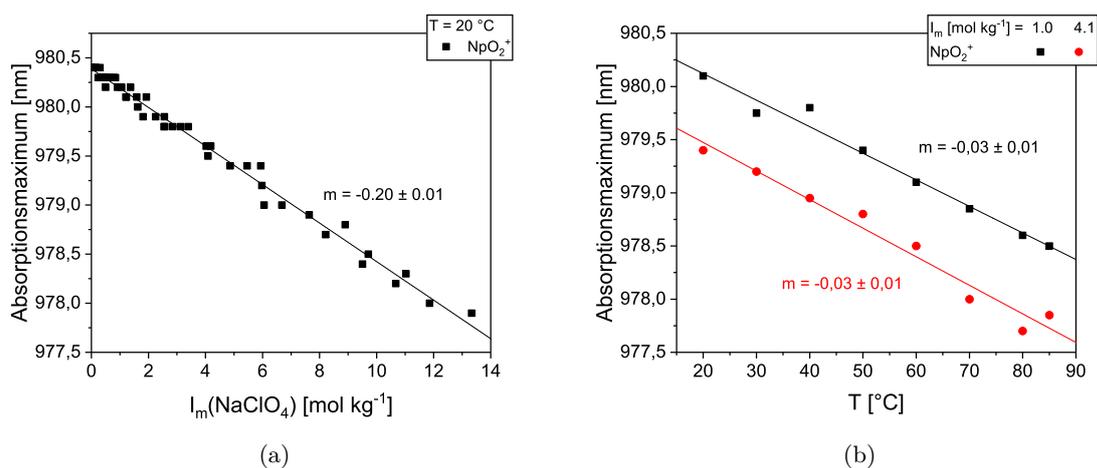


Abbildung 5.2.: Hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions als Funktion von $I_m(\text{NaClO}_4)$ bei 20 °C (a) und als Funktion von T bei $I_m(\text{NaClO}_4) = 1.0$ und 4.1 (b).

$I_m(\text{NaClO}_4)$ sowie T ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die Verschiebung korreliert dabei bis zu einer gesättigten NaClO_4 -Lösung linear mit der Ionenstärke. Eine lineare Regressionsanalyse liefert eine Steigung von $-0.20 \pm 0.01 \text{ nm} \cdot (\text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O})^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Auch für die Temperaturabhängigkeit zwischen 20 und 85 °C zeigt sich ein linearer Zusammenhang der hypsochromen Verschiebung mit der Temperatur. Dabei fällt auf, dass der Einfluss der Temperatur auf die Bandenlage unabhängig von der Ionenstärke ist. Sowohl bei $I_m = 1.0$ als auch bei $I_m = 4.1$ liefert die lineare Regression eine Steigung von $-0.03 \pm 0.01 \text{ nm K}^{-1}$. Daraus folgt, dass die temperaturinduzierte hypsochrome Verschiebung der Spektren unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung ist und zusätzlich zur Ionenstärkeab-

hängigkeit auftritt. Ein Effekt auf die Halbwertsbreite wird nicht beobachtet.

Neben $NaClO_4$ als Hintergrundelektrolyt wurde auch der Einfluss von $LiClO_4$ und $NaBF_4$ auf die Lage der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions untersucht. Die entsprechenden Abbildungen hierzu sind im Anhang A.9 (Abb. A.12, A.13, A.14) zu finden. Mit steigender $LiClO_4$ - bzw. $NaBF_4$ -Konzentration verschieben sich die Spektren ebenfalls zu kürzeren Wellenlängen. Dabei ist die ionenstärkeinduzierte hypsochrome Verschiebung im Falle von $LiClO_4$ mit $-0.23 \pm 0.01 \text{ nm (kg}\cdot\text{H}_2\text{O) mol}^{-1}$ in sehr guter Übereinstimmung mit der für das $NaClO_4$ -System. Das gleiche gilt für die Temperaturabhängigkeit in $LiClO_4$ -Lösung von $-0.02 \pm 0.01 \text{ nm K}^{-1}$. Im $NaBF_4$ -System ist die hypsochrome Verschiebung der Spektren mit steigender $NaBF_4$ -Konzentration etwas schwächer ausgeprägt und beträgt $-0.16 \pm 0.02 \text{ nm (kg}\cdot\text{H}_2\text{O) mol}^{-1}$. Die Temperaturabhängigkeit ist vergleichbar mit der in $NaClO_4$ - und $LiClO_4$ -Lösung.

Es zeigt sich, dass bei 1:1-Elektrolyten die beobachtete hypsochrome Verschiebung der Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions mit zunehmender Ionenstärke nur geringfügig von der Art des verwendeten Hintergrundelektrolyten beeinflusst wird. Die Temperaturabhängigkeit der hypsochromen Verschiebungen ist unabhängig von der Ionenstärke und für alle Salze identisch.

5.2. Verschiebung der Absorptionsbande des komplexierten NpO_2^+ -Ions am Beispiel der Nitritkomplexierung

Am Beispiel der Komplexierung von NpO_2^+ mit NO_2^- soll der Einfluss der Ionenstärke und der Temperatur auf die Lage der Einzelkomponentenspektren des komplexierten NpO_2^+ -Ions genauer untersucht werden. Hierzu werden Untersuchungen der Komplexierungsreaktion als Funktion der Ligandkonzentration bei unterschiedlicher Ionenstärke in $NaClO_4$ - und $NaBF_4$ -Medien im Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C durchgeführt. Nitritsalze weisen ein hohes Löslichkeitsprodukt auf, weshalb der Effekt von T und I_m auf die Absorptionsbanden der entsprechenden Komplexspezies auch bei sehr hohen Ionenstärken ($I_m \leq 11.0$) und somit sehr hohen Natriumkonzentrationen untersucht werden kann.

5.2.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Nitrit

Die Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Ions sind in Abb. 5.3 für 20 und 85 °C bei $I_m(NaClO_4) = 3.9$ als Funktion der totalen Nitritkonzentration dargestellt.

Bei 20 °C und $I_m = 3.9$ liegt die Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions bei 979.4 nm. Mit steigender Ligandkonzentration ist eine sukzessive bathochrome Verschiebung dieser Bande zu beobachten, und die Halbwertsbreite nimmt von 7.5 auf 9.0 nm zu. Zudem tritt ein isosbestischer Punkt bei 981.8 nm auf. Dies deutet darauf hin, dass eine NpO_2^+ -Nitritkomplexspezies gebildet wird. Mit Erhöhung der Temperatur auf 85 °C verschiebt sich die Absorptionsban-

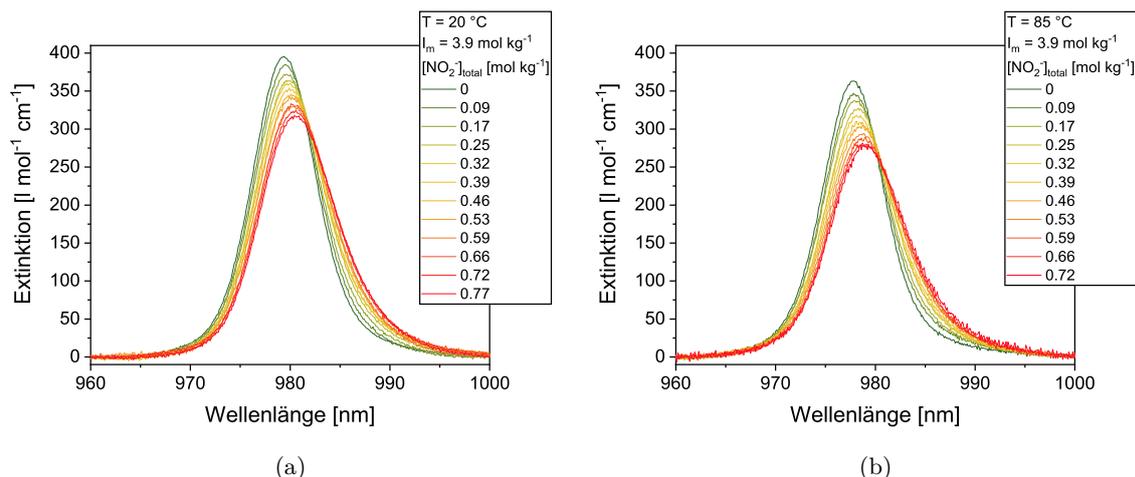


Abbildung 5.3.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[\text{NO}_2^-]_{\text{total}}$ für 20 (a) und 85 °C (b) bei $I_m = 3.9$.

de des NpO_2^+ -Aquoions um 1.6 nm hypsochrom. Neben der bathochromen Verschiebung der Bande mit steigender Ligandkonzentration nimmt die Halbwertsbreite auf 9.2 nm zu. Der isosbestische Punkt ist bei 85 °C ebenfalls um 1.6 nm hypsochrom verschoben.

5.2.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Nitritkomplexe

Die Einzelkomponentenspektren des NpO_2^+ -Nitritkomplexes sind in Abb. 5.4 für 20 und 85 °C bei $I_m = 3.9$ dargestellt. Durch Steigungsanalysen (vgl. Gl. 4.1.4) für das Komplexbildungsgleichgewicht: $\text{NpO}_2^+ + n \cdot \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{NO}_2)_n^{1-n}$ wurde die Bildung von $\text{NpO}_2(\text{NO}_2)$ als einzige Komplexspezies bestätigt ($\log \beta_1^0(20 \text{ °C}) = -0.07 \pm 0.04$). Die durch Peakentfaltung erhaltenen Speziesverteilungen für 20 und 85 °C bei $I_m = 3.9$ sowie die zugehörigen Steigungsanalysen sind im Anhang in Abb. A.6 dargestellt.

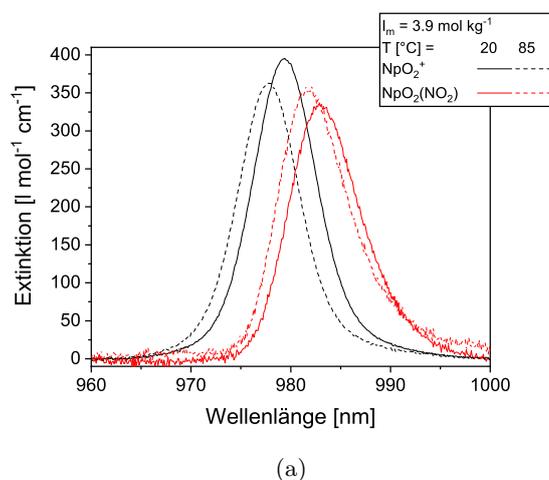


Abbildung 5.4.: Einzelkomponentenspektren der $\text{NpO}_2(\text{NO}_2)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0, 1$) für 20 (ganze Linien) und 85 °C (gestrichelte Linien) bei $I_m = 3.9$.

Bei 20 °C und $I_m = 3.9$ liegt die Absorptionsbande des $NpO_2(NO_2)$ -Komplexes bei 983.0 ± 0.2 nm und ist somit um 3.6 nm bathochrom zum NpO_2^+ -Aquoion verschoben. Eine Erhöhung der Temperatur auf 85 °C resultiert in einer hypsochromen Verschiebung des Einzelkomponentenspektrums des $NpO_2(NO_2)$ -Komplexes um 1.5 nm. Die relative Verschiebung zum Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions beträgt hier 3.7 nm. Die Halbwertsbreite bleibt bei der Temperaturerhöhung für das Absorptionsspektrum des $NpO_2(NO_2)$ -Komplexes im Rahmen des Fehlers konstant. Die Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten ist vernachlässigbar. Eine Übersicht der spektroskopischen Charakteristika für das NpO_2^+ -Aquoion und den Nitritkomplex ist in Tab. 5.1 für 20 und 85 °C gegeben.

Tabelle 5.1.: Spektroskopische Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und des NpO_2^+ -Komplexes mit NO_2^- bei 20 und 85 °C bei einer Ionenstärke von $I_m = 3.9$. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	Komplex	λ_{max} [nm]	ϵ_{max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{FWHM} [nm]
20	NpO_2^+	979.4 ± 0.1	395 ± 4	7.5 ± 0.4
	$NpO_2(NO_2)$	983.0 ± 0.2	335 ± 10	8.3 ± 0.5
85	NpO_2^+	977.8 ± 0.1	363 ± 7	7.3 ± 0.4
	$NpO_2(NO_2)$	981.5 ± 0.1	359 ± 12	8.1 ± 0.5

Die Ergebnisse zeigen, dass trotz Erhöhung der Temperatur die relative Verschiebung des Absorptionsspektrums des $NpO_2(NO_2)$ -Komplexes zum NpO_2^+ -Aquoion konstant bleibt. Dies bedeutet, dass für die Absorptionsspektren des NpO_2^+ mit schwach koordinierenden Liganden der Einfluss der Temperatur auf die Bandenlage der Einzelkomponentenspektren vergleichbar ist mit dem auf die Lage der Bande des NpO_2^+ -Aquoions.

5.2.3. Ionenstärke- und Temperatureffekte

Die Abhängigkeit der Lage der Absorptionsbande des $NpO_2(NO_2)$ -Komplexes von der Temperatur und der Ionenstärke ist in Abb. 5.5 im Detail gezeigt. Mit steigender Temperatur ist für die Bande des $NpO_2(NO_2)$ eine lineare Verschiebung von -0.02 ± 0.01 nm K⁻¹ zu beobachten. Aus der Variation der $NaClO_4$ -Konzentration geht eine hypsochrome Verschiebung von -0.21 ± 0.06 nm (kg·H₂O) mol⁻¹ hervor. Mit steigender $NaBF_4$ -Konzentration verschiebt sich das Einzelkomponentenspektrum des 1:1-Nitritkomplexes um -0.16 ± 0.03 nm (kg·H₂O) mol⁻¹ zu kürzeren Wellenlängen. Ein Vergleich mit der Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeit der Bandenlage des NpO_2^+ -Aquoions, welche ebenfalls in Abb. 5.5 dargestellt ist, zeigt, dass die hypsochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums des $NpO_2(NO_2)$ -Komplexes für die dargestellte Variation von T und I_m nahezu identisch ist.

Unter Einbezug der beobachteten Trends bei den Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Carboxylatkomplexe (vgl. Kap. 4.1, 4.2 und 4.3) folgt, dass die Bandenlage des NpO_2^+ -

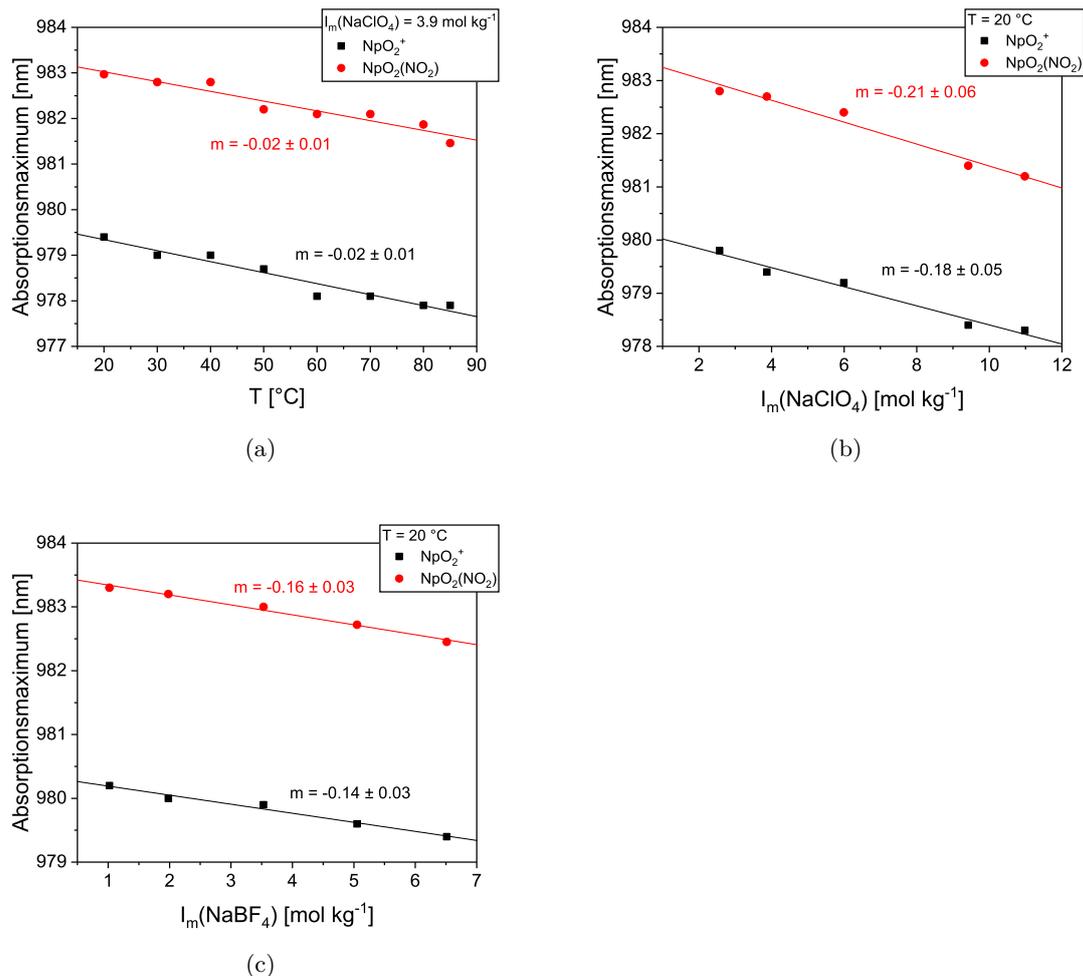


Abbildung 5.5.: Hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums des NpO_2^+ -Aquoions und des $NpO_2(\text{NO}_2)$ -Komplexes als Funktion von T bei $I_m(\text{NaClO}_4) = 3.9$ (a) und als Funktion von $I_m(\text{NaClO}_4)$ (b) und $I_m(\text{NaBF}_4)$ (c) bei 20 °C.

Aquoions und die des komplexierten Metallions durch Änderungen im Medium (Erhöhung von T oder I_m) auf gleiche Weise beeinflusst wird, und eine hypsochrome Verschiebung der Spektren resultiert. Das Ausmaß der Verschiebung wird jedoch von der Komplexstabilität und der Anzahl an koordinierenden Liganden bestimmt. Dabei wird beobachtet, dass je niedriger $\log \beta'_i(T, I_m)$ der Komplexe ist, desto größer ist der Effekt von I_m und T auf die Lage der Einzelkomponentenspektren. Bei schwachen Komplexen ist die Blauverschiebung der Einzelkomponentenspektren mit der Verschiebung des Spektrums des NpO_2^+ -Aquoions identisch. Im Vergleich dazu ist bei den Komplexen der Dicarboxylate der Einfluss von I_m und T auf die Lage der Einzelkomponentenspektren schwächer. Des Weiteren spielt die Anzahl an koordinierenden Liganden eine Rolle. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigender Anzahl an koordinierenden Liganden der Effekt von I_m und T auf die Lage der Einzelkomponentenspektren abnimmt (vgl. Kap. 4.1.2 und 4.3.2).

Aus den Beobachtungen folgt somit, dass sich bei Komplexen mit schwach koordinieren-

den Liganden die Peakentfaltung der NpO_2^+ -Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Ionenstärken und Temperaturen mit einem Satz an Einzelkomponentenspektren durchführen lässt. Es muss lediglich die durch den Hintergrundelektrolyten bzw. die Temperatur hervorgerufene hypsochrome Verschiebung der individuellen Absorptionsbanden berücksichtigt werden und es gilt: $|\lambda_{max}(NpO_2^+) - \lambda_{max}(NpO_2(L)_n^{1-m})| = \text{konst.}$

5.3. Erklärungsansätze

5.3.1. Solvatationseffekte

Der Effekt von Ionenstärke und Temperatur auf die Lage der NpO_2^+ -Absorptionsbande wurde bereits mehrfach in der Literatur erwähnt. [126–128] Jedoch ist die Datenlage hierzu gering, und die Beobachtungen wurden bislang rein phänomenologisch erklärt. Ein erster Erklärungsansatz stammt von Neck *et al.*, die erstmals die durch die Ionenstärke hervorgerufene hypsochrome Verschiebung der NpO_2^+ -Absorption beobachteten. [126] Mit steigender Ionenstärke wurde hier eine Verschiebung der Absorptionsbande des freien Metallions von 982.3 nm bei $[NaClO_4] = 0$ zu kürzeren Wellenlängen (981.1 nm bei $[NaClO_4] = 5$) beobachtet. Dies wurde auf eine sich ändernde Hydratation des NpO_2^+ -Ions mit steigender Salzkonzentration zurückgeführt. Es wurde dabei angenommen, dass die Änderungen in der Solvatation des NpO_2^+ -Ions vornehmlich in der äußeren zweiten Koordinationssphäre erfolgen, und dadurch eine geringe spektrale Verschiebung hervorgerufen wird.

Auch bei Temperaturerhöhung könnte eine Änderung der Hydratation stattfinden, was ebenfalls zu einer Verschiebung des Absorptionsspektrums führen sollte. Dies ist beispielsweise für das Solvatationsgleichgewicht von Cm(III) bekannt. [27] Für das Cm(III) liegt in wässriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen einer 8-fach- und 9-fach-Koordination mit Wassermolekülen vor: $Cm(H_2O)_9^{3+} \rightleftharpoons Cm(H_2O)_8^{3+} + H_2O$. Bei Raumtemperatur liegt dieses Gleichgewicht auf der Seite der 9-fach koordinierten Spezies. Durch Erhöhung der Temperatur lässt sich dieses Hydratationsgleichgewicht jedoch in Richtung des 8-fach koordinierten Cm(III) verschieben.

5.3.2. Komplexgeometrie

In spektroskopischen Arbeiten von Yang *et al.* und Zhang *et al.* zur Komplexierung von NpO_2^+ mit Benzoat und Picolinat wurde erstmals der Effekt der Temperatur auf die Lage der Absorptionsbanden des freien und komplexierten NpO_2^+ -Ions beschrieben. [127, 128] Für einen Temperaturunterschied von 60 °C wurde eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions von 1.8 nm beobachtet, für die NpO_2^+ Komplexe mit Benzoat und Picolinat von 1.7 nm bzw. 1.6 nm. Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit denen der vorliegenden Arbeit zur temperaturinduzierten Verschiebung der Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Carboxylatkomplexe.

Der Temperatureffekt wird in der Literatur wie folgt erklärt: [78–80, 127, 128] Die energetische Lage der elektronischen Zustände hängt vom Ligandenfeld ab und somit von den Bindungsabständen der Liganden zum Metallzentrum. Die Bindungslängen zwischen Ligand und Metallion sowie die Abstände zu Lösungsmittelmolekülen sind dabei von der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur wird eine Zunahme der Bindungsabstände erwartet. [78–80] Eine solche räumliche Ausdehnung schwächt das Ligandenfeld, das durch die koordinierenden Moleküle am Metallzentrum entsteht. Dadurch wird die Energielücke zwischen dem elektronischen Grundzustand (3H_4) des NpO_2^+ -Ions und dem elektronisch angeregten Zustand (${}^3\Pi_{2g}$) vergrößert, was in einer Blauverschiebung der Spektren resultiert. Dabei hängt der Einfluss der Temperatur auf die Koordinationssphäre der Komplexe wesentlich von der Komplexstabilität ab. Je größer $\log \beta_i$ ist, desto stärker ist die Metall-Ligand-Bindung und desto weniger wird der Bindungsabstand durch die Temperatur beeinflusst, was in einer geringeren Blauverschiebung resultiert. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen und liefert einen plausiblen Erklärungsansatz.

5.3.3. Polarisierbarkeit des Lösungsmittels

Ein weiterer möglicher Erklärungsansatz, weshalb sowohl die Variation der Temperatur als auch der Ionenstärke in einer vergleichbaren Verschiebung der Spektren zu kleineren Wellenlängen resultieren, beruht auf Änderungen in der Polarisierbarkeit α des Lösungsmittels bzw. dessen relativer Permittivität ε_r . In Arbeiten von Reichardt *et al.* konnte gezeigt werden, dass die UV/Vis-Absorption von Azomerocyaninbetain-Derivaten durch die Lösungsmittelpolarität beeinflusst wird, und die Lage des elektronischen Übergangs als Indikator für die Lösungsmittelpolarität verwendet werden kann. [166–175] Die Abhängigkeit der UV/Vis-Absorption von der Lösungsmittelpolarität bzw. -polarisierbarkeit ist zudem für eine Vielzahl weiterer organischer Moleküle untersucht worden, und es existieren unterschiedliche Modelle um diese zu beschreiben. [171, 176–180] Solvatochrome Effekte als Erklärungsansatz für die Blauverschiebung der NpO_2^+ -Absorption wären somit ebenfalls denkbar.

Zwischen der Polarisierbarkeit einer Lösung P_m und ihrer Permittivität ε_r besteht nach Clausius-Mossotti folgender Zusammenhang: [181–183]

$$P_m = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M_m}{\rho} = -\frac{N_a}{3\varepsilon_0} \cdot \alpha \quad (5.3.1)$$

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{3N \cdot \alpha}{3\varepsilon_0 - N \cdot \alpha} = 1 + \chi_e \quad \text{mit } N = \frac{N_a \rho}{M_m} \quad (5.3.2)$$

wobei ε_0 der Dielektrizitätskonstante des Vakuums, χ_e der Suszeptibilität, α der Polarisierbarkeit und N der Teilchendichte entspricht. N_a ist die Avogadrozahl, ρ die Dichte [kg m^{-3}], M_m die molare Masse [mol kg^{-1}] und P_m die molare Polarisation [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$].

Für die Anregung eines elektronischen Zustands wird im Rahmen der Absorption elek-

trostatische Arbeit eQ benötigt. Diese berechnet sich aus dem Überlappungsintegral der Wellenfunktionen für die jeweiligen elektronischen Zustände. Daraus folgt, dass die Änderung der Bandenlage eines Absorptionsspektrums auf der Änderung der elektrostatischen Arbeit eQ beruht, die für die Bildung des Dipols $\mu_{21} = eQ$ benötigt wird. Durch ein sich zeitlich änderndes elektrisches Feld \vec{E} wird in einem Molekül ein Dipol $\mu = \alpha F$ erzeugt. Die in Lösung hierfür benötigte Arbeit beläuft sich auf $\frac{\mu^2}{2\alpha\epsilon_r}$ und ist somit proportional zu ϵ_r^{-1} und α^{-1} . Daraus folgt, dass mit sinkender Permittivität der elektronische Übergang zu höheren Energien verschoben ist, was in einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums resultiert. [181, 184, 185]

Durch Erhöhung der Salzkonzentration in wässriger Lösung oder durch Erhöhung der Temperatur ändert sich die *Bulkstruktur* von Wasser. Dabei wird die Struktur einerseits durch die Solvatation der Ionen gestört, andererseits ändert sich durch Temperaturerhöhung die Molekularbewegung des Wassers. Durch diese Effekte sinkt die Permittivität des Wassers und damit auch die Dielektrizitätskonstante ϵ_r , was nach obiger Erklärung eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande zur Folge hätte. [186–192]

6. Komplexierung von NpO_2^+ mit anorganischen Liganden

Neben organischen Substanzen, die das (geo)chemische Verhalten von Actiniden beeinflussen können, spielen vor allem anorganische Salze (Fluorid (F^-), Chlorid (Cl^-), Nitrat (NO_3^-) und Sulfat (SO_4^{2-})) als natürliche Bestandteile von Grundwässern bei der Komplexierung von Actiniden eine wesentliche Rolle. Weiterhin sind anorganische Salze des F^- , Cl^- und SO_4^{2-} integrale Bestandteile von Salzgesteinen und dort in großen Mengen vorhanden. [13,14] Trotz der schwachen Komplexierungseigenschaften dieser Anionen sind diese von besonderer Bedeutung. Bei einem Störfallszenario eines Wassereintruchs in ein nukleares Endlager in Salzgestein können sich hoch saline Lösungen bilden und dadurch die schwachen Komplexierungseigenschaften dieser Liganden kompensieren. Hierbei sind vor allem die Anionen F^- und Cl^- von Bedeutung.

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Komplexierung von NpO_2^+ mit F^- , Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} als Funktion der Temperatur und Ionenstärke mittels Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie dargestellt.

6.1. Komplexierung von NpO_2^+ mit Fluorid

Die Untersuchungen zur Komplexierung von NpO_2^+ mit F^- werden bei unterschiedlicher Ionenstärke ($I_m(\text{NaClO}_4) = 0.5, 1.0$ und 1.8) als Funktion der $[F^-]_{total}$ sowie bei konstanter $[F^-]_{total}$ und steigender $I_m(\text{NaClO}_4)$ in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C durchgeführt.

6.1.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Fluorid

Die NpO_2^+ -Spektren bei $I_m = 1.0$ sind in Abb. 6.1 als Funktion der $[F^-]_{total}$ für 20 und 85 °C gezeigt. Bei 20 °C liegt die Absorptionsbande des unkomplexierten NpO_2^+ -Ions bei 980.1 ± 0.1 nm ($\epsilon_{max} = 389 \pm 7$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$). Mit steigender Ligandkonzentration verschiebt sich die Bande sukzessiv bathochrom. Die Halbwertsbreite nimmt von 6.4 auf 11.0 nm zu, und zwei isosbestische Punkte bei 982.6 ± 0.2 und 983.9 ± 0.2 nm treten auf. Durch Erhöhung der Temperatur auf 85 °C verschiebt sich das Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions um 1.7 nm zu kürzeren Wellenlängen auf 978.4 nm. Auch die isosbestischen Punkte sind um jeweils 1.6 nm hypsochrom verschoben. Die Rotverschiebung bei zunehmender $[F^-]_{total}$ ist

durch die Temperaturerhöhung stärker ausgeprägt, und die Halbwertsbreite nimmt bis auf 11.6 nm zu. Die ausgeprägtere bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande bei hohen Temperaturen und die stärkere Zunahme der Linienbreite deutet auf eine zunehmende Komplexierung von NpO_2^+ mit F^- mit steigender Temperatur hin und somit auf eine endotherme Komplexierungsreaktion. Ein analoges Verhalten wird auch bei $I_m = 0.5$ und 1.8 beobachtet.

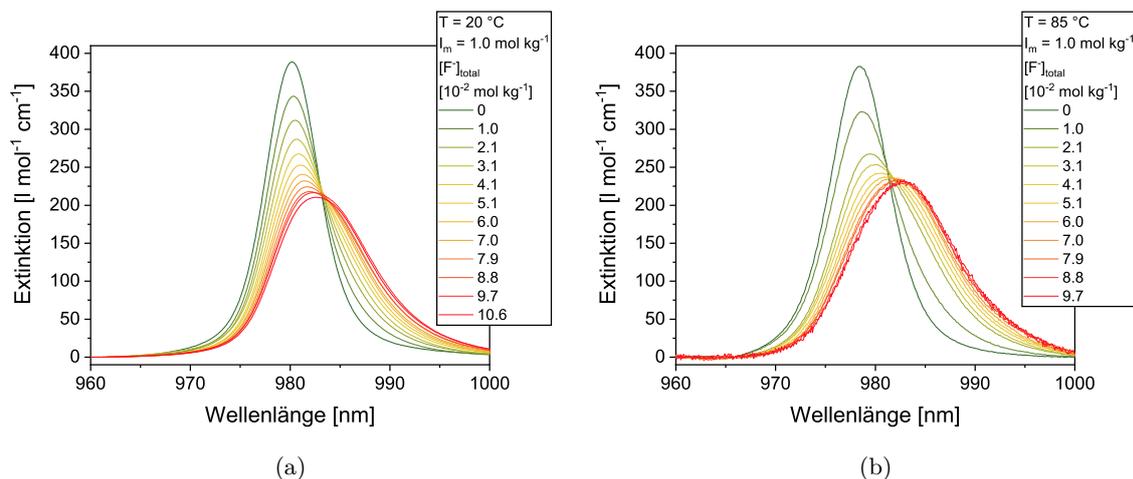


Abbildung 6.1.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[F^-]_{total}$ für 20 (a) und 85 °C (b) bei $I_m = 1.0$. Abbildung adaptiert nach [193] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

6.1.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Fluoridkomplexe

Die durch subtraktive Entfaltung erhaltenen Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Fluoridkomplexe sind in Abb. 6.2 bei konstanter Temperatur für $I_m = 0.5$ und 1.8 (a) und bei konstanter Ionenstärke für 20 und 85 °C (b) dargestellt. Unabhängig von I_m und T sind die Einzelkomponentenspektren der ersten Komplexspezies um ca. 3.8 nm zum NpO_2^+ -Aquoion rotverschoben, die Spektren der zweiten Komplexspezies um ca. 8.3 nm. Folglich beträgt im Mittel die bathochrome Verschiebung der NpO_2^+ -Absorptionsbande für jedes koordinierende Fluoridanion ca. 4.0 nm. Eine detaillierte Auflistung der spektroskopischen Charakteristika der gebildeten Komplexe unter den jeweiligen experimentellen Bedingungen ist in Tab. 6.1 gegeben. Aus den Bandenlagen der Einzelkomponentenspektren der Fluoridkomplexe ergibt sich mit steigender Temperatur eine Verschiebung von -0.02 ± 0.01 nm K^{-1} für das NpO_2^+ -Aquoion, von -0.03 ± 0.01 nm K^{-1} für die erste Komplexspezies und von -0.02 ± 0.01 nm K^{-1} für die zweite Komplexspezies.

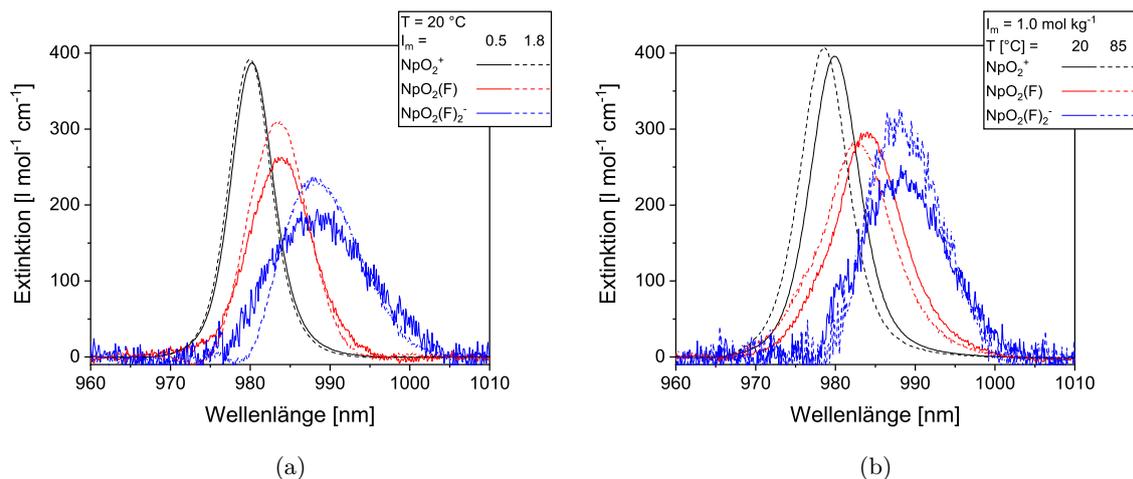


Abbildung 6.2.: Einzelkomponentenspektren der $NpO_2(F)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) für $I_m = 0.5$ und 1.8 bei 20 °C (a) sowie für 20 und 85 °C bei $I_m = 1.0$ (b).
Abbildung adaptiert nach [193] mit der Erlaubnis von Elsevier.

Tabelle 6.1.: Spektroskopische Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und der NpO_2^+ -Komplexe mit F^- für 20 und 85 °C bei $I_m = 1.0$ sowie für $I_m = 0.5, 1.0$ und 1.8 bei 20 °C . [193] Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	Komplex	I_m	λ_{max} [nm]	ε_{max} [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	λ_{FWHM} [nm]
20	NpO_2^+	0.5	980.2 ± 0.1	387 ± 8	7.3 ± 0.4
	$NpO_2(F)$		984.0 ± 0.2	263 ± 5	9.1 ± 0.5
	$NpO_2(F)_2^-$		988.6 ± 0.2	194 ± 12	12.9 ± 0.8
	NpO_2^+	1.0	980.1 ± 0.1	354 ± 7	7.4 ± 0.4
	$NpO_2(F)$		983.8 ± 0.2	269 ± 6	9.3 ± 0.6
	$NpO_2(F)_2^-$		988.4 ± 0.2	212 ± 8	13.3 ± 0.8
	NpO_2^+	1.8	979.9 ± 0.1	392 ± 8	7.3 ± 0.4
	$NpO_2(F)$		983.6 ± 0.2	310 ± 12	8.6 ± 0.6
	$NpO_2(F)_2^-$		988.2 ± 0.2	238 ± 10	11.2 ± 0.7
85	NpO_2^+	1.0	978.6 ± 0.1	407 ± 8	7.0 ± 0.4
	$NpO_2(F)$		982.2 ± 0.2	283 ± 12	10.2 ± 0.6
	$NpO_2(F)_2^-$		986.8 ± 0.2	326 ± 21	10.6 ± 0.6

Aus der Ionenstärkeabhängigkeit folgt eine hypsochrome Verschiebung von $-0.24 \pm 0.02 \text{ nm (kg} \cdot \text{H}_2\text{O) mol}^{-1}$ für das NpO_2^+ -Aquoion und von $-0.30 \pm 0.02 \text{ nm (kg} \cdot \text{H}_2\text{O) mol}^{-1}$ für die beiden NpO_2^+ -Fluoridkomplexe. Die durch die Ionenstärke und die Temperatur induzierte hypsochrome Verschiebung der jeweiligen Einzelkomponentenspektren der Fluoridkomplexe ist somit mit der Verschiebung des NpO_2^+ -Aquoions vergleichbar (vgl. Kap. 5).

6.1.3. Speziation und Komplexstöchiometrie

Die mit Hilfe der Einzelkomponentenspektren erhaltenen Speziesverteilungen als Funktion der $[F^-]_{eq.}$ sind in Abb. 6.3 für $I_m = 0.5$ und 1.8 bei 20 °C (a) sowie für $I_m = 1.0$ bei 20 und 85 °C (b) dargestellt. Mit steigender $[F^-]_{eq.}$ wird in allen Fällen eine sukzessive Abnahme der Speziesanteile des NpO_2^+ -Aquoions beobachtet, und die Anteile des 1:1- und 1:2-Komplexes nehmen zu. Mit steigender Ionenstärke ist zu beobachten, dass bereits bei niedrigeren Ligandkonzentrationen die Fluoridkomplexe zu größeren Molfraktionen gebildet werden. Dies deutet auf eine Zunahme der Stabilitätskonstanten mit steigender I_m hin und folgt damit dem allgemein zu erwartenden Trend der Änderung der Aktivitätskoeffizienten. Analoges wird auch bei Erhöhung der Temperatur beobachtet. Auch in diesem Fall bilden sich die Fluoridkomplexe zu größeren Anteilen aus, was auf ein endothermes Komplexierungsverhalten hindeutet.

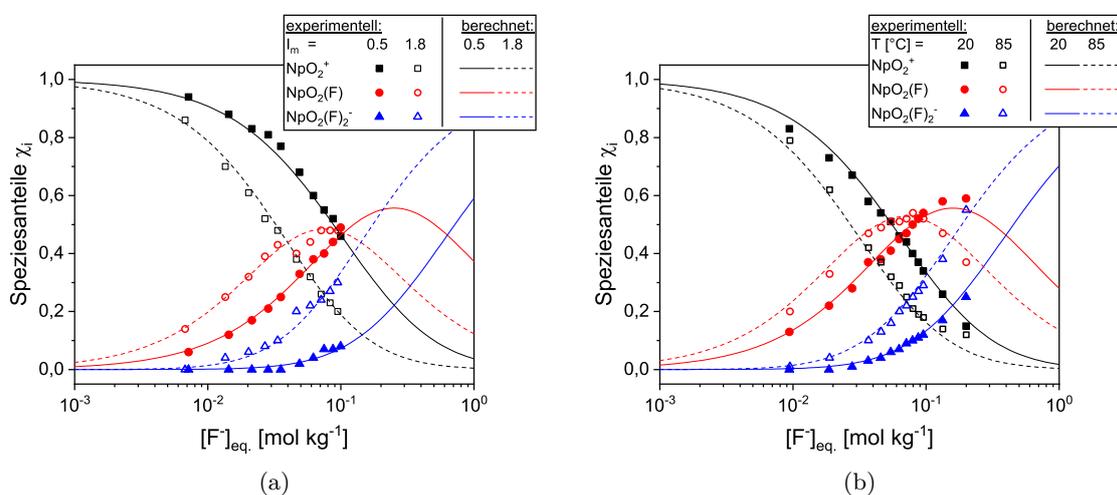


Abbildung 6.3.: Speziesverteilung der $NpO_2(F)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) in Abhängigkeit der $[F^-]_{eq.}$. (a) $I_m = 0.5$ und 1.8 bei 20 °C ; (b) $T = 20$ und 85 °C bei $I_m = 1.0$. Abbildung adaptiert nach [193] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

Die zur Bestimmung der Komplexstöchiometrie und zur Berechnung der Stabilitätskonstanten benötigte freie Fluoridkonzentration $[F^-]_{eq.}$ wird wie in Kap. 4.1.3 beschrieben unter Verwendung von Gl. 4.1.9 berechnet. Die hierfür benötigten konditionalen $\log K'_{HF}(T)$ werden mit der integrierten Van't Hoff-Gleichung und der SIT berechnet. Sowohl die Temperaturabhängigkeit der Protonierungskonstante $\log K^0_{HF}(T)$ als auch die benötigten SIT-Modellierungsparameter sind in der Literatur gegeben. [130,153,194,195] Eine Übersicht der verwendeten Parameter zur Berechnung von $\log K'_{HF}(T)$ befindet sich im Anhang in Tab. A.10 und A.11.

In Abb. 6.4 sind die Steigungsanalysen gemäß Gl. 4.1.3 für die oben gezeigten Speziesverteilungen dargestellt. Unter allen experimentellen Bedingungen werden bei linearer Regression Steigungen zwischen 0.9 ± 0.2 bis 1.1 ± 0.1 erhalten. Daraus folgt, dass ausschließlich

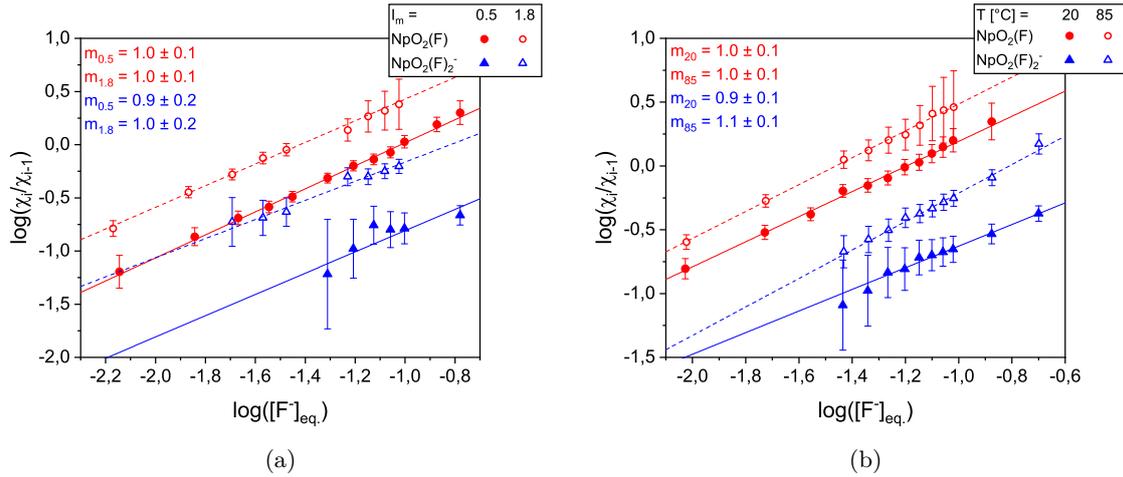


Abbildung 6.4.: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speziesanteile der $NpO_2(F)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) gemäß Gl. 4.1.4 gegen $\log[F^-]_{eq.}$ und lineare Regression. (a) $I_m = 0.5$ und 1.8 bei 20 °C ; (b) $T = 20$ und 85 °C bei $I_m = 1.0$. Abbildung adaptiert nach [193] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

NpO_2^+ -Fluoridkomplexe der Stöchiometrie $NpO_2(F)_n^{1-n}$ mit $n = 1, 2$ gebildet werden. Höhere Spezies treten hier nicht auf.

6.1.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktionen

Die konditionalen $\log \beta'_i(T)$ für die Bildung der 1:1- und 1:2-Komplexe werden nach dem Massenwirkungsgesetz gemäß Gl. 4.1.4 berechnet. Anschließend werden diese Konstanten mit der SIT auf $I_m = 0$ extrapoliert und somit die thermodynamischen $\log \beta_i^0(T)$ erhalten. Die linearen SIT-Regressionen für $\log \beta'_i(T) - \Delta z^2 \cdot D(T)$ gegen I_m im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C sind in Abb. 6.5 für die Bildung der beiden $NpO_2(F)_n^{1-n}$ -Spezies ($n = 1, 2$) dargestellt. Zwischen $\log \beta'_i(T) - \Delta z^2 \cdot D(T)$ und I_m wird im gesamten Temperaturbereich ein linearer Zusammenhang erhalten. Die aus der linearen Extrapolation der Daten auf $I_m = 0$ erhaltenen thermodynamischen $\log \beta_i^0(T)$ sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Mit steigender Temperatur nehmen $\log \beta_1^0(T)$ und $\log \beta_2^0(T)$ sukzessive zu. Dabei ist für die erste Komplexspezies ein Anstieg von $\log \beta_1^0(20\text{ °C}) = 1.55 \pm 0.07$ auf 1.78 ± 0.18 zu beobachten, für den 1:2-Komplex steigt $\log \beta_2^0(T)$ von 1.77 ± 0.22 auf 2.36 ± 0.24 .

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie und -entropie sind die $\log \beta_i^0(T)$ -Werte in Abb. 6.6 als Funktion der reziproken Temperatur T^{-1} dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der $\log \beta_i^0(T)$ wird sehr gut durch die integrierte Van't Hoff-Gleichung (vgl. Gl. 4.1.13) beschrieben, weshalb durch lineare Regression der Daten die Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_{m,i}^0$ und -entropien $\Delta_R S_{m,i}^0$ berechnet werden können. Die $\Delta_R H_{m,i}^0$ - und $\Delta_R S_{m,i}^0$ -Werte sind in Tab. 6.3 zusammen mit den interpolierten $\log \beta_i^0(25\text{ °C})$ -Werten und entsprechenden Literaturwerten aufgeführt. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten thermodynamischen Funktionen zeigen, dass die Bildung beider NpO_2^+ -Fluoridkomplexe endotherm verläuft und

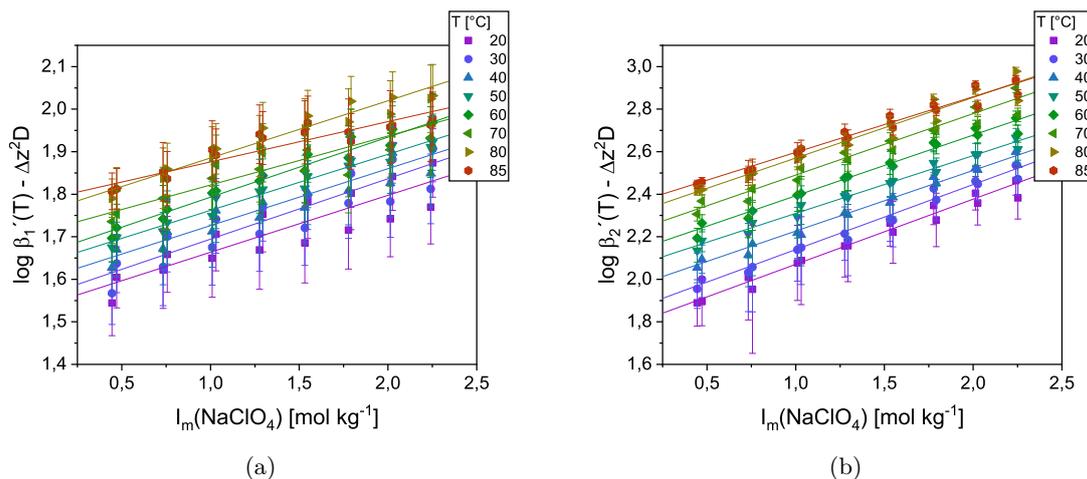


Abbildung 6.5.: Auftragung von $\log \beta'_i(T) - \Delta z^2 \cdot D(T)$ gegen I_m für die Komplexbildung von $NpO_2(F)_n^{1-n}$ ($n = 1, 2$) gemäß der SIT im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C und lineare Regression. (a) $n = 1$; (b) $n = 2$. Abbildung adaptiert nach [193] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

Tabelle 6.2.: Thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(T)$ für die Komplexbildung von NpO_2^+ mit F^- im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	$\log \beta_1^0(T)$	$\log \beta_2^0(T)$
20	1.55 ± 0.07	1.77 ± 0.22
30	1.57 ± 0.12	1.84 ± 0.28
40	1.60 ± 0.09	1.94 ± 0.23
50	1.63 ± 0.09	2.05 ± 0.12
60	1.67 ± 0.14	2.12 ± 0.18
70	1.69 ± 0.18	2.24 ± 0.14
80	1.75 ± 0.14	2.32 ± 0.24
85	1.78 ± 0.18	2.36 ± 0.24

durch den Zuwachs der Entropie getrieben ist.

Bislang wurde die Abhängigkeit der Komplexbildungsreaktion $NpO_2^+ + nF^- \rightleftharpoons NpO_2(F)_n^{1-n}$ von der Ionenstärke noch nicht untersucht, und thermodynamische Stabilitätskonstanten aus SIT- oder Pitzer-Modellierungen experimenteller Daten sind in der Literatur nicht verfügbar. Tian *et al.* führten Komplexbildungsuntersuchungen von NpO_2^+ mit F^- als Funktion der Temperatur durch und konnten ebenfalls die Bildung der $NpO_2(F)_n^{1-n}$ -Komplexe mit $n = 1, 2$ nachweisen. Die so erhaltenen $\log \beta'_i(T)$ wurden unter der Annahme von $\varepsilon(Na^+, NpO_2(F)_2^-) = \varepsilon(Na^+, NpO_2(OH)_2^-)$ mit der SIT auf $I_m = 0$ extrapoliert. [196] Diese thermodynamischen Konstanten sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen aus dieser Arbeit und zeigen eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb. 6.6). Auch die von Tian *et al.* berechneten $\Delta_R H_{m,i}^0$ weisen für beide Komplexe positive Werte auf und stimmen mit den hier ermittelten

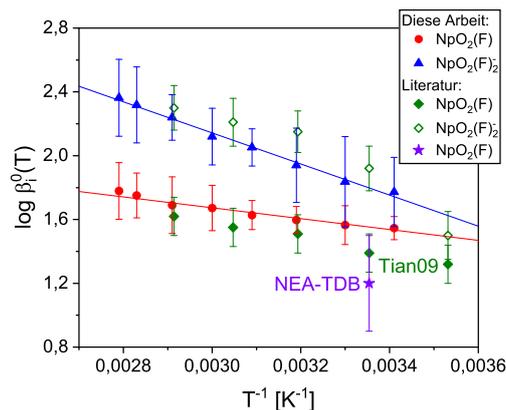


Abbildung 6.6.: Auftragung der $\log \beta_i^0(T)$ gegen T^{-1} und lineare Regression nach Gl. 4.1.13 für die Bildung von $NpO_2(F)_n^{1-n}$. Abbildung adaptiert nach [193] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

Ergebnissen hervorragend überein (vgl. Tab. 6.3).

Auch in der NEA-TDB ist ein $\log \beta_1^0(25\text{ °C})$ -Wert für den 1:1-Komplex enthalten. [131] Dieser ist jedoch im Vergleich zu dem Wert in der vorliegenden Arbeit um 0.3 logarithmische Einheiten niedriger. Reaktionsenthalpien- und entropien für die Bildung des 1:1-Komplexes sind in der NEA-TDB nicht verfügbar.

Tabelle 6.3.: Thermodynamische Funktionen ($\log \beta_i^0(25\text{ °C})$, $\Delta_R H_{m,i}^0$, $\Delta_R S_{m,i}^0$) für die Komplexierung von NpO_2^+ mit F^- . Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

	Methode / Datenbank	$\log \beta_i^0(25\text{ °C})$	$\Delta_R H_{m,i}^0$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S_{m,i}^0$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Lit.
$NpO_2(F)$	sp	1.56 ± 0.20	6.4 ± 1.5	51 ± 5	p.w., [193]
	sp	1.39 ± 0.12	7.9 ± 1.9		[196]
	NEA-TDB	1.2 ± 0.3			[131]
$NpO_2(F)_2^-$	sp	1.80 ± 0.36	18.7 ± 3.9	97 ± 12	p.w., [193]
	sp	1.92 ± 0.14	21.5 ± 3.6		[196]

p.w. = diese Arbeit, sp = Spektrophotometrie.

Weitere thermodynamische Daten zur Komplexierung von NpO_2^+ mit F^- sind in der Literatur nicht vorhanden. Daher ist in Tab. 6.4 ein Vergleich von konditionalen Stabilitätskonstanten bei $I_m(NaClO_4) = 1.0$ gegeben. Die $\log \beta_i'(25\text{ °C})$ bestimmt durch Flüssig-Flüssig-Extraktionen, kalorimetrische Titrations und spektroskopische Untersuchungen sowie die von Tian *et al.* mittels kalorimetrischer Titration bestimmten $\Delta_R H'_{m,i}$ - und $\Delta_R S'_{m,i}$ -Werte sind mit den Ergebnissen in dieser Arbeit in guter Übereinstimmung. [196–201] Lediglich die aus Extraktionsstudien erhaltenen konditionalen $\log \beta_i'$ -, $\Delta_R H'_{m,i}$ - und $\Delta_R S'_{m,i}$ -Werte von Xia *et al.* und die mittels Kalorimetrie bestimmten Daten von Rao *et al.* für die Bildung von $NpO_2(F)$ weisen geringfügig höhere Werte auf. [197, 201]

Tabelle 6.4.: Konditionale Stabilitätskonstanten $\log \beta'_i(25\text{ °C})$ sowie $\Delta_R H'_{m,i}$ - und $\Delta_R S'_{m,i}$ -Werte für die Komplexierung von NpO_2^+ mit F^- bei $I_m = 1.0$ und 25 °C . Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

	Methode	$\log \beta'_i(25\text{ °C})$	$\Delta_R H'_{m,i}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S'_{m,i}$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Lit.
$NpO_2(F)$	sp	1.26 ± 0.15	7.3 ± 3.6	48 ± 11	p.w., [193]
	sp,cal	1.25 ± 0.05	8.1 ± 1.0	51 ± 5	[196]
	sx	1.42 ± 0.10	20.8	96.9	[201]
	cal	1.47 ± 0.10	18.0 ± 0.3	64 ± 12	[197]
	sx	1.26 ± 0.30			[200]
	sx	1.39 ± 0.30			[198]
	ise- F^-	1.15 ± 0.80			[199]
$NpO_2(F)_2^-$	sp	1.79 ± 0.20	17.2 ± 6.0	90 ± 18	p.w., [193]
	sp	1.77 ± 0.09	14.2 ± 3.1	82 ± 12	[196]
	sx	2.07 ± 0.50			[198]

p.w. = diese Arbeit, sp = Spektrophotometrie, sx = Flüssig-Flüssig-Extraktion, cal = Kalorimetrie, ise- F^- = Fluoridelektrode.

6.1.5. Ioneninteraktionskoeffizienten der $NpO_2(F)_n^{1-n}$ -Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals systematisch die I_m -Abhängigkeit der Komplexierung von NpO_2^+ mit F^- im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C untersucht. Daraus lassen sich neben den $\log \beta'_i(T)$ -, $\Delta_R H'_{m,i}$ - und $\Delta_R S'_{m,i}$ -Werten auch die binären Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}(T)$ der Komplexspezies mit dem verwendeten Hintergrundelektrolyten bestimmen. Diese werden aus der Steigung der linearen Regression von $\log \beta'_1(T) - \Delta z^2 \cdot D$ gegen I_m berechnet (vgl. Gl. 4.1.12 und 4.1.14).

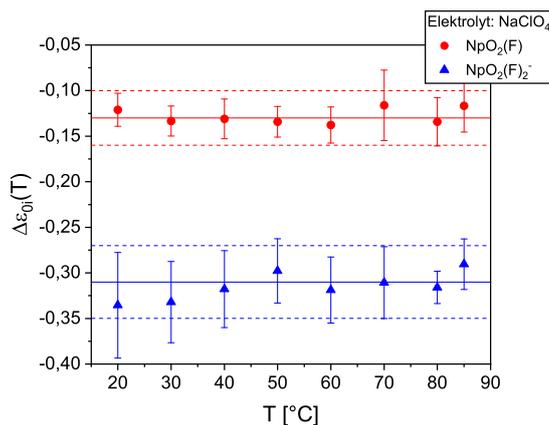


Abbildung 6.7.: $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte für die Komplexbildungsreaktionen $NpO_2^+ + n \cdot F^- \rightleftharpoons NpO_2(F)_n^{1-n}$ ($n = 1, 2$) mit $NaClO_4$ als Hintergrundelektrolyt als Funktion der Temperatur. Abbildung adaptiert nach [193] mit der Erlaubnis von Elsevier.

Die $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte für die Bildung von $NpO_2(F)_n^{1-n}$ ($n = 1, 2$) sind in Abb. 6.7 als Funk-

tion der Temperatur dargestellt. Die Daten zeigen bis 85 °C keine Temperaturabhängigkeit, weshalb über den Temperaturbereich gemittelte $\Delta\varepsilon_{0i}$ -Werte verwendet werden können. Dabei ergibt sich für den 1:1-Komplex ein $\Delta\varepsilon_{01} = -0.13 \pm 0.03$ und für den 1:2-Komplex ein $\Delta\varepsilon_{02} = -0.31 \pm 0.04$. Mit den in der NEA-TDB gegebenen Koeffizienten $\varepsilon(Na^+, F^-) = 0.02 \pm 0.02$ und $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-) = 0.25 \pm 0.05$ lassen sich die binären Ioneninteraktionskoeffizienten für die Komplexe $NpO_2(F)$ und $NpO_2(F)_2^-$ berechnen. Die Werte sind folgend aufgelistet:

$$\begin{aligned}\varepsilon(Na^+ + ClO_4^-, NpO_2(F)) &= 0.14 \pm 0.05 \\ \varepsilon(Na^+, NpO_2(F)_2^-) &= -0.02 \pm 0.07\end{aligned}$$

Im Rahmen der SIT sollte für ungeladene Spezies $\varepsilon_{j,k} = 0$ sein. Dies ist für $NpO_2(F)$ nicht erfüllt. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch bislang bei allen $\varepsilon_{j,k}$ -Werten für ungeladene Komplexe, bestimmt aus der Ionenstärkeabhängigkeit durch Variation von $[NaClO_4]_{total}$, eine ähnliche Abweichung beobachtet. Dies bestätigt erneut die bereits getroffene Annahme, dass der in der Literatur angegebene Wert von $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-) = 0.25 \pm 0.05$ fehlerhaft sein könnte. [131]

6.2. Komplexierung von NpO_2^+ mit Chlorid

Im Rahmen der Komplexierungsstudien von NpO_2^+ mit Cl^- werden Untersuchungen bei konstanter Ionenstärke als Funktion der $[Cl^-]_{total}$ im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C durchgeführt. Dabei werden $NaClO_4$ und $LiClO_4$ als Hintergrundelektrolyte verwendet. Die Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierungsreaktionen wird unter Variation der $[NaCl]_{total}$ bzw. $[LiCl]_{total}$ ohne zusätzlichen Hintergrundelektrolyt zwischen 20 und 85 °C untersucht.

6.2.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Chlorid

In Abb. 6.8 sind die NpO_2^+ -Absorptionsspektren mit steigender $[Cl^-]_{total}$ bei $I_m(NaClO_4) = 5.0$ und 10.0 für 20 und 85 °C gezeigt. Bei $I_m(NaClO_4) = 5.0$ und 20 °C sind die Spektren bis $[Cl^-]_{total} = 1.65 \text{ mol (kg}\cdot\text{H}_2\text{O)}^{-1}$ nahezu deckungsgleich. Lediglich eine leichte Verbreiterung auf der bathochromen Flanke der Spektren ist zu beobachten. Die Halbwertsbreite nimmt dabei von 7.4 auf 7.8 nm zu. Die bathochrome Verschiebung ist bei 85 °C etwas stärker ausgeprägt. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite auf 8.2 nm zu. Bei $I_m(NaClO_4) = 10.0$ hingegen ist für beide gezeigte Temperaturen eine deutliche bathochrome Verschiebung der Spektren mit Erhöhung der $[Cl^-]_{total}$ zu beobachten. Dabei nimmt bei 20 °C die Halbwertsbreite von 7.3 auf 8.9 nm zu. Noch stärker ist die Rotverschiebung bei 85 °C mit einer Zunahme der Halbwertsbreite auf 9.2 nm.

Gleiche Beobachtungen werden auch mit $LiClO_4$ als Hintergrundelektrolyt gemacht. Bei steigenden Ionenstärken und steigenden Temperaturen ist die bathochrome Verschiebung und die Linienverbreiterung der Spektren durch die Komplexierung von NpO_2^+ mit Cl^-

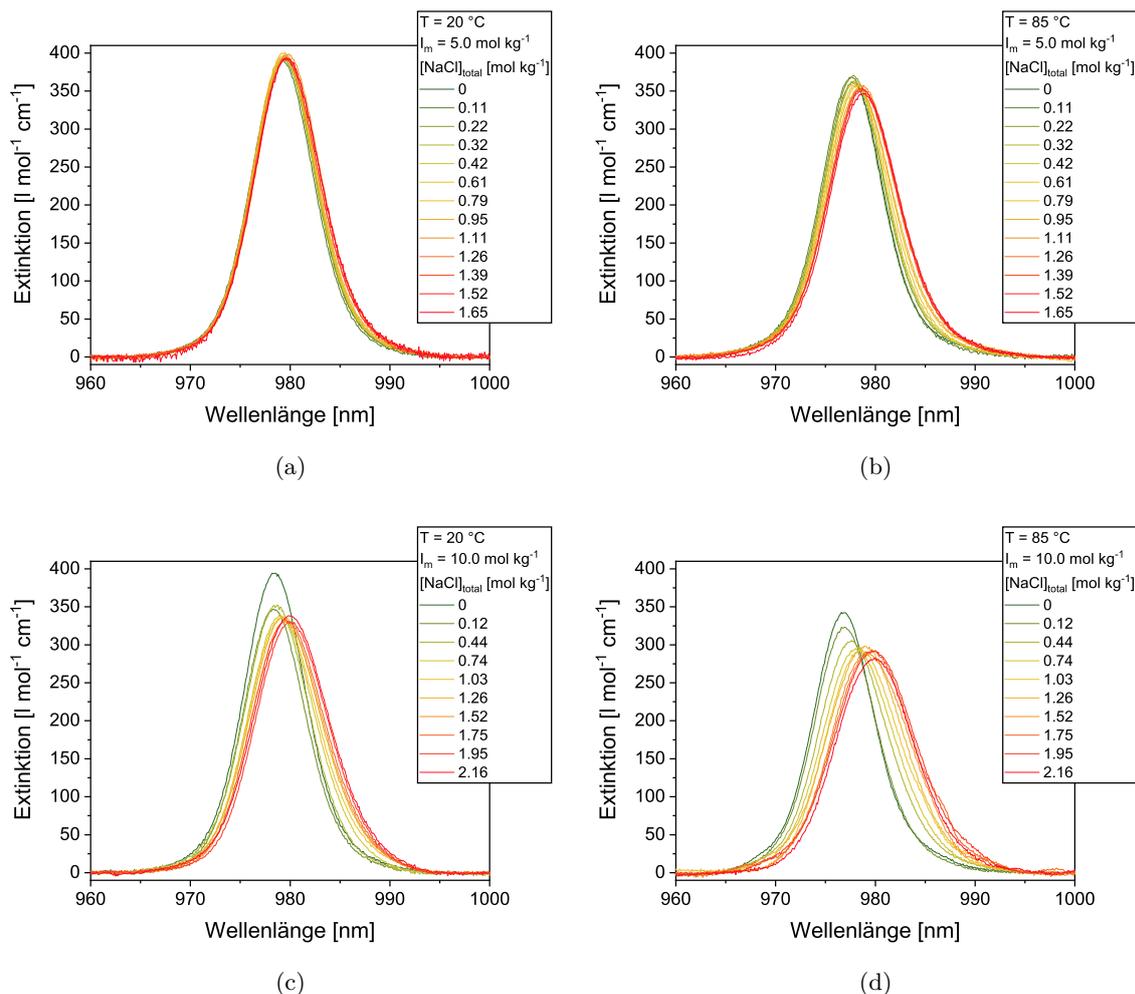


Abbildung 6.8.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$ für 20 (links) und 85 °C (rechts) bei $I_m = 5.0$ (oben) und 10.0 (unten).

ausgeprägter. Allerdings ist aufgrund der niedrigeren Löslichkeit von LiClO_4 maximal eine Ionenstärke von $I_m = 5.6$ zugänglich. Die Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion von Cl^- unter Verwendung von LiClO_4 als Hintergrundelektrolyt sind im Anhang in Abb. A.2 für $I_m(\text{LiClO}_4) = 4.0$ und 5.5 sowie 20 und 85 °C dargestellt.

Die sehr geringen spektralen Verschiebungen mit steigender $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$ und der beobachtete Einfluss der Temperatur deuten auf sehr niedrige $\log \beta_i^0(25 \text{ }^\circ\text{C})$ für die Bildung der NpO_2^+ -Chloridkomplexe und ein endothermes Komplexierungsverhalten hin.

6.2.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Chloridkomplex

Die durch subtraktive Entfaltung erhaltenen Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Chloridkomplexe sind in Abb. 6.9 für 20 und 85 °C bei $I_m = 5.0$ und 10.0 gezeigt. Bei $I_m = 5.0$ konnte über den gesamten Temperaturbereich lediglich das Spektrum einer weiteren NpO_2^+ -Komplexspezies neben dem NpO_2^+ -Aquoion entfaltet werden. Das Spektrum dieser Spezies

ist um 3.5 nm im Vergleich zu dem NpO_2^+ -Aquoion bathochrom verschoben. Mit Erhöhung der Temperatur verschiebt sich dieses Spektrum um 2 nm hypsochrom. Bei $I_m = 10.0$ ließen sich die Spektren zweier NpO_2^+ -Chloridkomplexe entfalten. Allerdings ist die zweite Chlorospezies nur bei 85 °C quantifizierbar. Eine Auflistung der spektroskopischen Charakteristika der NpO_2^+ -Chloridkomplexe ist in Tab. 6.5 gegeben.

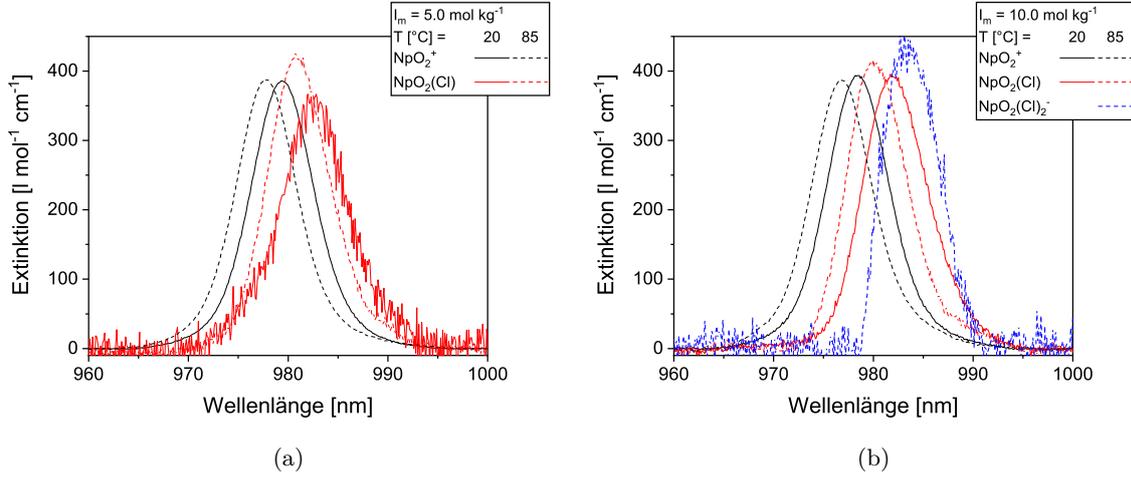


Abbildung 6.9.: Einzelkomponentenspektren der $NpO_2(Cl)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) für $I_m(NaClO_4) = 5.0$ (a) und 10.0 (b) sowie 20 und 85 °C.

Tabelle 6.5.: Spektroskopische Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und der NpO_2^+ -Komplexe mit Cl^- für 20 und 85 °C bei $I_m(NaClO_4) = 5.0$ und 10.0 . Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	Komplex	I_m	λ_{max} [nm]	ϵ_{max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{FWHM} [nm]
20	NpO_2^+	5.0	979.3 ± 0.1	386 ± 9	7.4 ± 0.2
	$NpO_2(Cl)$		982.8 ± 0.2	367 ± 8	7.6 ± 0.2
	NpO_2^+	10.0	978.2 ± 0.1	394 ± 9	7.4 ± 0.2
	$NpO_2(Cl)$		981.7 ± 0.2	396 ± 9	7.6 ± 0.2
85	NpO_2^+	5.0	977.7 ± 0.1	388 ± 9	7.2 ± 0.2
	$NpO_2(Cl)$		980.8 ± 0.2	426 ± 10	7.1 ± 0.3
	NpO_2^+	10.0	976.6 ± 0.1	387 ± 9	7.2 ± 0.2
	$NpO_2(Cl)$		980.0 ± 0.2	416 ± 10	7.0 ± 0.3
	$NpO_2(Cl)_2^-$		982.7 ± 0.2	481 ± 22	6.3 ± 0.4

Ein Vergleich der Einzelkomponentenspektren für $NpO_2(Cl)$ bei $I_m(NaClO_4) = 5.0$ und 10.0 zeigt, dass die temperaturinduzierte hypsochrome Verschiebung für beide Ionenstärken ähnlich ist und mit der Verschiebung des Absorptionsspektrums des NpO_2^+ -Aquoions sehr gut übereinstimmt. Es ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Bandenlage für die vorhandenen NpO_2^+ -Spezies von -0.03 ± 0.01 nm K⁻¹. Ähnliches wird auch für die Io-

nenstärkeabhängigkeit beobachtet. Von $I_m = 5.0$ auf 10.0 verschieben sich die Banden des NpO_2^+ -Aquoions und des $NpO_2(Cl)$ -Komplexes um 1.1 nm bzw. 1.0 nm zu kürzeren Wellenlängen. Daraus ergibt sich für die Spektren der beiden NpO_2^+ -Spezies mit steigender I_m eine temperaturunabhängige hypsochrome Verschiebung von -0.21 ± 0.02 nm $(\text{kg}\cdot\text{H}_2\text{O})^{-1}$. Daraus folgt, dass im Falle der Komplexierung von NpO_2^+ mit Cl^- die relative bathochrome Verschiebung der Einzelkomponentenspektren zueinander von der Ionenstärke und Temperatur nicht beeinflusst wird. Die Halbwertsbreiten der jeweiligen Einzelkomponentenspektren bleiben ebenfalls unverändert.

Mit $LiClO_4$ als Hintergrundelektrolyt werden vergleichbare Einzelkomponentenspektren für die NpO_2^+ -Chloridkomplexe erhalten ($\Delta\lambda_{max} \approx 3.4$ nm, $\lambda_{FWHM} \approx 7.3$ nm). Aufgrund der begrenzten Löslichkeit von $LiClO_4$ liegt jedoch unter allen experimentellen Bedingungen nur der 1:1-Komplex vor.

6.2.3. Speziation und Komplexstöchiometrie

Die Speziesverteilungen, erhalten aus der Peakentfaltung der Absorptionsspektren mit den ermittelten Einzelkomponentenspektren, sind in Abb. 6.10 als Funktion der $[Cl^-]_{eq.}$ für $I_m = 5.0$ und 10.0 sowie bei 20 und 85 °C dargestellt. HCl ist eine starke Säure und liegt in Lösung

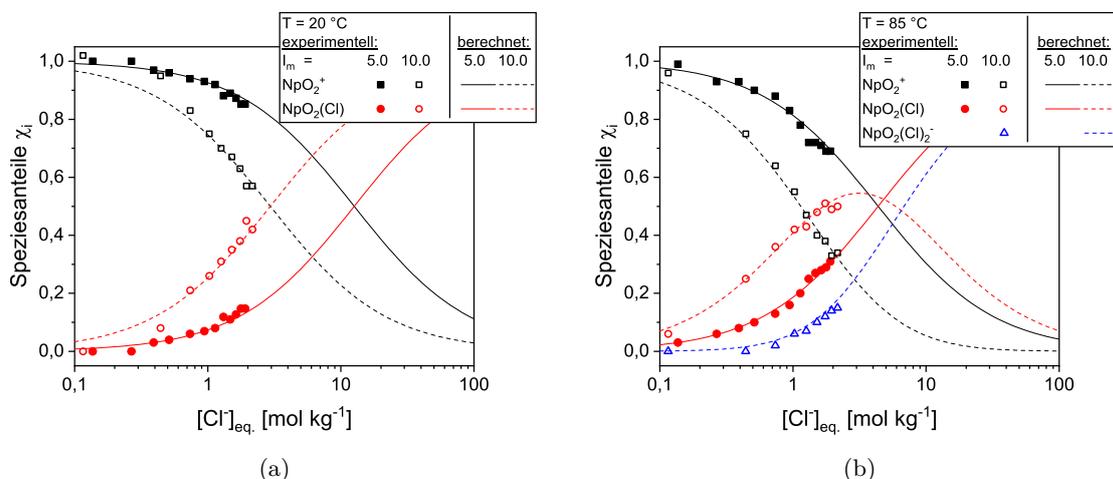


Abbildung 6.10.: Speziesverteilung der $NpO_2(Cl)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) in Abhängigkeit der $[Cl^-]_{eq.}$ für 20 (a) und 85 °C (b) bei $I_m = 5.0$ und 10.0 .

vollständig dissoziiert vor. [202] Weiterhin wurden sehr hohe $[Cl^-]_{total}$ verwendet, sodass die Komplexierung von NpO_2^+ durch Cl^- bei der Berechnung der $[Cl^-]_{eq.}$ vernachlässigt werden kann. Es gilt: $[Cl^-]_{total} = [Cl^-]_{eq.} \gg [NpO_2^+]_{total}$. Die Speziesverteilung bei 20 °C zeigt, dass mit steigender $[Cl^-]_{eq.}$ die Speziesanteile des NpO_2^+ -Aquoions sukzessive abnehmen und der $NpO_2(Cl)$ -Komplex gebildet wird. Bei der höchsten untersuchten Chloridkonzentration ($[Cl^-]_{eq.} = 1.65$ mol $(\text{kg}\cdot\text{H}_2\text{O})^{-1}$, $I_m = 5.0$) bildet sich der 1:1-Komplex jedoch nur zu 15 %. Durch Erhöhung der Ionenstärke auf $I_m = 10.0$ steigt die Molfraktion dieser Spezies bei

gleicher Ligandkonzentration auf 42 % an. Dies deutet auf eine steigende Stabilitätskonstante mit steigender I_m hin und folgt damit dem allgemein zu erwartenden Trend der Änderung der Aktivitätskoeffizienten.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 85 °C resultiert ebenfalls in einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes zu Gunsten des $NpO_2(Cl)$ -Komplexes. Die Temperaturabhängigkeit der Speziesverteilung deutet auf ein endothermes Reaktionsverhalten hin. Des Weiteren ist ab $I_m \geq 8.0$ und Temperaturen über 60 °C die Bildung von $NpO_2(Cl)_2^-$ zu beobachten. Diese Spezies wird allerdings unter den untersuchten experimentellen Bedingungen zu maximal 15 % gebildet und bleibt ein minorer Bestandteil der Speziation.

In $LiClO_4$ werden vergleichbare Speziesverteilungen mit steigender I_m und T erhalten. Die Bildung eines zweiten NpO_2^+ -Chloridkomplexes wird aufgrund der maximal zugänglichen Ionenstärke von $I_m = 5.6$ jedoch nicht beobachtet.

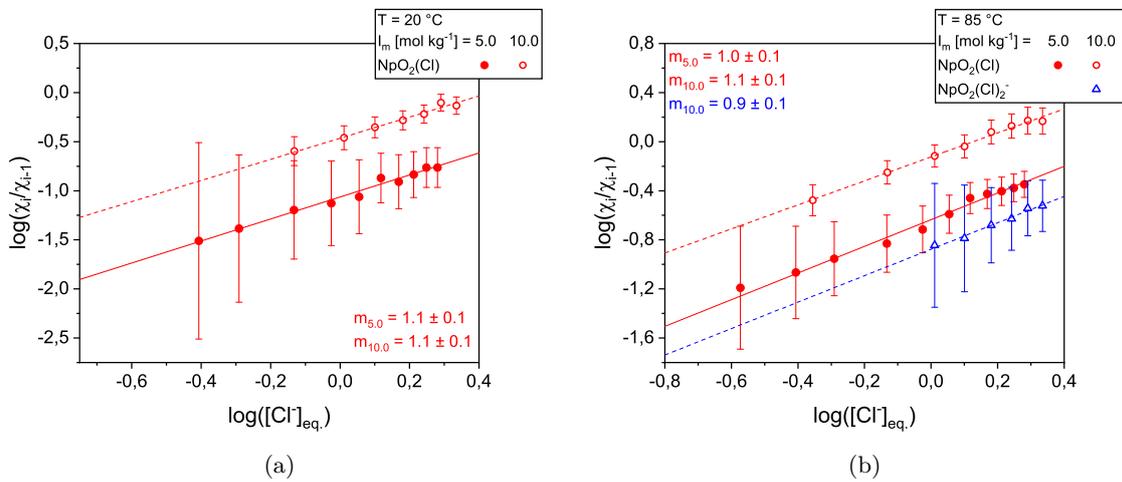


Abbildung 6.11.: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speziesanteile der $NpO_2(Cl)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) gemäß Gl. 4.1.4 gegen $\log[Cl^-]_{eq.}$ und lineare Regression für 20 (a) und 85 °C (b) bei $I_m = 5.0$ und 10.0.

Die auf Basis des logarithmierten Massenwirkungsgesetzes durchgeführten Steigungsanalysen (vgl. Kap. 4.1.3, Gl. 4.1.4, Gl. 4.1.6) für die gezeigten Speziesverteilungen sind in Abb. 6.11 dargestellt. Die Auftrugungen von $\log\left(\frac{[NpO_2(Cl)_n]^{1-n}}{[NpO_2(Cl)_{n-1}]^{1-(n-1)}}\right)$ korreliert für alle experimentellen Bedingungen linear mit $\log([Cl^-]_{eq.})$, und lineare Regressionsanalysen liefern Steigungen zwischen 0.9 ± 0.2 und 1.1 ± 0.2 . Dies bestätigt, dass im Falle der Komplexierung von NpO_2^+ mit Cl^- Komplexe der Stöchiometrie $NpO_2(Cl)_n^{1-n}$ mit $n = 1, 2$ unter den untersuchten experimentellen Bedingungen gebildet werden.

6.2.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktion

Eine Bestimmung von thermodynamischen $\log \beta_i^0(T)$ mittels der SIT ist anhand der ermittelten Daten nicht möglich, da die untersuchten Ionenstärken außerhalb des Gültigkeitsbereichs der SIT ($I_m \leq 4.0 \text{ mol} \cdot (\text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O})^{-1}$) liegen. [58] Im Ionenstärkebereich der SIT jedoch wird

der $NpO_2(Cl)$ -Komplex nur zu so geringen Anteilen gebildet, dass eine zuverlässige Bestimmung von konditionalen Stabilitätskonstanten nicht möglich ist.

Die vorangegangenen Experimente haben gezeigt, dass sehr hohe I_m und $[Cl^-]_{total}$ benötigt werden um signifikante Änderungen in den Absorptionsspektren zu erhalten. Die Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierung wird daher mit $NaCl$ bzw. $LiCl$ als Elektrolyt untersucht, wobei kein zusätzlicher Hintergrundelektrolyt verwendet wird. Die Ionenstärke wird somit lediglich durch das Cl^- -Salz bestimmt. Es gilt folglich $I_m = [Cl^-]_{total}$.

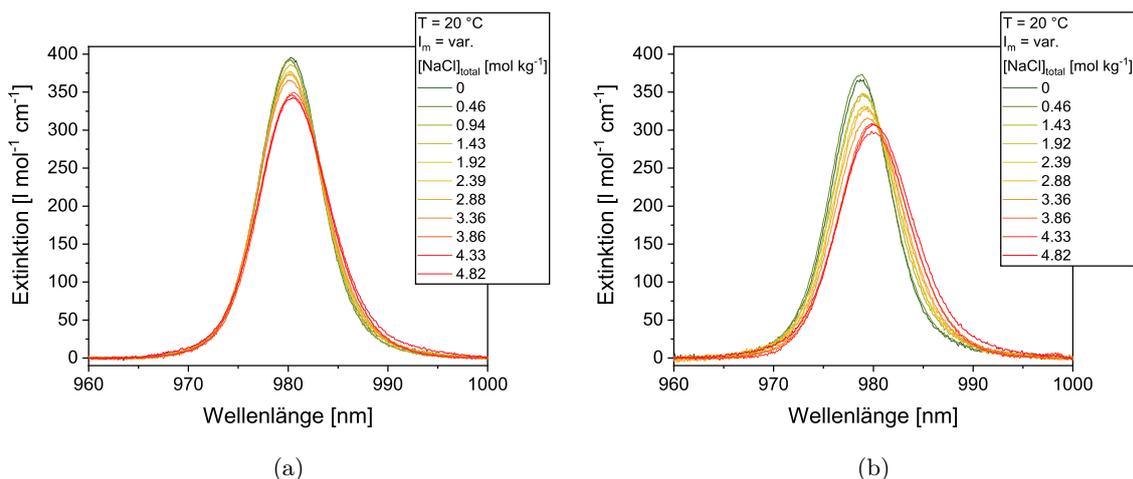


Abbildung 6.12.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[NaCl]_{total}$ bei 20 (a) und 85 °C (b).

In Abb. 6.12 sind die Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit steigender $[NaCl]_{total}$ ohne Verwendung eines zusätzlichen Hintergrundelektrolyten für 20 und 85 °C dargestellt. Bei 20 °C ist bis $[Cl^-]_{total} = 4.82\text{ mol } (kg \cdot H_2O)^{-1}$ nur eine geringe Verschiebung der Absorptionsspektren zu beobachten. Die Halbwertsbreite nimmt jedoch von 7.3 auf 8.4 nm zu. Eine Erhöhung der Temperatur auf 85 °C resultiert in einer stärkeren bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande mit steigender $[Cl^-]_{total}$. Auch die Zunahme der Halbwertsbreite von 7.1 auf 8.7 nm ist stärker ausgeprägt.

Die Schwierigkeit bei der Entfaltung der Absorptionsspektren zur Bestimmung der Speziation der $NpO_2(Cl)_n^{1-n}$ -Komplexe besteht darin, dass durch Variation der $[Cl^-]_{total} = I_m$ und T unterschiedliche Effekte die Lage der Absorptionsbanden beeinflussen. Die Erhöhung der $[Cl^-]_{total}$ hat zwei gegenläufige Effekte zur Folge. Einerseits wird mit steigendem $[Cl^-]_{total}$ das Komplexierungsgleichgewicht zu Gunsten der NpO_2^+ -Chloridkomplexe verschoben. Dies resultiert in einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsspektren und einer Zunahme der Halbwertsbreite. Auf der anderen Seite ist I_m nicht konstant, und durch Erhöhung der Ligandkonzentration erhöht sich auch die Ionenstärke: $I_m = [Cl^-]_{total}$. In Kap. 5 wurde gezeigt, dass die Absorptionsbanden des NpO_2^+ -Aquoions und der unterschiedlichen Komplexspezies durch Erhöhung der Ionenstärke hypsochrom verschoben werden. Dieser Effekt ist gegenläufig zur bathochromen Verschiebung der Absorptionsspektren durch die Komplexierung von

NpO_2^+ mit Cl^- , was die Ermittlung der Einzelkomponentenspektren erschwert.

In dieser Arbeit konnte allerdings gezeigt werden, dass der Einfluss der Ionenstärke und der Temperatur auf die Lage der Einzelkomponentenspektren für NpO_2^+ -Komplexe mit schwachen Liganden identisch ist mit dem Einfluss auf das Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions (vgl. Kap. 5). Somit ist die relative Verschiebung zwischen dem Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions und den Einzelkomponentenspektren schwacher Komplexe konstant und wird durch die Ionenstärke und Temperatur nicht verändert. Dies wurde auch bei der Entfaltung der Spektren der $NpO_2(Cl)_n^{1-n}$ -Komplexe beobachtet (vgl. Tab. 6.5). Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass für 1:1-Hintergrundelektrolyte ($NaClO_4$, $LiClO_4$ und $NaBF_4$) die Ionenstärkeabhängigkeit der Einzelkomponentenspektren vergleichbar ist. Da der Einfluss von $NaCl$ und $LiCl$ auf die Lage der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions wegen der Bildung von $NpO_2(Cl)_n^{1-n}$ -Komplexen nicht untersucht werden kann, wird angenommen, dass die Cl^- -Salze einen vergleichbaren Effekt auf die hypsochrome Verschiebung der Einzelkomponentenspektren haben wie $NaClO_4$, $LiClO_4$ und $NaBF_4$. Somit wird für die Ionenstärkeabhängigkeit der Einzelkomponentenspektren eine hypsochrome Verschiebung von -0.20 ± 0.02 (nm (kg·H₂O)) mol⁻¹ angenommen. Zusätzlich erfolgt aufgrund des Temperatureffekts eine Verschiebung von -0.025 ± 0.010 nm K⁻¹ zu kürzeren Wellenlängen.

Für die Entfaltung der Absorptionsspektren werden die Einzelkomponentenspektren bei 85 °C und $I_m(NaClO_4) = 10.0$ verwendet und deren Bandenlage entsprechend den jeweiligen experimentellen Bedingungen angepasst. Es lassen sich alle aufgenommenen Spektren mit diesem Ansatz im Gültigkeitsbereich der SIT entfalten und die Residuen sind in allen Fällen < 5 % der Extinktion des gemessenen Spektrums.

Im gesamten Temperaturbereich wird vornehmlich die Bildung des 1:1-Komplexes beobachtet. Erst bei hohen Temperaturen und den höchsten $[Cl^-]_{eq}$ erfolgt die Bildung von $NpO_2(Cl)_2^-$ zu sehr geringen Anteilen (≤ 10 %) (vgl. Abb. A.7 im Anhang).

Tabelle 6.6.: Thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_1^0(T)$ für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Cl^- im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	$\log \beta_1^0(T)$		$\log \beta_{\emptyset,1}^0(T)$
	<i>NaCl</i>	<i>LiCl</i>	
20	-0.67 ± 0.03	-0.69 ± 0.01	-0.68 ± 0.03
30	-0.64 ± 0.02	-0.65 ± 0.02	-0.64 ± 0.03
40	-0.61 ± 0.02	-0.64 ± 0.04	-0.63 ± 0.04
50	-0.59 ± 0.02	-0.58 ± 0.04	-0.59 ± 0.05
60	-0.56 ± 0.02	-0.58 ± 0.03	-0.57 ± 0.04
70	-0.50 ± 0.02	-0.55 ± 0.03	-0.53 ± 0.03
85	-0.47 ± 0.02	-0.43 ± 0.03	-0.45 ± 0.03

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes wird für jede $[Cl^-]_{eq}$ die entsprechende konditio-

nale Stabilitätskonstante $\log \beta'_i(T)$ berechnet (vgl. Gl. 4.1.4) und mit der SIT auf $I_m = 0$ extrapoliert (vgl. Gl. 4.1.12). Die erhaltenen Konstanten für den 1:1-Komplex sind in Tab. 6.6 für die Variation von $NaCl$ und $LiCl$ zusammengefasst. Im untersuchten Temperaturbereich stimmen die berechneten $\log \beta_1^0(T)$ für beide Cl^- -Salze sehr gut überein, weshalb gemittelte $\log \beta_{\emptyset,1}^0(T)$ angegeben werden. Mit steigender Temperatur nimmt $\log \beta_{\emptyset,1}^0(T)$ von -0.68 ± 0.03 um 0.23 logarithmische Einheiten zu. Aufgrund der geringen Datenlage für den $NpO_2(Cl)_2^-$ -Komplex ist eine Ableitung thermodynamischer Daten für die Bildung dieser Spezies nicht möglich.

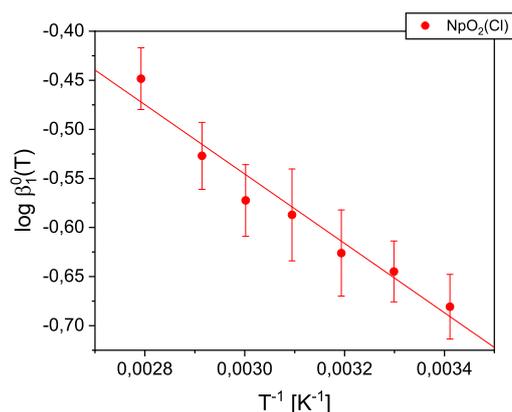


Abbildung 6.13.: Auftragung von $\log \beta_{\emptyset,1}^0(T)$ gegen T^{-1} und lineare Regression nach Gl. 4.1.13 für die Bildung von $NpO_2(Cl)$.

Die $\log \beta_{\emptyset,1}^0(T)$ -Werte sind in Abb. 6.13 in Abhängigkeit von T^{-1} aufgetragen. Die Stabilitätskonstanten korrelieren linear mit T^{-1} und die $\Delta_R H_{m,1}^0$ - und $\Delta_R S_{m,1}^0$ -Werte lassen sich mit der integrierten Van't Hoff-Gleichung (vgl. Gl. 4.1.13) berechnen. Daraus ergeben sich für die Reaktion von $NpO_2^+ + Cl^- \rightleftharpoons NpO_2(Cl)$ folgende thermodynamische Funktionen:

$$\begin{aligned} \log \beta_1^0(25 \text{ }^\circ\text{C}) &= -0.67 \pm 0.21 \\ \Delta_R H_{m,1}^0 &= 6.8 \pm 1.9 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_R S_{m,1}^0 &= 10 \pm 6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Die Reaktion verläuft endotherm und wird durch den Entropiegewinn getrieben.

In der Literatur stehen keine thermodynamischen Funktionen ($\Delta_R H_{m,1}^0$, $\Delta_R S_{m,1}^0$) für einen Vergleich zur Verfügung, da die Temperaturabhängigkeit der NpO_2^+ -Komplexierung mit Chlorid bislang nicht untersucht wurde. Jedoch gibt es Untersuchungen zur Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierungsreaktion bei Raumtemperatur mittels Extraktion von Neck *et al.* Hierbei wurde unter Verwendung der SIT ein $\log \beta_1^0(25 \text{ }^\circ\text{C}) = -0.29 \pm 0.05$ bestimmt. [126] Dieser Wert ist 0.38 logarithmische Einheiten größer im Vergleich zum Ergebnis der vorliegenden Arbeit. Vermutlich resultiert diese Abweichung aus den unterschiedlichen experimentellen Methoden (Flüssig-Flüssig Extraktion vs. Absorptionsspektroskopie).

Bei der absorptionspektroskopischen Untersuchung der Komplexierung von NpO_2^+ werden die Verschiebungen in den Absorptionsbanden durch Änderungen des Ligandenfeldes hervorgerufen, die aus der Koordination von Liganden in der ersten Koordinationsschale resultieren. Eine Bildung von sogenannten *Outer-Sphere*-Komplexen, d.h. eine Koordination eines Liganden in der zweiten Schale, wird spektroskopisch nicht erfasst.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktionsstudien basieren hingegen auf Änderungen des Verteilungskoeffizienten D von NpO_2^+ zwischen einer organischen Phase, die das Extraktionsmittel enthält (z.B.: HDEHP, DNNS oder TTA), und einer wässrigen Phase, die den zu untersuchenden Liganden enthält. Durch eine systematische Variation der Ligandkonzentration lassen sich aus der Änderung von D die Komplexstöchiometrien und Stabilitätskonstanten der in der wässrigen Phase gebildeten Komplexe bestimmen. Eine Unterscheidung zwischen einer Komplexierung des Liganden in der ersten Schale (*Inner-Sphere*-Komplex: $[NpO_2(H_2O)_4(Cl)] \cdot H_2O$) oder der zweiten Schale (*Outer-Sphere*-Komplex: $[NpO_2(H_2O)_5]^+ \cdot Cl^-$) ist nicht möglich, wenn die beiden Komplexspezies hinreichend stabil sind. Es werden folglich alle Komplexe mit gleicher Stöchiometrie erfasst, was in einer höheren Stabilitätskonstante für die Bildung des 1:1-Komplexes resultieren könnte.

6.2.5. Ioneninteraktionskoeffizient des $NpO_2(Cl)$ -Komplexes

Die aus der Ionenstärkeabhängigkeit der Reaktion erhaltenen $\Delta\varepsilon_{01}(T)$ -Werte zeigen sowohl für $NaCl$ als auch für $LiCl$ keine Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb. 6.14). Daraus folgt, dass bis 85 °C temperaturunabhängige gemittelte $\Delta\varepsilon_{01}$ -Werte verwendet werden können. In Natriumchlorid beträgt dieser Wert $\Delta\varepsilon_{01}^{NaCl} = -0.07 \pm 0.02$, in Lithiumchlorid $\Delta\varepsilon_{01}^{LiCl} = -0.14 \pm 0.04$. Unter der Annahme, dass für ungeladene Komplexe $\varepsilon_{j,k} = 0$ ist, kann $\varepsilon(NpO_2^+, Cl^-)$ mit den in der NEA-TDB gegebenen $\varepsilon(Na^+, Cl^-) = 0.03 \pm 0.01$ und $\varepsilon(Li^+, Cl^-) = 0.10 \pm 0.01$ berechnet werden. [131] Für beide Salze wird $\varepsilon(NpO_2^+, Cl^-) = 0.04 \pm 0.02$ erhalten. Der in der NEA-TDB angegebene Wert beträgt $\varepsilon(NpO_2^+, Cl^-) = 0.09 \pm 0.05$ und ist im Rahmen des Fehlers in Übereinstimmung mit dem Ergebnis dieser Arbeit. [131]

In den Extraktionsstudien von Neck *et al.* wurde die Ionenstärkeabhängigkeit der NpO_2^+ -Chloridkomplexierung mit $NaClO_4$ als Hintergrundelektrolyt untersucht. [126] Hierbei wurde für die Bildung des $NpO_2(Cl)$ -Komplexes ein $\Delta\varepsilon_{01}$ von -0.13 ± 0.03 erhalten. Daraus folgt für $\varepsilon(Na^+ + ClO_4^-, NpO_2(Cl)) = 0.15 \pm 0.06$. Für ungeladene Spezies wird allerdings ein $\varepsilon_{j,k}$ von 0 erwartet. Die Abweichung von $\varepsilon(Na^+ + ClO_4^-, NpO_2(Cl))$ von 0 ist jedoch mit den bisherigen Beobachtungen in der vorliegenden Arbeit für die aus $NaClO_4$ -haltigen Lösungen bestimmten $\varepsilon_{j,k}$ -Werte ungeladener Komplexspezies in guter Übereinstimmung. Dies bestätigt erneut, dass der binäre Ioneninteraktionskoeffizient $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-) = 0.25 \pm 0.05$ in der NEA-TDB offensichtlich nicht korrekt ist. [131]

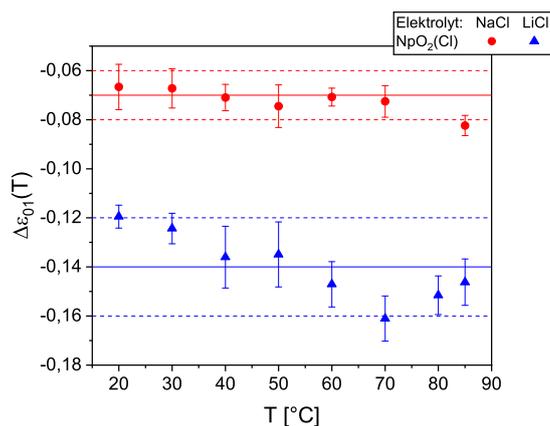


Abbildung 6.14.: $\Delta\varepsilon_{01}(T)$ -Werte für die Komplexbildungsreaktion $\text{NpO}_2^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{Cl})$ mit NaCl und LiCl als Elektrolyt als Funktion der Temperatur.

6.3. Komplexierung von NpO_2^+ mit Nitrat

Die absorptionsspektroskopischen Untersuchungen der Komplexierung von NpO_2^+ mit Nitrat erfolgen bei konstanter Ionenstärke ($I_m(\text{NaClO}_4) = 8.0 - 10.0$) als Funktion der Nitratkonzentration. Alle Untersuchungen werden im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C durchgeführt.

6.3.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Nitrat

Die bei $I_m = 10.0$ aufgenommenen NpO_2^+ -Absorptionsspektren sind in Abb. 6.15 als Funktion der $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}}$ für 20 und 85 °C gezeigt. Bei 20 °C ist mit steigender $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}}$ lediglich eine äußerst geringe Verschiebung des Spektrums zu beobachten, wobei die Halbwertsbreite nahezu konstant bleibt. Eine Erhöhung der Temperatur auf 85 °C resultiert in einer stärkeren

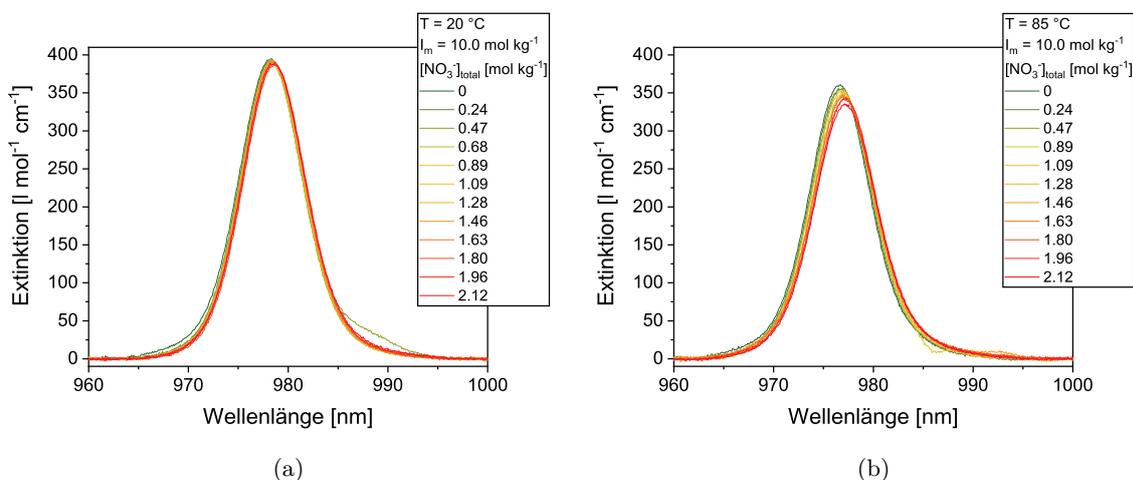


Abbildung 6.15.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}}$ für 20 (a) und 85 °C (b) bei $I_m = 10.0$.

bathochromen Verschiebung der Absorptionsspektren. Dabei erfolgt eine geringe Zunahme der Halbwertsbreite von 7.2 auf 7.6 nm.

Diese geringfügigen Änderungen in den Absorptionsspektren deuten auf eine sehr schwache Komplexierung von NpO_2^+ mit NO_3^- hin. Da die beobachtete bathochrome Verschiebung der Spektren im Vergleich zur Komplexierung von NpO_2^+ mit Cl^- deutlich schwächer ist, kann davon ausgegangen werden, dass die NpO_2^+ -Nitratkomplexe niedrigere Stabilitätskonstanten besitzen als die entsprechenden Cl^- -Spezies.

6.3.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Nitratkomplexe

Durch subtraktive Entfaltung der gemessenen Absorptionsspektren konnte ab $I_m \geq 8.0$ und $T \geq 50$ °C das Einzelkomponentenspektrum des $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)$ -Komplexes entfaltet werden. Dieses Spektrum und das des NpO_2^+ -Aquoions sind in Abb. 6.16 für 50 und 85 °C bei $I_m = 10.0$ dargestellt. In Tab. 6.7 sind die spektroskopischen Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und des Nitratkomplexes für $I_m = 8.0$ und 10.0 bei 50 und 85 °C zusammengefasst.

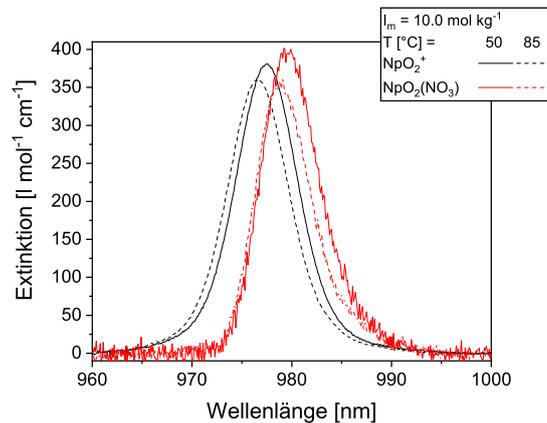


Abbildung 6.16.: Einzelkomponentenspektren der $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0, 1$) für 50 und 85 °C bei $I_m = 10.0$.

Mit steigender Temperatur wird auch im Nitratsystem eine hypsochrome Verschiebung der Einzelkomponentenspektren beobachtet. Die temperaturinduzierte hypsochrome Verschiebung beider Einzelkomponentenspektren beträgt -0.03 ± 0.01 nm K^{-1} . Zudem werden von $I_m = 8.0$ bis 10.0 die Spektren des NpO_2^+ -Aquoions und des Nitratkomplexes um 0.3 bis 0.4 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Der Betrag dieser Verschiebung ist dabei unabhängig von der Temperatur. Daraus folgt, dass die hypsochrome Verschiebung der Spektren beider NpO_2^+ -Spezies mit steigender Ionenstärke -0.18 ± 0.04 nm $(\text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O})^{-1}$ entspricht.

Aus den spektroskopischen Charakteristika der beiden NpO_2^+ -Spezies (vgl. Tab. 6.7) geht zudem hervor, dass die relative Verschiebung der Absorptionsbanden zueinander unabhängig von der Ionenstärke und der Temperatur ist. Das Einzelkomponentenspektrum des Nitratkomplexes ist im Mittel um 2.1 nm bathochrom zum Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions verschoben.

Tabelle 6.7.: Spektroskopische Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und des NpO_2^+ -Komplexes mit NO_3^- für 50 und 85 °C bei $I_m = 8.0$ und 10.0 . Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	Komplex	I_m	λ_{max} [nm]	ϵ^{max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{FWHM} [nm]
50	NpO_2^+	8.0	977.8 ± 0.1	402 ± 10	7.3 ± 0.2
	$NpO_2(NO_3)$		980.1 ± 0.3	539 ± 39	6.1 ± 0.3
	NpO_2^+	10.0	977.5 ± 0.1	401 ± 15	7.3 ± 0.3
	$NpO_2(NO_3)$		979.6 ± 0.2	423 ± 16	6.9 ± 0.4
85	NpO_2^+	8.0	976.9 ± 0.1	385 ± 9	7.2 ± 0.2
	$NpO_2(NO_3)$		979.1 ± 0.2	413 ± 10	6.5 ± 0.2
	NpO_2^+	10.0	976.6 ± 0.1	379 ± 15	7.3 ± 0.2
	$NpO_2(NO_3)$		978.7 ± 0.2	380 ± 15	6.4 ± 0.3

Aufgrund dieser Ergebnisse wird in Fall der NO_3^- -Komplexierung die Peakentfaltung der Absorptionsspektren mit einem Satz an Einzelkomponentenspektren durchgeführt und die Bandenlage entsprechend den experimentellen Bedingungen angepasst. Da bei $I_m = 10.0$ und 85 °C die bathochrome Verschiebung der Absorptionsspektren am stärksten ist, wird das unter diesen Bedingungen entfaltete Einzelkomponentenspektrum des NpO_2^+ -Nitratkomplexes für die Peakentfaltungen verwendet.

6.3.3. Speziation und Komplexstöchiometrie

HNO_3 ist eine starke Säure ($pK_S^0 = -1.55 \pm 0.02$) und in Lösung vollständig dissoziiert. [203] Daher gilt $[NO_3^-]_{eq.} = [NO_3^-]_{total}$. Die Komplexierung von NpO_2^+ mit NO_3^- ist bei der

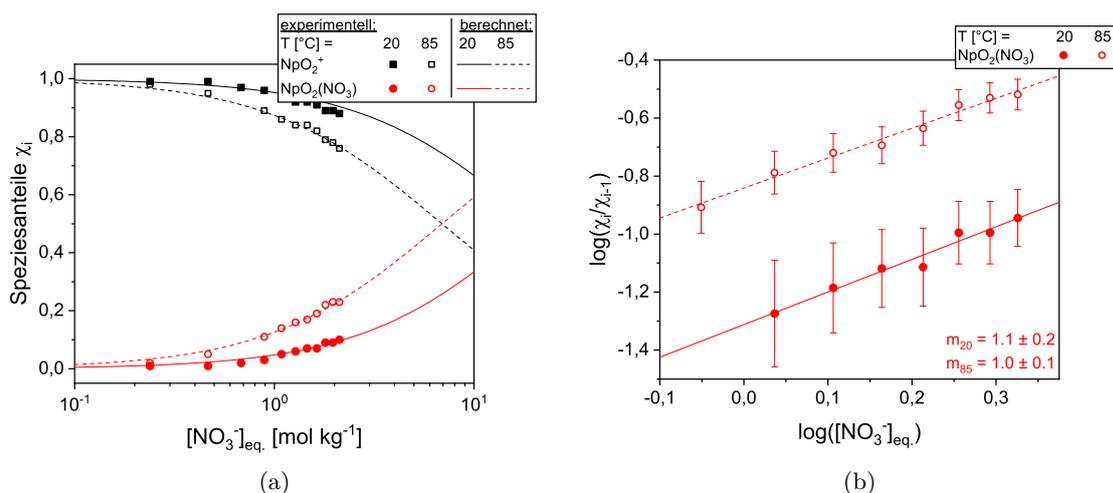


Abbildung 6.17.: (a) Speziesverteilung der $NpO_2(NO_3)^{1-n}$ -Komplexe ($n = 0, 1$) in Abhängigkeit der $[NO_3^-]_{eq.}$; (b) doppellogarithmische Auftragung der Speziesanteile gemäß Gl. 4.1.4 gegen $\log([NO_3^-]_{eq.})$ und lineare Regression. $I_m = 10.0$; T = 20 und 85 °C.

Berechnung von $[NO_3^-]_{eq.}$ ebenfalls vernachlässigbar, da $[NO_3^-]_{total} \gg [NpO_2^+]_{total}$ ist.

Die für $I_m = 10.0$ ermittelte Speziesverteilung für 20 und 85 °C ist in Abb. 6.17(a) als Funktion der $[NO_3^-]_{eq.}$ dargestellt. Bei Raumtemperatur ist eine leichte Abnahme der Molfraktionen des NpO_2^+ -Aquoions zu beobachten, und der 1:1-Komplex wird maximal zu 10 % im untersuchten Konzentrationsbereich gebildet. Bei Erhöhung der Temperatur auf 85 °C wird der Nitratkomplex bereits bei niedrigeren Ligandkonzentrationen zu höheren Anteilen gebildet. Der maximale Anteil beträgt dabei 23 %.

Die Steigungsanalysen nach Gl. 4.1.4 für die ermittelten Speziesverteilungen sind in Abb. 6.17(b) gezeigt. Die Verhältnisse von $\log\left(\frac{[NpO_2(NO_3)]}{[NpO_2^+]}\right)$ korrelieren linear mit $\log([NO_3^-]_{eq.})$ und lineare Regressionsanalysen im untersuchten Temperaturbereich liefern Steigungen zwischen 0.9 ± 0.3 und 1.1 ± 0.3 . Daraus folgt, dass unter den experimentellen Bedingungen ein Nitratkomplex mit der Stöchiometrie $NpO_2(NO_3)$ gebildet wird.

6.3.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktion

Eine Untersuchung der Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierungsreaktion durch Variation von $[NaClO_4]_{total}$ ist im Gültigkeitsbereichs der SIT ($I_m \leq 4.0$) aufgrund der schwachen Komplexierung von NpO_2^+ durch das Nitrat nicht möglich. Somit konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine thermodynamischen Stabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(T)$ und Standardreaktionsenthalpien und -entropien für die Komplexierungsreaktion $NpO_2^+ + NO_3^- \rightleftharpoons NpO_2(NO_3)$ bestimmt werden.

Tabelle 6.8.: Konditionale Stabilitätskonstanten $\log \beta_1'(T)$ für die Komplexierung von NpO_2^+ mit NO_3^- bei $I_m = 8.0$ und 10.0 als Funktion der Temperatur. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	$\log \beta_1'(T, I_m)$	
	$I_m = 8.0$	$I_m = 10.0$
20	-1.35 ± 0.21	-1.31 ± 0.18
30	-1.28 ± 0.12	-1.32 ± 0.12
40	-1.17 ± 0.21	-1.22 ± 0.06
50	-1.12 ± 0.21	-1.02 ± 0.15
60	-1.06 ± 0.18	-0.99 ± 0.18
70	-0.98 ± 0.09	-1.03 ± 0.15
80	-0.97 ± 0.12	-0.96 ± 0.18
85	-0.90 ± 0.24	-0.84 ± 0.09

Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel die bei $I_m = 8.0$ und 10.0 bestimmten temperaturabhängigen konditionalen Stabilitätskonstanten $\log \beta_1'(T)$ diskutiert. Diese sind in Tab. 6.8 als Funktion der Temperatur zusammengefasst. Für beide Ionenstärken wird zwischen 20 und 85 °C eine Zunahme von $\log \beta_1'(T)$ um ca. 0.46 logarithmische Einheiten beobachtet.

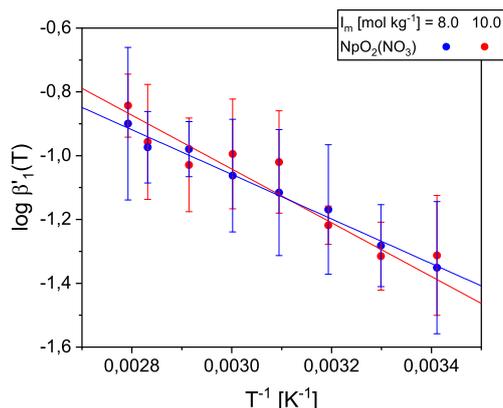


Abbildung 6.18.: Auftragung von $\log \beta'_1(T, I_m)$ gegen T^{-1} sowie lineare Regression nach Gl. 4.1.13 für die Bildung von $NpO_2(NO_3)$ bei $I_m = 8.0$ und 10.0 .

Die Temperaturabhängigkeit der $\log \beta'_1(T)$ ist in Abb. 6.13 als Funktion von T^{-1} für $I_m = 8.0$ und 10.0 dargestellt. Die Stabilitätskonstanten korrelieren linear mit T^{-1} und die konditionalen Reaktionsenthalpien $\Delta_R H'_{m,1}$ und -entropien $\Delta_R S'_{m,1}$ können mit der integrierten Van't Hoff-Gleichung (vgl. Gl. 4.1.13) bestimmt werden. Die $\Delta_R H'_{m,1}$ - und $\Delta_R S'_{m,1}$ -Werte sowie die mit der Van't Hoff-Gleichung berechneten $\log \beta'_1(25\text{ °C})$ für die Reaktion von $NpO_2^+ + NO_3^- \rightleftharpoons NpO_2(NO_3)$ sind in Tab. 6.9 geben. Die Reaktion verläuft endotherm und wird durch den Entropiegewinn getrieben.

Tabelle 6.9.: Konditionale Reaktionsenthalpie $\Delta_R H'_{m,1}$ und -entropie $\Delta_R S'_{m,1}$ sowie $\log \beta'_1(25\text{ °C})$ für die Komplexierung von NpO_2^+ mit NO_3^- für $I_m = 8.0$ und 10.0 .

I_m	$\log \beta'_1(25\text{ °C})$	$\Delta_R H'_{m,1}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S'_{m,1}$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
8.0	-1.31 ± 0.24	13.4 ± 1.6	20 ± 6
10.0	-1.34 ± 0.22	16.1 ± 3.4	29 ± 12

Ein Literaturvergleich ist nicht möglich, da keine konditionalen Stabilitätskonstanten unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen verfügbar sind. Zudem wurde bislang weder die Temperaturabhängigkeit noch die Ionenstärkeabhängigkeit der Nitratkomplexierung untersucht. Die Bildung eines NpO_2^+ -Nitratkomplexes konnte in der Literatur ebenfalls nicht eindeutig nachgewiesen werden und wird kontrovers diskutiert. [204–207]

6.4. Komplexierung von NpO_2^+ mit Sulfat

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Komplexierung von NpO_2^+ mit SO_4^{2-} zwischen 20 und 85 °C beschrieben. Hierzu werden Untersuchungen bei konstanter Ionenstärke ($I_m(NaClO_4) = 1.0, 2.0, 3.0$ und 4.0) als Funktion der Temperatur und Sulfatkonzentration durchgeführt.

6.4.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Sulfat

Die bei $I_m = 4.0$ sowie $T = 20$ und 85 °C aufgenommenen Absorptionsspektren sind in Abb. 6.19 als Funktion der $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ dargestellt. Bei 20 °C liegt das Absorptionsmaximum des NpO_2^+ -Aquoions bei 979.6 ± 0.1 nm. Mit steigender $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ ist eine leichte bathochrome Verschiebung der Absorptionsspektren mit einer Verbreiterung der Halbwertsbreite von 7.5 auf 8.0 nm zu beobachten. Hingegen ist bei 85 °C die bathochrome Verschiebung der Spektren und auch die Linienverbreiterung von 7.4 auf 9.2 nm deutlich stärker. Dies resultiert aus der Bildung von NpO_2^+ -Sulfatkomplexen, die bei erhöhter Temperatur begünstigt wird. Analoges wurde auch bei $I_m = 1.0, 2.0$ und 3.0 beobachtet, wobei die Rotverschiebung und Zunahme der Halbwertsbreite mit abnehmender I_m schwächer wird.

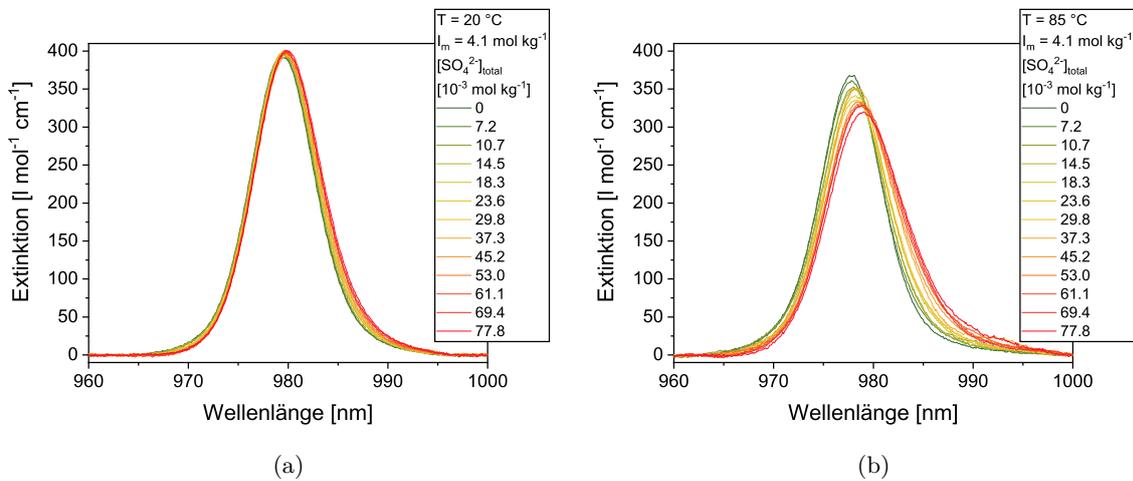


Abbildung 6.19.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{total}}$ für 20 (a) und 85 °C (b) bei $I_m = 4.1$. Abbildung adaptiert nach [208] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

6.4.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Sulfatkomplexe

Die Entfaltung der Einzelkomponentenspektren zeigt, dass unter allen experimentellen Bedingungen nur eine NpO_2^+ -Sulfatspezies auftritt. In Abb. 6.20 sind die Einzelkomponentenspektren des NpO_2^+ -Aquoions und des $\text{NpO}_2(\text{SO}_4)^-$ -Komplexes bei $I_m = 4.1$ für 20 und 85 °C dargestellt. Die spektroskopischen Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und des Sulfatkomplexes sind in Tab. 6.10 für die untersuchten Ionenstärken bei 20 und 85 °C zusammengefasst.

Bei 20 °C beträgt die relative Verschiebung der Absorptionsbanden des $\text{NpO}_2(\text{SO}_4)^-$ -Komplexes zum Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions bei den unterschiedlichen Ionenstärken im Mittel 3.7 nm. Mit zunehmender Ionenstärke wird für die Einzelkomponentenspektren des NpO_2^+ -Aquoions und des Sulfatkomplexes jeweils eine hypsochrome Verschiebung von -0.22 ± 0.04 nm ($\text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O}$) mol^{-1} beobachtet. Dabei bleibt für beide NpO_2^+ -Spezies der molare

Extinktionskoeffizient und die Halbwertsbreite im Rahmen der Fehler konstant.

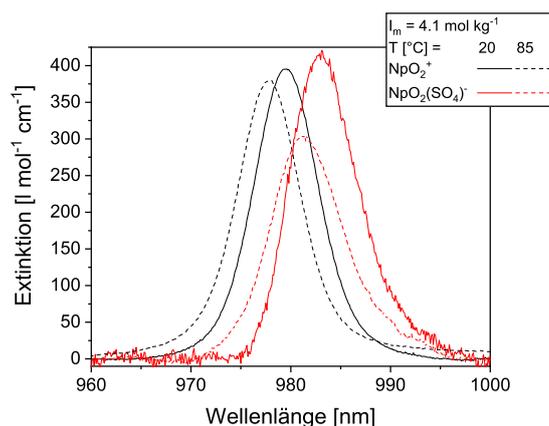


Abbildung 6.20.: Einzelkomponentenspektren der $NpO_2(SO_4)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 0, 1$) für 20 und 85 °C bei $I_m = 4.1$. Abbildung adaptiert nach [208] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

Tabelle 6.10.: Spektroskopische Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und des NpO_2^+ -Komplexes mit SO_4^{2-} für 20 und 85 °C bei $I_m = 1.0$ bis 4.1. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	Komplex	I_m	λ_{max} [nm]	ϵ_{max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{FWHM} [nm]
20	NpO_2^+	1.0	980.1 ± 0.1	394 ± 7	7.5 ± 0.3
		2.0	980.0 ± 0.1	394 ± 7	7.5 ± 0.3
		3.0	979.7 ± 0.1	367 ± 13	7.7 ± 0.4
		4.1	979.5 ± 0.1	350 ± 17	7.8 ± 0.4
	$NpO_2(SO_4)^-$	1.0	984.0 ± 0.2	420 ± 8	7.5 ± 0.3
		2.0	983.6 ± 0.2	425 ± 9	7.5 ± 0.3
		3.0	983.4 ± 0.2	396 ± 8	7.8 ± 0.4
		4.1	983.1 ± 0.2	412 ± 8	7.8 ± 0.4
85	NpO_2^+	1.0	978.5 ± 0.1	393 ± 9	7.4 ± 0.4
		2.0	978.3 ± 0.1	392 ± 10	7.4 ± 0.4
		3.0	978.0 ± 0.1	367 ± 13	7.5 ± 0.4
		4.1	977.9 ± 0.1	348 ± 21	7.5 ± 0.4
	$NpO_2(SO_4)^-$	1.0	981.9 ± 0.2	395 ± 8	7.6 ± 0.4
		2.0	981.7 ± 0.2	421 ± 9	7.8 ± 0.4
		3.0	981.5 ± 0.2	380 ± 21	7.5 ± 0.4
		4.1	981.2 ± 0.2	305 ± 18	8.4 ± 0.7

Eine Erhöhung der Temperatur resultiert in einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums des NpO_2^+ -Aquoions um 1.7 nm und des $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplexes um 1.9 nm. Daraus folgt, dass im untersuchten Temperaturbereich die hypsochrome Verschiebung der beiden Einzelkomponentenspektren ähnlich ist und ca. -0.03 ± 0.01 nm K⁻¹ beträgt. Die Halbwertsbreiten werden von der Temperaturerhöhung nicht beeinflusst. Lediglich

der Extinktionskoeffizient des $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplexes nimmt mit steigender Temperatur stärker ab als der des NpO_2^+ -Aquoions.

6.4.3. Speziation und Komplexstöchiometrie

Die aus der Peakentfaltung ermittelte Speziesverteilung bei $I_m = 4.1$ ist in Abb. 6.21(a) als Funktion der $[SO_4^{2-}]_{eq.}$ dargestellt. Mit steigender Ligandkonzentration nehmen die Anteile des NpO_2^+ -Aquoions sukzessive ab, und die Molfraktionen des Sulfatkomplexes steigen an. Bei 20 °C liegen im untersuchten Konzentrationsbereich die Speziesanteile des $NpO_2(SO_4)^-$ unter 20 %. Durch Erhöhung der Temperatur auf 85 °C ist eine deutliche Zunahme der $NpO_2(SO_4)^-$ -Anteile zu beobachten.

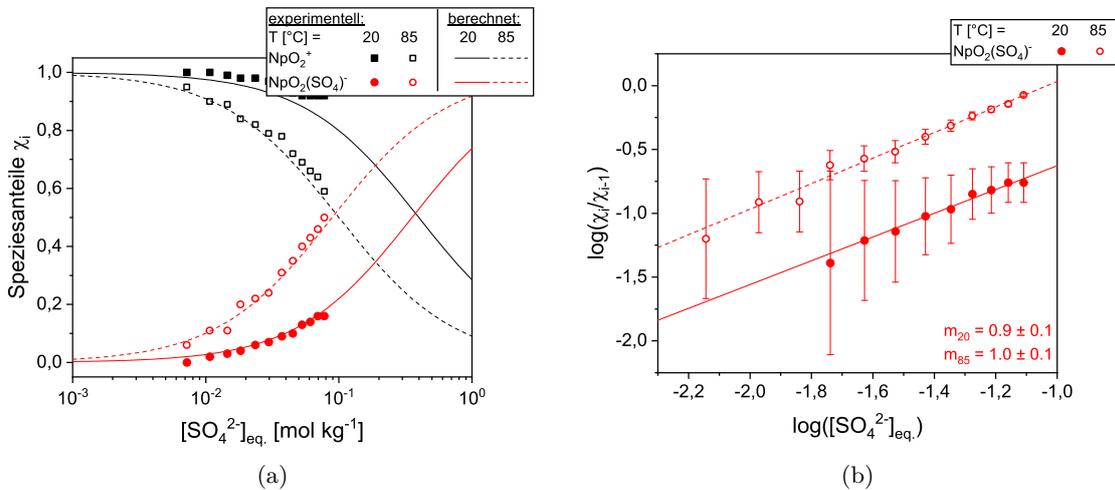


Abbildung 6.21.: (a) Speziesverteilung der $NpO_2(SO_4)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 0, 1$) in Abhängigkeit der $[SO_4^{2-}]_{eq.}$; (b) doppeltlogarithmische Auftragung der Speziesanteile gemäß Gl. 4.1.4 gegen $\log([SO_4^{2-}]_{eq.})$ und lineare Regression. $I_m = 4.1$; $T = 20$ und 85 °C. Abbildung adaptiert nach [208] mit der Erlaubnis von Elsevier.

Die für die Steigungsanalysen benötigte freie Sulfatkonzentration $[SO_4^{2-}]_{eq.}$ wurde nach Gl. 4.1.9 (vgl. Kap. 4.1.3) berechnet. Hierbei muss lediglich das zweite Protonierungsgleichgewicht ($HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$) des Hydrogensulfats berücksichtigt werden. Der erste Deprotonierungsschritt der Schwefelsäure ($H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+$) kann aufgrund des sehr niedrigen pK_s -Wertes unter den experimentellen Bedingungen vernachlässigt werden. [209, 210] Die Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeit des zweiten Protonierungsgleichgewichts ($HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$) ist in der Literatur hinreichend beschrieben, sodass die zur Berechnung der Sulfatspeziation benötigten Gleichgewichtskonstanten $\log K'_{HSO_4^-}(T)$ durch Verwendung der integrierten Van't Hoff-Gleichung und der SIT für alle experimentellen Bedingungen berechnet werden können. [211, 212] Die hierfür verwendeten SIT-Parameter und thermodynamischen Funktionen sind im Anhang in Tab. A.10 und A.11 aufgeführt.

Durch Auftragung der erhaltenen Speziesanteile gegen $\log([SO_4^{2-}]_{eq.})$ entsprechend Gl.

4.1.6 ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\log\left(\frac{[NpO_2(SO_4)]^-}{[NpO_2^+]}\right)$ und $\log([SO_4^{2-}]_{eq.})$ (vgl. Abb. 6.21(b)). Lineare Regressionen dieser Auftragungen liefern für alle experimentellen Bedingungen Steigungen zwischen 0.9 ± 0.1 und 1.1 ± 0.1 . Dies bestätigt die Bildung von $NpO_2(SO_4)^-$ als einzige Komplexspezies. Anhand der Steigungsanalysen kann eine Komplexierung mit HSO_4^- ausgeschlossen werden.

6.4.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktion

Die konditionalen $\log \beta'_1(T)$ -Werte für die Bildung von $NpO_2(SO_4)^-$ wurden anhand des Massenwirkungsgesetzes aus der Lösungsspeziation und $[SO_4]_{eq.}^{2-}$ berechnet. Durch Extrapolation der konditionalen Daten mit der SIT auf $I_m = 0$ werden die thermodynamischen $\log \beta_1^0(T)$ -Konstanten erhalten. Diese sind in Tab. 6.11 zusammen mit den konditionalen $\log \beta'_1(T)$ aufgeführt. Bei konstanter Ionenstärke nehmen die Stabilitätskonstanten mit steigender Temperatur sukzessive zu. Die mit Hilfe der SIT berechneten thermodynamischen $\log \beta_1^0(T)$ -Werte nehmen dabei im untersuchten Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C um 1 logarithmische Einheit zu. Dies zeigt, dass die Komplexierung von NpO_2^+ mit SO_4^{2-} endotherm abläuft.

Tabelle 6.11.: Konditionale ($\log \beta'_1(T)$) und thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_1^0(T)$ für die Komplexierung von NpO_2^+ mit SO_4^{2-} als Funktion der Temperatur. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$. Tabelle adaptiert nach [208] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

T [°C]	$\log \beta_1^0(T)$	$\log \beta'_1(T, I_m)$			
		1.0	2.0	3.0	4.1
20	0.83 ± 0.09	0.31 ± 0.23	0.20 ± 0.24	0.37 ± 0.27	0.45 ± 0.25
30	0.96 ± 0.15	0.31 ± 0.21	0.26 ± 0.23	0.54 ± 0.22	0.48 ± 0.26
40	1.09 ± 0.04	0.43 ± 0.14	0.42 ± 0.12	0.55 ± 0.18	0.63 ± 0.22
50	1.29 ± 0.02	0.55 ± 0.18	0.58 ± 0.12	0.61 ± 0.21	0.71 ± 0.20
60	1.42 ± 0.03	0.66 ± 0.15	0.70 ± 0.06	0.74 ± 0.09	0.84 ± 0.18
70	1.55 ± 0.10	0.74 ± 0.12	0.88 ± 0.10	0.78 ± 0.12	0.84 ± 0.11
80	1.79 ± 0.10	0.91 ± 0.10	1.01 ± 0.10	0.94 ± 0.10	0.95 ± 0.06
85	1.83 ± 0.08	1.00 ± 0.08	1.07 ± 0.10	0.97 ± 0.10	1.05 ± 0.05

Um einen Vergleich mit Literaturdaten zu ermöglichen wurde mit Hilfe der integrierten Van't Hoff-Gleichung (Gl. 4.1.13) $\log \beta_1^0(25 \text{ °C}) = 0.92 \pm 0.13$ berechnet. Dieser Wert ist in Tab. 6.12 zusammen mit Literaturdaten aufgeführt. In der NEA-TDB wurde aus unterschiedlichen Studien bei verschiedenen experimentellen Bedingungen mit Hilfe der SIT ein $\log \beta_1^0(25 \text{ °C}) = 0.44 \pm 0.27$ berechnet. [131] Dieser Wert weicht deutlich von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ab. Der Grund hierfür könnte die Streuung der $\log \beta'$ -Werte, welche in der NEA-TDB für die SIT-Analysen verwendet wurden, sowie die Abweichung von der Linearität in der Auftragung von $\log \beta' - \Delta z^2$ gegen I_m , sein. Die Ergebnisse der vorliegenden

Arbeit sind jedoch in hervorragender Übereinstimmung mit den Stabilitätskonstanten von Rao *et al.*, welche mittels spektroskopischer Untersuchungen, Flüssig-Flüssig-Extraktionen und kalorimetrischer Titration bestimmt wurden. [197, 201, 213] Die aus der Spektroskopie erhaltene Konstante beträgt $\log \beta_1^0(25\text{ °C}) = 1.03 \pm 0.25$, die aus den kalorimetrischen Untersuchungen $\log \beta_1^0(25\text{ °C}) = 0.97$. Dabei wurden die konditionalen $\log \beta_1'$ -Daten unter der Annahme von $\varepsilon(Na^+, NpO_2(SO_4)^-) = \varepsilon(Na^+, NpO_2(CO_3)^-)$ mit der SIT auf $I_m = 0$ umgerechnet.

Die sehr gute Übereinstimmung der Stabilitätskonstante für den $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplex aus dieser Arbeit mit den Ergebnissen von Rao *et al.* lässt darauf schließen, dass die Stabilitätskonstante in der NEA-TDB überholt ist und neu evaluiert werden sollte.

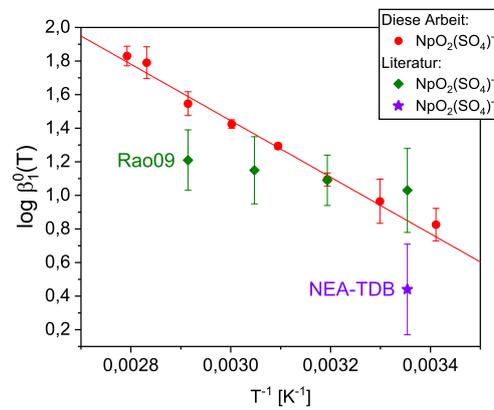


Abbildung 6.22.: Auftragung von $\log \beta_1^0(T)$ gegen T^{-1} und lineare Regression nach Gl. 4.1.13 für die Bildung von $NpO_2(SO_4)^-$ sowie Vergleich mit Literaturdaten. [131, 213] Abbildung adaptiert nach [208] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

Tabelle 6.12.: Thermodynamische Funktionen ($\log \beta_i^0(25\text{ °C})$, $\Delta_R H_{m,i}^0$, $\Delta_R S_{m,i}^0$) für die Komplexierung von NpO_2^+ mit SO_4^{2-} . Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

I_m	Methode / Datenbank	$\log \beta(25\text{ °C})$	$\Delta_R H_m$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S_m$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Lit.
0	sp	0.92 ± 0.13	30.3 ± 2.8	119 ± 9	p.w., [208]
	sp, cal	1.03 ± 0.25	6 ± 3		[213]
	cal	0.97			[197]
	NEA-TDB	0.44 ± 0.27	23.2 ± 7.2	86.2 ± 24.6	[131]
1.0	sp	0.31 ± 0.23	23.6 ± 1.8	119 ± 9	p.w., [208]
	sp, cal	0.53 ± 0.14	21 ± 7	81 ± 25	[213]
	sx	0.49 ± 0.31	17.8	69.2	[201]
	cal	0.49 ± 0.31	23.1 ± 2.5		[197]

p.w. = diese Arbeit, sp = Spektrophotometrie, sx = flüssig-flüssig-Extraktion, cal = Kalorimetrie.

Zur Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_{m,1}^0$ und -entropie $\Delta_R S_{m,1}^0$ ist in Abb. 6.22 $\log \beta_1^0(T)$ gegen T^{-1} aufgetragen. Die Konstanten korrelieren linear mit der rezi-

proben Temperatur und die thermodynamischen Funktionen lassen sich daher durch lineare Regression mit der integrierten Van't Hoff-Gleichung (Gl. 4.1.13) bestimmen. Die daraus berechneten $\Delta_R H_{m,1}^0$ - und $\Delta_R S_{m,1}^0$ -Werte sind in Tab. 6.12 zusammen mit Literaturdaten aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion mit $\Delta_R H_m^0 = 30.3 \pm 2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ endotherm verläuft und durch den Gewinn an Entropie ($\Delta_R S_m^0 = 119 \pm 19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) getrieben wird. Die berechneten thermodynamischen Funktionen sind im Vergleich zu den in der NEA-TDB aufgeführten Werten etwas größer, im Rahmen der Fehler allerdings durchaus in Übereinstimmung. [131] Die aus den spektroskopischen Studien von Rao *et al.* berechnete Standardreaktionsenthalpie hingegen ist deutlich niedriger und beschreibt eine geringere Temperaturabhängigkeit der Komplexierungsreaktion. [213] In Abb. 6.22 ist ein Vergleich der temperaturabhängigen $\log \beta_1^0(T)$ -Werte von Rao *et al.* mit denen der vorliegenden Arbeit gezeigt. Die Literaturdaten stimmen bei niedrigen Temperaturen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit gut überein, weichen aber mit steigender Temperatur zunehmend stärker ab.

Da in der Literatur keine weiteren Enthalpie- oder Entropiewerte für den IUPAC-Standardzustand gegeben sind, ist in Tab. 6.12 zusätzlich ein Vergleich von konditionalen Werten bei $I_m(NaClO_4) = 1.0$ aufgeführt.

Die $\log \beta_1'(25 \text{ °C})$ sowie die $\Delta_R H'_m$ - und $\Delta_R S'_m$ -Werte aus der Literatur sind mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit im Rahmen der Fehler in guter Übereinstimmung. [197, 201, 213] Lediglich die Daten aus Flüssig-Flüssig-Extraktionen zeigen eine leichte Abweichung zu kleineren Werten. [201]

6.4.5. Ioneninteraktionskoeffizient des $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplexes

Die Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierung von NpO_2^+ mit SO_4^{2-} wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal systematisch bis 85 °C untersucht. Durch Anwendung der SIT auf die $\log \beta_1'(T)$ -Werte sind neben den thermodynamischen Funktionen ($\log \beta_1^0(T)$, $\Delta_R H_m^0$ und $\Delta_R S_m^0$) auch die $\Delta \varepsilon_{0i}(T)$ -Werte für die Komplexbildung zugänglich.

Die hier bestimmten $\Delta \varepsilon_{01}(T)$ -Werte sind in Abb. 6.23 als Funktion der Temperatur dargestellt. Mit steigender Temperatur ist eine leichte Zunahme von $\Delta \varepsilon_{01}(T)$ von -0.15 ± 0.04 auf -0.07 ± 0.02 zu beobachten. Diese Zunahme liegt jedoch im Fehlerintervall der Werte und sollte nicht überinterpretiert werden (vgl. Kap. 4.1.5). Aus diesem Grund wird für den untersuchten Temperaturbereich ein gemittelttes, temperaturunabhängiges $\Delta \varepsilon_{01}$ von -0.11 ± 0.04 angenommen. Mit den in der NEA-TDB gegebenen binären Ionenwechselwirkungsparametern $\varepsilon(Na^+, SO_4^{2-}) = -0.12 \pm 0.06$ und $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-) = 0.25 \pm 0.05$ kann damit $\varepsilon(Na^+, NpO_2(SO_4)^-)$ nach Gl. 4.1.14 berechnet werden: [131, 208]

$$\varepsilon(Na^+, NpO_2(SO_4)^-) = 0.02 \pm 0.09$$

In der Literatur liegen keine Daten zur Ionenstärkeabhängigkeit dieser Komplexierungs-

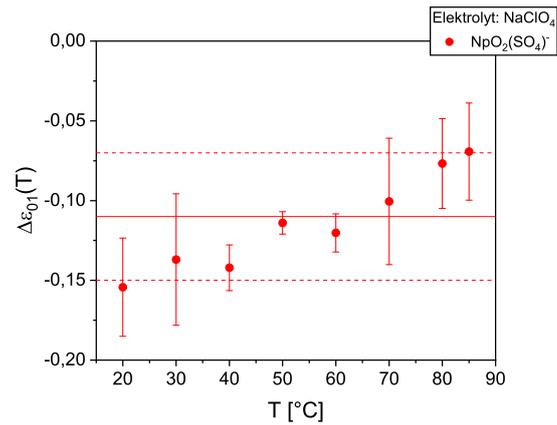


Abbildung 6.23.: $\Delta\varepsilon_{01}(T)$ -Werte für die Komplexbildungsreaktion $\text{NpO}_2^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{SO}_4)^-$ mit NaClO_4 als Hintergrundelektrolyt als Funktion der Temperatur. Abbildung adaptiert nach [208] mit der Erlaubnis von *Elsevier*.

reaktion und somit keine $\varepsilon_{j,k}$ -Werte vor, weshalb an dieser Stelle kein Literaturvergleich möglich ist.

7. Spektroskopie und Thermodynamik der NpO_2^+ -Komplexierung bis 200 °C

Abhängig von den Endlagerbedingungen können aufgrund der Wärmeleistung der hochradioaktiven Abfälle Temperaturen deutlich über 25 °C im Nahfeld eines nuklearen Endlagers vorherrschen. Im Salzgestein werden hierbei Temperaturen bis 200 °C erwartet. [16] Bei diesen Temperaturen weichen die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wassers und der Geomatrix sowie auch das (geo)chemische Verhalten der Actiniden deutlich von denen bei 25 °C ab. Dies kann zu einem veränderten Migrations-, Sorptions- und Komplexierungsverhalten der Actiniden führen. Somit müssen die hierfür relevanten Prozesse nicht nur unter ambienten Bedingungen untersucht werden sondern es sind auch thermodynamische Daten bei deutlich höheren Temperaturen für eine Langzeitsicherheitsanalyse von Relevanz.

In der Literatur sind nur wenige Arbeiten zum chemischen Verhalten der Actiniden bei erhöhten Temperaturen vorhanden und beschränken sich meist auf einen Temperaturbereich bis 90 °C. Einige wenige spektroskopische Studien zum Komplexierungsverhalten von dreiwertigen Actiniden bis 200 °C sind bereits vorhanden, jedoch liegen keine Literaturdaten für die pentavalenten Actiniden vor. [24, 25, 214, 215]

Im Rahmen dieser Arbeit sollen erstmals Vis/NIR-absorptionsspektroskopische Untersuchungen an NpO_2^+ bis 200 °C durchgeführt werden um daraus thermodynamische Daten zu bestimmen. Für diese Hochtemperaturrexperimente wurde am KIT-INE eine Hochtemperaturzelle für absorptionsspektroskopische Messungen entwickelt. [24, 25, 27, 214]

7.1. Aufbau der Hochtemperaturzelle

In Abb. 7.1 ist ein Querschnitt durch den Zentralkörper der Hochtemperaturzelle gezeigt. Die Zelle besteht aus einer TiPd-Legierung mit einem Massenanteil von 0.2 % Pd, welche eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit und einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweist. Die Messzelle besitzt vier optische Fenster (Durchmesser der Fensterhalterung 8 mm) aus Saphirglas. Diese sind mit Ringdichtungen aus Fluoropolymer (DuPont Kalrez) abgedichtet. Die Zelle ist für einen maximalen Druck von 30 bar (Testdruck 60 bar bei Raumtemperatur, TÜV geprüft) und Temperaturen bis 200 °C ausgelegt. Um während des Heizvorgangs und den Messungen Artefakte im Absorptionsspektrum durch Ausgasen der wässrigen Lösung zu vermeiden, werden alle Messungen bei einem Anfangsdruck von 25 bar durchgeführt.

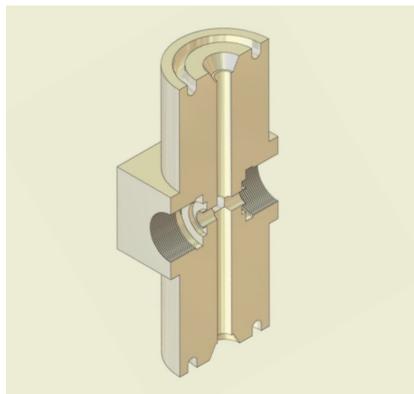


Abbildung 7.1.: Querschnitt durch die Hochtemperaturzelle für die Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie.

Um ein unkontrolliertes Ansteigen des Druckes innerhalb der Hochtemperaturzelle zu verhindern, was zu einer Beschädigung der Zelle führen könnte (Brechen der Fenster oder der PEEK-Anschlüsse) wurde der Aufbau mit einem 500 psi-Überdruckventil ($p = 34.47 \text{ bar}$) versehen. Die Temperatur der Zelle wird über zwei elektrische Heizmanschetten mit einem Steuergerät eingestellt. Die Temperaturkontrolle erfolgt über zwei J-Thermoelemente aus Fe-CuNi, die ebenfalls an das Steuergerät angeschlossen sind. Das System ist zudem mit einer Selbstabschaltungseinrichtung bei 220 °C ausgestattet um Schäden an den Dichtungen zu verhindern.

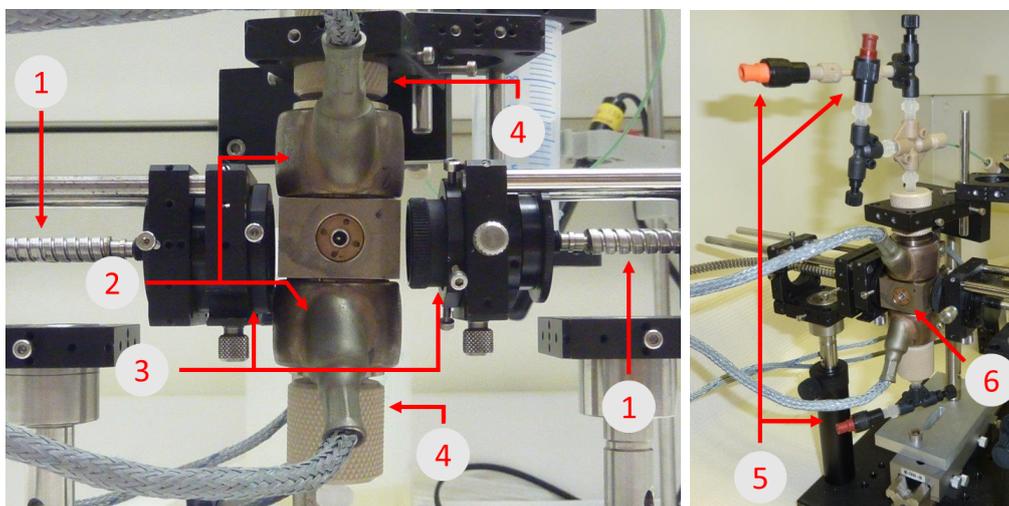


Abbildung 7.2.: Hochtemperaturzelle für die Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie: (1) Glasfaser, 600 μm , (2) Heizmanschetten, (3) Kollimationsoptik, (4) PEEK-Verschraubung, (5) Luer-Lock-Anschluss für Spritzen und Handpumpe (6) TiPd-Zentralkörper mit Saphirfenstern.

Die optische Weglänge in der Hochtemperaturzelle beträgt $10 \pm 0.2 \text{ mm}$ mit einem Strahldurchmesser von $3 \pm 0.2 \text{ mm}$. Dies entspricht einem Volumen von ungefähr 71 μl . Das gesamte Probenvolumen beträgt ca. 2 ml. Die Hochtemperaturzelle lässt sich über PEEK-Anschlüsse mit handelsüblichen Luer-Lock-Spritzen befüllen (vgl. Abb 7.2). Die Kopplung der Hochtem-

peraturzelle an das UV/Vis/NIR-Photospektrometer (Agilent Cary 6000i UV/Vis/NIR Spectrophotometer) erfolgt über zwei Glasfaserlichtleiter (Vis-IR-Faser aus Quarzglas, 600 μm Durchmesser, Fa. Lobtek) und einer speziell angefertigten Aus- und Einkupplungseinheit für das Spektrometer. Die numerische Apertur an den Faserenden auf Seiten der Hochtemperaturzelle wird durch Kollimationsoptiken korrigiert. Alle optischen Komponenten sind für die Verwendung im Vis/NIR-Bereich ausgelegt.

7.2. Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions

In Abb. 7.3 ist ein Vergleich der Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions bei 20 °C aufgenommen in Quarzglasküvetten und der Hochtemperaturzelle gezeigt. Es geht hervor, dass in der Hochtemperaturzelle das Signal-Rausch-Verhältnis ($SNR = \frac{A_{\text{Signal}}}{\sigma_{\text{Rauschen}}}$) im Vergleich zur Quarzglasküvette niedriger ist. Dadurch ist die Empfindlichkeit etwas geringer und es werden höhere $[\text{NpO}_2^+]$ benötigt. Zudem müssen die Spektren über fünf Aufnahmen akkumuliert werden um eine zur Quarzglasküvette vergleichbare Datenqualität zu erhalten.

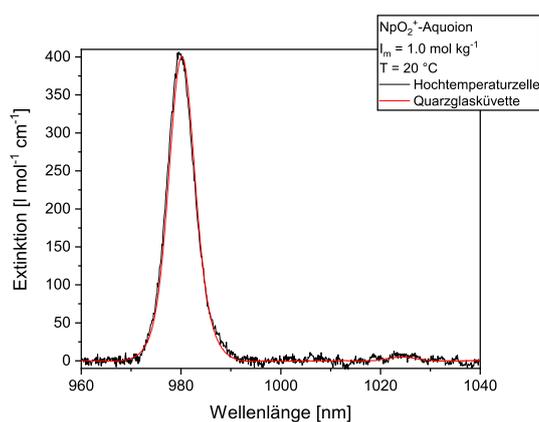


Abbildung 7.3.: Vergleich der Vis/NIR-Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions aufgenommen in der Hochtemperaturzelle und in einer Quarzglasküvette bei 20 °C und $I_m = 1.0$. Hochtemperaturzelle: $[\text{NpO}_2^+] = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$; Küvette: $[\text{NpO}_2^+] = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$; Scanrate: 60 nm s⁻¹; Datenintervall: 0.1 nm.

Das Absorptionsspektrum des NpO_2^+ -Aquoions bei $I_m = 1.0$ ist in Abb. 7.4 für 25 bis 200 °C dargestellt. Über den gesamten Temperaturbereich wird eine lineare hypsochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums von $-0.03 \pm 0.01 \text{ nm K}^{-1}$ beobachtet. Diese ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen bis 85 °C in Quarzglasküvetten (vgl. Kap. 5). Des Weiteren ist mit steigender Temperatur eine sukzessive Abnahme der Extinktion zu beobachten, wodurch sich zunehmend das Signal-Rausch-Verhältnis der Absorptionsspektren verringert. Bis 75 °C ist die Abnahme der Extinktion vernachlässigbar, kommt jedoch bei über 100 °C verstärkt zum Tragen. Insgesamt ist eine Extinktionsabnahme zwischen 25 und 200 °C von 398 ± 12 auf $264 \pm 60 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. In Tab. 7.1 ist ein

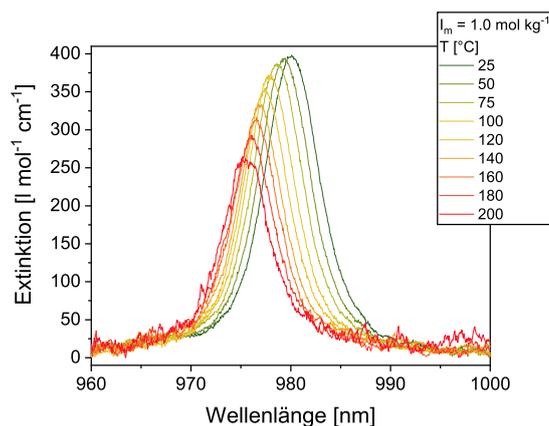


Abbildung 7.4.: Vis/NIR-Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions als Funktion der Temperatur bei $I_m = 1.0$.

Vergleich der spektroskopischen Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions aufgenommen in der Hochtemperaturzelle und in einer Quarzglasküvette gegeben. Aus der Tabelle geht hervor, dass die Bandenlagen und die Abnahme der Extinktion mit steigender Temperatur bis 75 °C für beide Datensätze vergleichbar ist.

Tabelle 7.1.: Spektroskopische Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions aufgenommen in der Hochtemperaturzelle und in einer Quarzglasküvette als Funktion der Temperatur bei $I_m = 1.0$. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	Hochtemperaturzelle		Quarzglasküvette	
	λ_{max} [nm]	ε_{max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{max} [nm]	ε_{max} [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
20			980.1 ± 0.1	399 ± 7
25	980.1 ± 0.2	398 ± 12		
30			980.0 ± 0.1	394 ± 8
40			979.8 ± 0.1	391 ± 8
50	979.4 ± 0.2	393 ± 15	979.4 ± 0.1	388 ± 9
60			979.1 ± 0.1	387 ± 10
70			978.7 ± 0.1	382 ± 10
75	978.6 ± 0.3	387 ± 19		
80			978.6 ± 0.1	371 ± 11
85			978.5 ± 0.1	372 ± 11
100	977.8 ± 0.3	372 ± 20		
120	977.4 ± 0.3	355 ± 20		
140	976.8 ± 0.3	334 ± 19		
160	976.5 ± 0.3	316 ± 20		
180	976.0 ± 0.5	293 ± 72		
200	975.2 ± 0.6	264 ± 60		

7.3. Komplexierung von NpO_2^+ mit Sulfat bis 200 °C

Um die Hochtemperaturzelle auf ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung von Komplexspeziationen und thermodynamischen Funktionen zu testen wurde die Komplexierung von NpO_2^+ mit Sulfat bis 200 °C untersucht. Dieses System bietet sich an, da im Rahmen dieser Arbeit die Sulfatkomplexierung des NpO_2^+ -Ions bis 85 °C eingehend untersucht wurde und die ermittelten thermodynamischen Daten als Referenzdaten zur Verfügung stehen (vgl. Kap. 6.4).

7.3.1. Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Sulfat

Die Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[SO_4^{2-}]_{total}$ sind in Abb. 7.5 bei einer Ionenstärke von $I_m = 1.0$ für 25, 75, 140 und 200 °C dargestellt. Mit steigender $[SO_4^{2-}]_{total}$ verschiebt sich die Absorptionsbande bathochrom, wobei die Verschiebung bei höheren Temperaturen deutlich stärker ist.

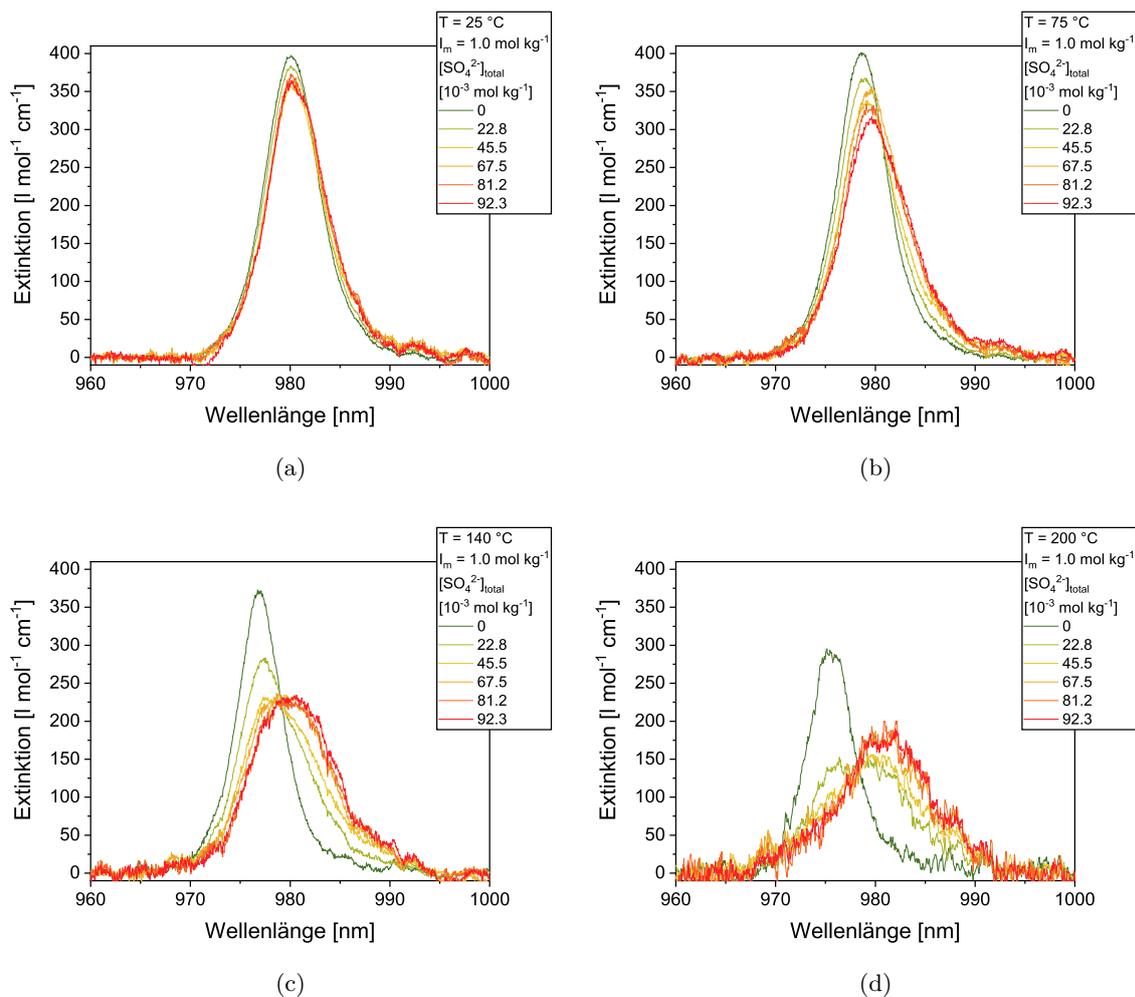


Abbildung 7.5.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[SO_4^{2-}]_{total}$ für 25 (a), 75 (b), 140 (c), 200 °C (d) bei $I_m = 1.0$.

Dabei ist das Auftreten eines isobestischen Punktes bei allen Temperaturen zu beobachten ($\lambda_{iso} = 981.9 \pm 0.2$ (25 °C), 980.8 ± 0.1 (75 °C), 979.2 ± 0.1 (140 °C), 978.3 ± 0.2 (200 °C)). Diese zeigen die gleiche temperaturabhängige Blauverschiebung wie das Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions. Das Auftreten nur eines isobestischen Punktes wird auch bei $I_m = 2.5$, 3.0 und 4.0 beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass selbst bis 200 °C und $I_m \leq 4$ lediglich ein NpO_2^+ -Sulfatkomplex gebildet wird.

Im Rahmen der Heizzyklen wurde zudem die Reproduzierbarkeit der Absorptionsspektren bei 25 °C vor und nach dem Heizen auf 200 °C geprüft. Es zeigt sich, dass vor und nach dem Heizzyklus identische Absorptionsspektren erhalten werden und somit keine irreversiblen Reaktionen ablaufen, welche die NpO_2^+ -Speziation beeinflussen.

7.3.2. Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Sulfatkomplexe

Die Einzelkomponentenspektren werden auch für die Hochtemperaturmessungen durch subtraktive Entfaltung ermittelt. Ab Temperaturen über 75 °C konnte neben dem Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions die Absorptionsbande des $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplexes entfaltet werden. Unterhalb von 75 °C war aufgrund des schlechten SNR der Spektren sowie der geringen Verschiebung der Absorptionsspektren eine Entfaltung eines Einzelkomponentenspektrums des $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplexes nicht möglich. Die Einzelkomponentenspektren für das NpO_2^+ -Aquoion und den $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplex sind in Abb. 7.6 für 75 und 140 °C bei $I_m = 1.0$ dargestellt.

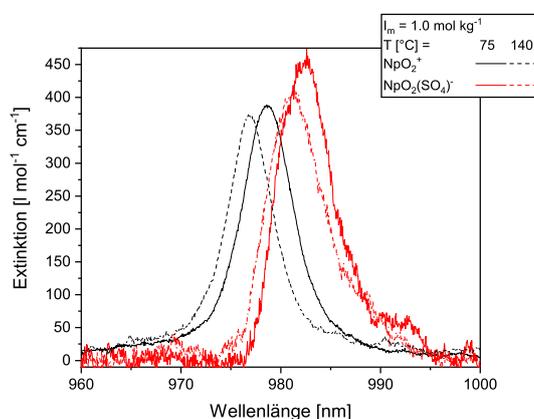


Abbildung 7.6.: Einzelkomponentenspektren der $NpO_2(SO_4)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 0, 1$) für 75 und 140 °C bei $I_m = 1.0$.

Die spektroskopischen Charakteristika für das NpO_2^+ -Aquoion und den 1:1-Komplex sind für 75 bis 200 °C bei $I_m = 1.0$ in Tab. 7.2 zusammengefasst. Aus dem Vergleich der Daten geht hervor, dass das Spektrum des $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplexes eine temperaturinduzierte lineare hypsochrome Verschiebung von -0.02 ± 0.01 nm K⁻¹ erfährt. Diese ist für den untersuchten Temperaturbereich in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Verschiebung für das NpO_2^+ -Aquoion. Weiterhin ist die relative Verschiebung der Einzelkomponentenspektren zum

Tabelle 7.2.: Spektroskopische Charakteristika des NpO_2^+ -Aquoions und des NpO_2^+ -Komplexes mit SO_4^{2-} für 75 bis 200 °C bei $I_m = 1.0$. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

T [°C]	NpO_2^+ -Aquoion			$NpO_2(SO_4)^-$		
	λ_{max} [nm]	ε_{max} [$\frac{1}{mol \cdot cm}$]	λ_{FWHM} [nm]	λ_{max} [nm]	ε_{max} [$\frac{1}{mol \cdot cm}$]	λ_{FWHM} [nm]
75	978.6 ± 0.3	389 ± 19	6.2 ± 0.2	982.3 ± 0.3	474 ± 24	6.1 ± 0.3
100	977.8 ± 0.3	402 ± 20	5.9 ± 0.2	981.8 ± 0.3	424 ± 21	6.6 ± 0.3
120	977.4 ± 0.3	409 ± 20	5.8 ± 0.2	981.1 ± 0.3	384 ± 19	6.9 ± 0.3
140	976.8 ± 0.3	375 ± 19	5.5 ± 0.2	981.1 ± 0.4	410 ± 20	6.7 ± 0.3
160	976.5 ± 0.3	392 ± 20	5.7 ± 0.6	980.9 ± 0.4	416 ± 21	7.0 ± 0.5
180	976.0 ± 0.5	355 ± 72	5.7 ± 0.9	980.7 ± 0.7	462 ± 72	6.4 ± 1.0
200	975.2 ± 0.6	296 ± 60	6.0 ± 0.8	980.5 ± 0.8	364 ± 92	7.7 ± 1.0

Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions von 3.7 bis 4.3 nm vergleichbar mit der in Quarzglasküvetten bis 85 °C (vgl. Tab. 6.10) ermittelten.

7.3.3. Speziation und Komplexstöchiometrie

Die Speziation der NpO_2^+ -Sulfatkomplexierung wurde durch Entfaltung der Absorptionsspektren erhalten (vgl. Kap. 4.1.2). Die Speziesverteilung bei $I_m = 1.0$ ist in Abb. 7.7(a) für 25, 75, 140 und 200 °C dargestellt und spiegelt die Beobachtungen aus dem Verlauf der Absorptionsspektren wieder. Mit steigender Ligandkonzentration und steigender Temperatur

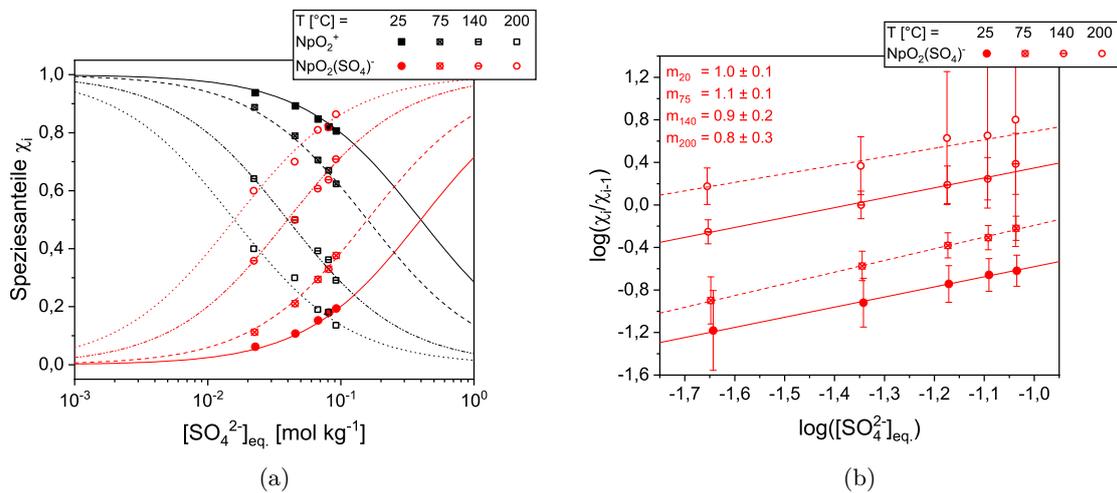


Abbildung 7.7.: (a) Speziesverteilung der $NpO_2(SO_4)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 0, 1$) in Abhängigkeit der $[SO_4^{2-}]_{eq.}$; (b) doppeltlogarithmische Auftragung der Speziesanteile gemäß Gl. 4.1.4 gegen $\log([SO_4^{2-}]_{eq.})$ und lineare Regression. $I_m = 1.0$; T = 25, 75, 140 und 200 °C.

nehmen die Anteile des $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplexes zu. Bei der höchsten untersuchten Sulfat-

konzentration beträgt der Anteil von $NpO_2(SO_4)^-$ bei 20 °C 19 %, bei 200 °C hingegen 86 % und ist somit die dominante Spezies.

Durch Steigungsanalysen gemäß dem logarithmierten Massenwirkungsgesetzes (vgl. Gl. 4.1.4) konnte nachgewiesen werden, dass auch im Temperaturbereich bis 200 °C nur eine NpO_2^+ -Sulfatspezies gebildet wird, welche bereits im Temperaturbereich bis 85 °C als $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplex identifiziert werden konnte (vgl. Kap. 6.4.3). Die entsprechenden Steigungsanalysen zu den dargestellten Speziationsdiagrammen sind in Abb. 7.7(b) gegeben.

7.3.4. Thermodynamik der Komplexierungsreaktion

Aus der Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierung lassen sich mit der SIT thermodynamische $\log \beta_1^0(T)$ -Werte berechnen. Hierfür werden die konditionalen Stabilitätskonstanten $\log \beta_1'(T)$ bei den jeweiligen Temperaturen auf $I_m = 0$ extrapoliert. Die für die Berechnung der konditionalen Stabilitätskonstanten $\log \beta_1'(T)$ benötigte freie Sulfatkonzentration $[SO_4^{2-}]_{eq.}$ wird analog Kap. 6.4.3 berechnet.

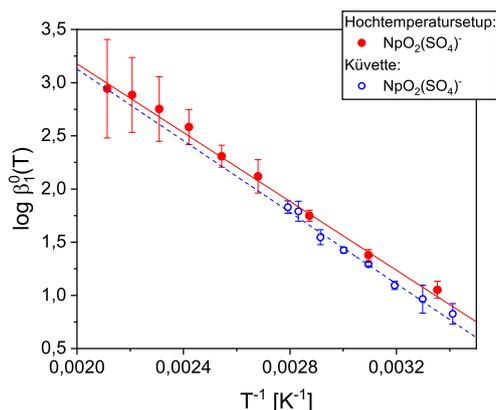


Abbildung 7.8.: Auftragung von $\log \beta_1^0(T)$ gegen T^{-1} und lineare Regression nach Gl. 4.1.13 für die Bildung von $NpO_2(SO_4)^-$ sowie Vergleich mit den Ergebnissen bis 85 °C. [208]

Mit Temperaturerhöhung nimmt $\log \beta_1^0(25\text{ °C}) = 1.05 \pm 0.08$ auf $\log \beta_1^0(200\text{ °C}) = 2.94 \pm 0.46$ zu. Dabei korreliert $\log \beta_1^0(T)$ linear mit T^{-1} und die Temperaturabhängigkeit kann mit der integrierten Van't Hoff-Gleichung (vgl. Gl. 4.1.13) beschrieben werden.

Ein Vergleich mit den in Kap. 6.4 bis 85 °C bestimmten $\log \beta_1^0(T)$ ist in Abb. 7.8 gegeben. Aus der Abbildung geht hervor, dass die Stabilitätskonstanten der beiden unterschiedlichen Datensätze in sehr guter Übereinstimmung sind und die Konstanten eine identische Temperaturabhängigkeit beschreiben. Die thermodynamischen Funktionen ($\log \beta_1^0(T)$, $\Delta_R H_{m,1}^0$, $\Delta_R S_{m,1}^0$, $\varepsilon(Na^+, NpO_2(SO_4)^-)$) sind für die Untersuchungen in den Quarzglasküvetten und der Hochtemperaturzelle in Tab. 7.3 zusammengefasst. Ein Vergleich der Daten zeigt, dass diese im Rahmen der Fehler identisch sind.

Tabelle 7.3.: Vergleich thermodynamischer Funktionen ($\log \beta_1^0(25 \text{ °C})$, $\Delta_R H_{m,1}^0$, $\Delta_R S_{m,1}^0$) für die Komplexierung von NpO_2^+ mit SO_4^{2-} bestimmt bis 85 °C und der Hochtemperaturzelle bis 200 °C. Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

	Quarzglasküvette	Hochtemperaturzelle	\emptyset
$\log \beta_1^0(25 \text{ °C})$	0.92 ± 0.13	1.05 ± 0.08	0.99 ± 0.15
$\Delta_R H_{m,1}^0$ [kJ mol $^{-1}$]	30.3 ± 2.8	31.0 ± 1.0	30.7 ± 3.0
$\Delta_R S_{m,1}^0$ [J mol $^{-1}$ K $^{-1}$]	119 ± 19	123 ± 9	121 ± 21
$\varepsilon(Na^+, NpO_2(SO_4)^-)$	0.02 ± 0.09	0.07 ± 0.11	0.05 ± 0.14

7.3.5. Ioneninteraktionskoeffizient des $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplexes

Aus der Ionenstärkeabhängigkeit kann mit der SIT-Regression die Summe der Ioneninteraktionskoeffizient $\Delta\varepsilon_{01}(T)$ für die Komplexierungsreaktion bis 200 °C bestimmt werden. In Abb. 7.9 sind die $\Delta\varepsilon_{01}(T)$ -Werte als Funktion der Temperatur dargestellt und mit den Ergebnissen aus Kap. 6.4.5 verglichen. Aus der Abbildung geht hervor, dass bis 85 °C die $\Delta\varepsilon_{01}(T)$ -Werte aus den beiden Untersuchungen in sehr guter Übereinstimmung sind und leicht mit der Temperatur zunehmen. Für Temperaturen über 100 °C erfolgt keine weitere Zunahme und die Werte streuen statistisch um einen arithmetischen Mittelwert. Dies bedeutet, dass im Rahmen des Fehlerintervalls der $\Delta\varepsilon_{01}(T)$ -Werte die Temperaturabhängigkeit bis 200 °C vernachlässigbar ist und somit ein gemitteltes temperaturunabhängiges $\Delta\varepsilon_{01} = -0.06 \pm 0.08$ verwendet werden kann.

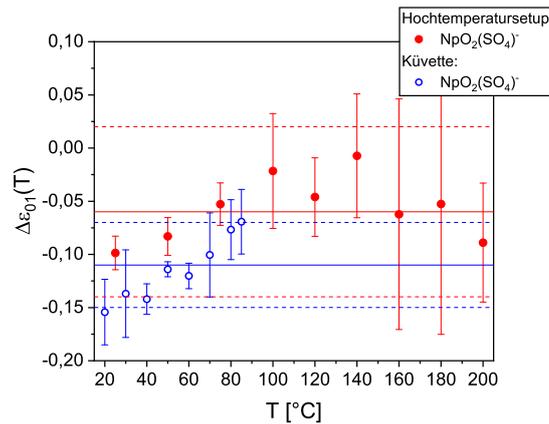


Abbildung 7.9.: $\Delta\varepsilon_{01}(T)$ -Werte für die Komplexbildungsreaktion $NpO_2^+ + \cdot SO_4^{2-} \rightleftharpoons NpO_2(SO_4)^-$ mit $NaClO_4$ als Hintergrundelektrolyt als Funktion der Temperatur sowie Vergleich mit den Ergebnissen bis 85 °C.

Mit den in der NEA-TDB gegebenen binären Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon(Na^+, SO_4^{2-}) = -0.12 \pm 0.06$ und $\varepsilon(NpO_2^+, ClO_4^-) = 0.25 \pm 0.05$ kann $\varepsilon_{HT}(Na^+, NpO_2(SO_4)^-)$ für den

Temperaturbereich bis 200 °C berechnet werden: [131]

$$\varepsilon_{HT}(Na^+, NpO_2(SO_4)^-) = 0.07 \pm 0.11$$

Dieser Wert ist mit dem Ergebnis aus den Untersuchungen bis 85 °C ($\varepsilon(Na^+, NpO_2(SO_4)^-) = 0.02 \pm 0.09$) in sehr guter Übereinstimmung.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Charakterisierung der NpO_2^+ -Komplexierung mit Sulfat in der Hochtemperaturzelle bis 200 °C und in Quarzglasküvetten bis 85 °C sind in hervorragender Übereinstimmung. Dies bestätigt die Anwendbarkeit des verwendeten experimentellen Aufbaus für Komplexierungsuntersuchungen von NpO_2^+ in wässriger Lösung bis 200 °C und der Bestimmung von thermodynamischen Daten in diesem Temperaturbereich.

Es konnte somit erfolgreich eine Methode zur absorptionsspektroskopischen Untersuchung der Speziation und Thermodynamik von Actinidionen in wässriger Lösung etabliert werden, mit der erstmals thermodynamische Daten für die Komplexierung von NpO_2^+ bis 200 °C zugänglich sind.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum Komplexierungsverhalten des NpO_2^+ -Ions mit verschiedenen organischen und anorganischen Komplexbildnern in wässrigen Systemen durchgeführt. Dabei handelt es sich um grundlegende Studien, die zu einem besseren Verständnis der Komplexierungseigenschaften von Actiniden beitragen sollen. Hierbei werden thermodynamische Daten von möglichen geochemischen Prozessen (Sorption, Migration, Komplexierung in wässriger Lösung) ermittelt, die das Migrationsverhalten in natürlichen aquatischen Systemen beeinflussen können.

Die An(V) zeichnen sich durch ein geringes Sorptionsvermögen und eine hohe Löslichkeit aus. Hierbei stellt das NpO_2^+ -Ion unter den An(V) die in wässriger Lösung thermodynamisch stabilste Spezies dar und dient daher nach dem *Prinzip der Oxidationsstufenanalogie* als Analogon für die An(V). Andererseits ist das NpO_2^+ -Ions spektroskopisch zugänglich und der Einfluss von erhöhten Temperaturen und Ionenstärken auf das Komplexierungsverhalten kann grundlegend untersucht werden.

Die Auswahl der untersuchten Ligandensysteme orientierte sich an den Wirtsgesteinen, die für ein nukleares Endlager in Betracht gezogen werden. In Deutschland stehen hierfür Ton, Salzgestein und kristalline Formationen (Granit) in der Diskussion. Als relevante Komplexbildner wurden daher in der vorliegenden Arbeit die anorganischen Anionen F^- , Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} als Bestandteile natürlicher Grundwässer untersucht. F^- und Cl^- sind zudem integrale Bestandteile von Steinsalzformationen. Bei einem Wassereintrich im Salzgestein können hoch saline Lösungen entstehen und trotz der schwachen Komplexierungsstärken dieser Anionen das (geo)chemische Verhalten der Actiniden merklich beeinflussen.

Organische Liganden spielen nur eine untergeordnete Rolle im Hinblick auf das Migrationsverhalten von Actiniden, sind jedoch in den Porenwässern von Tongesteinen vorhanden und somit ebenfalls natürlich vorkommende Komplexbildner. Hierzu zählen die kleinen organischen Moleküle Formiat ($Form^-$), Acetat (Ac^-) und Lactat (Lac^-). Die untersuchten Dicarboxylate Oxalat (Ox^{2-}), Malonat (Mal^{2-}) und Succinat ($Succ^{2-}$) sowie die α -Hydroxycarboxylate Malat (Maa^{2-}) und Tartrat ($Tart^{2-}$) dienen hingegen als Modellsysteme für makromolekulare organische Substanzen wie beispielsweise Huminstoffe im Fernfeld eines nuklearen Endlagers oder polycarboxylatbasierte Zementadditive (*Superplasticizer*) in der technischen Barriere und deren Zersetzungsprodukte. Weiterhin wurden diese Systeme auf Grund ihrer hervorragenden Komplexierungseigenschaften zur Optimierung der absorptionsspektroskopischen Untersuchungen zur NpO_2^+ -Komplexierung bei erhöhten

Temperaturen herangezogen. Hierbei zeigte sich, dass durch Änderungen der experimentellen Bedingungen (Ionenstärke, Temperatur, Ligandenkonzentration) unterschiedliche Effekte in den Absorptionsspektren zu beobachten sind, welche es galt aufzuklären um zuverlässige thermodynamische Daten bestimmen zu können. Diese Systeme lieferten somit grundlegende Informationen zur Komplexierung, Struktur und optischen Spektroskopie des NpO_2^+ -Ions.

Die thermodynamischen Untersuchungen der Komplexierungsreaktionen von NpO_2^+ erfolgte für alle Systeme mittels Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie als Funktion der Ligandenkonzentration $[L]_{total}$, Ionenstärke I_m und Temperatur T . Hieraus ließen sich die Komplexstöchiometrien, Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(T)$ sowie die zugehörigen Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_{m,i}^0$, -entropien $\Delta_R S_{m,i}^0$ und binären Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$ der jeweiligen Komplexe bestimmen. Die strukturelle Charakterisierung der gebildeten Komplexspezies erfolgte mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS), ATR-FT-Infrarotspektroskopie und quantenchemischen Berechnungen.

Die Vis/NIR-Spektren des NpO_2^+ -Ions zeigten in allen Systemen mit steigender Ligandenkonzentration eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande bei 980 nm, die die Bildung von NpO_2^+ -Komplexspezies anzeigte. Aus der Entfaltung der Einzelkomponentenspektren für die NpO_2^+ -Komplexe mit den organischen Liganden ging hervor, dass bei den Komplexen mit den Monocarboxylaten $Form^-$ und Ac^- sowie bei den Succinatkomplexen für jeden koordinierenden Liganden eine relative bathochrome Verschiebung von 4.7 ± 0.5 nm zum Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions erfolgte. Bei den α -Hydroxycarboxylaten Lac^- , Maa^{2-} und $Tart^{2-}$ betrug diese Verschiebung 4.5 ± 0.2 nm, bei den Dicarboxylaten Ox^{2-} und Mal^{2-} lag sie bei 7.7 ± 0.4 nm. Dies deutete auf ähnliche Koordinationsmoden für $Form^-$, Ac^- und $Succ^-$ hin und auf einen anderen Koordinationsmodus für Ox^{2-} und Mal^{2-} sowie höhere Stabilitätskonstanten.

Anhand von Steigungsanalysen konnte für alle Systeme im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C die Bildung von 1:1- und 1:2-Komplexen nachgewiesen werden. Der Einfluss der Temperatur auf das thermodynamische Gleichgewicht der Komplexierungsreaktionen spiegelte sich in den Speziesverteilungen der einzelnen Systeme wieder. Für fast alle Liganden wurde mit steigender Temperatur eine sukzessive Verschiebung des Komplexierungsgleichgewichts zu den komplexierten NpO_2^+ -Spezies beobachtet. Ausnahmen bildeten hierbei die $NpO_2(Ox)_n^{1-2n-}$ - und $NpO_2(Lac)_n^{1-n-}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) sowie der $NpO_2(Form)$ -Komplex, bei welchen das chemische Gleichgewicht zum NpO_2^+ -Aquoion verschoben wurde. Die Temperaturabhängigkeit der mit Hilfe der SIT berechneten thermodynamischen Stabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(T)$ ließ sich mit der integrierten Van 't Hoff-Gleichung beschreiben und daraus die Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_{m,i}^0$ und -entropien $\Delta_R S_{m,i}^0$ der Komplexierungsreaktionen berechnen. Die entsprechenden $\log \beta_i^0(25 \text{ °C})$ -Werte und thermodynamischen Funktionen ($\Delta_R H_{m,i}^0$, $\Delta_R S_{m,i}^0$) sind in Tab. 8.1 zusammengefasst. Der Vergleich von $\log \beta_i^0(25 \text{ °C})$ für die NpO_2^+ -Komplexe mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ verdeutlicht dabei sehr anschaulich den sterischen Einfluss des C-Rückgrats dieser Liganden auf die Komplexstabilität, die in der

Reihenfolge Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ abnimmt. Die OH-Gruppen in Malat und Tartrat wirken sich hingegen nur gering auf die Komplexstabilität und Thermodynamik der Reaktionen aus; die Daten sind vergleichbar mit den Ergebnissen für die Succinatkomplexe.

Untersuchungen zur Strukturaufklärung der Dicarboxylatkomplexe und der Lactatkomplexe wurden mittels EXAFS- und ATR-FT-IR-Spektroskopie sowie quantenchemischen Berechnungen durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass für die Komplexe des Ox^{2-} und Mal^{2-} die Liganden chelatisierend (*Side-On*) über beide COO^- -Gruppen an das NpO_2^+ koordinieren, $Succ^-$ hingegen lediglich über eine COO^- -Gruppe (*End-On*) bindet. Die Ausbildung von Chelatkomplexen mit einem 7-Ring in der äquatorialen Ebene des NpO_2^+ -Ions mit $Succ^{2-}$ ist somit nicht möglich. Im Falle der Lactatkomplexe wurde eine Abhängigkeit des Koordinationsmodus vom pH_c -Wert beobachtet. Die Ergebnisse deuteten darauf hin, dass sich mit steigendem pH_c -Wert der Koordinationsmodus des Lactats von *End-On* auf *Side-On* ändert. Diese Studien liefern somit wesentliche Ergebnisse zu den Komplexeigenschaften des NpO_2^+ -Ions und der Struktur der gebildeten Komplexe.

Des Weiteren ging aus den absorptionspektroskopischen Untersuchungen der NpO_2^+ -Komplexierung mit den Carboxylaten hervor, dass sich mit steigender Ionenstärke und steigender Temperatur das Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions und die Einzelkomponentenspektren der gebildeten Komplexspezies hypsochrom verschieben. Eine Quantifizierung dieser Effekte war für eine Evaluierung der spektroskopischen Ergebnisse und für die Bestimmung von thermodynamischen Daten überaus wichtig. Daher wurde der Einfluss von Temperatur und Ionenstärke auf die Lage der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Ions eingehend anhand der Nitritkomplexierung bei Verwendung von unterschiedlichen nicht koordinierenden Hintergrundelektrolyten ($NaClO_4$, $LiClO_4$, $NaBF_4$) untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass unabhängig von der Art des Elektrolyten das Spektrum des NpO_2^+ -Aquoions mit steigender Ionenstärke um ca. -0.20 ± 0.02 (nm (kg·H₂O)) mol⁻¹ und mit steigender Temperatur um ca. -0.025 ± 0.010 nm K⁻¹ hypsochrom verschoben wird. Für die Einzelkomponentenspektren der NpO_2^+ -Komplexe mit schwach koordinierenden Liganden wurde eine identische Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeit beobachtet. Im Falle der stärker komplexierenden Carboxylatliganden nahm der Einfluss der Temperatur und der Ionenstärke auf die Lage der Einzelkomponentenspektren mit zunehmender Komplexstabilität und Anzahl koordinierender Liganden ab. Da diese hypsochrome Verschiebung der durch die Bildung von höher koordinierten Komplexspezies hervorgerufenen bathochromen Verschiebung gegensätzlich ist, war die Quantifizierung dieses Effekts eine wesentliche Voraussetzung für die Evaluierung der spektroskopischen Ergebnisse und die Bestimmung zuverlässiger thermodynamischer Daten.

Das Komplexierungsverhalten von NpO_2^+ mit verschiedenen anorganischen Liganden wurde ebenfalls mittels Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie untersucht. Auch für diese Systeme wurde eine konstante bathochrome Verschiebung der Einzelkomponentenspektren mit der Anzahl an koordinierenden Liganden beobachtet. Für F^- betrug diese 3.9 ± 0.3 nm, für Cl^- 3.3 ± 0.4 nm, für NO_3^- 2.1 ± 0.3 nm und für SO_4^{2-} 4.0 ± 0.4 nm pro Ligandmolekül

und war unabhängig von der Temperatur und Ionenstärke. Anhand von Steigungsanalysen konnte nachgewiesen werden, dass sich unter den experimentellen Bedingungen für F^- und Cl^- 1:1- und 1:2-Komplexe bilden. Für NO_3^- und SO_4^{2-} wurde nur die Bildung der 1:1-Komplexe beobachtet. Die Komplexierung von NpO_2^+ mit den untersuchten anorganischen Anionen verlief dabei stets endotherm. Die zugehörigen $\log \beta_i^0(25\text{ °C})$ -Werte und thermodynamischen Funktionen ($\Delta_R H_{m,i}^0$, $\Delta_R S_{m,i}^0$) sind ebenfalls in Tab. 8.1 gegeben.

Ein weiteres Thema, das in dieser Dissertation behandelt wurde, war die spektroskopische Charakterisierung der NpO_2^+ -Komplexierung in einem Temperaturbereich bis 200 °C. Hierzu wurde eine am Institut für Nukleare Entsorgung des KIT entwickelte Hochtemperaturzelle für absorptionsspektroskopische Studien optimiert und verwendet. Anhand der Untersuchungen der Komplexierung von NpO_2^+ mit SO_4^{2-} in diesem Temperaturbereich und einem Vergleich mit den Ergebnissen bis 85 °C konnte die Anwendbarkeit der Hochtemperaturzelle für absorptionsspektroskopische Studien an NpO_2^+ bis 200 °C erfolgreich gezeigt werden. Aus den Untersuchungen bis 200 °C ging hervor, dass sich auch in diesem Temperaturbereich lediglich der $NpO_2(SO_4)^-$ -Komplex bildet. Die bestimmten $\log \beta_i^0(T)$ -Werte sind dabei mit den Ergebnissen bis 85 °C identisch und zeigten die gleiche Temperaturabhängigkeit. Das verwendete Setup für die Hochtemperaturuntersuchungen eignet sich somit hervorragend für weitere Studien zur Komplexierung von NpO_2^+ mit anorganischen Liganden bis 200 °C.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten umfassende Ergebnisse zum Komplexierungsverhalten von pentavalenten Actiniden in wässriger Lösung mit verschiedenen organischen und anorganischen Liganden als Funktion der Temperatur und Ionenstärke erhalten werden. Hierzu wurde der absorptionsspektroskopische Aufbau und die Evaluierung der experimentellen Daten mit Hilfe der untersuchten organischen Ligandensysteme optimiert und Einflüsse der chemischen Bedingungen auf die Absorption des NpO_2^+ -Ions eingehen untersucht und quantifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass durch Erhöhung der Temperatur Reaktionen für die chemische Speziation an Bedeutung gewinnen können, welche bei Raumtemperatur vernachlässigbar sind (z.B.: Komplexierung mit Cl^- oder NO_3^-). Durch die Strukturaufklärungen konnten zudem wesentliche Informationen zur Koordination der An(V) auf molekularer Ebene erhalten und Einflüsse funktioneller Gruppen der Liganden oder sterischer Hinderung auf die Komplexstabilität nachgewiesen werden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind von grundlegender Bedeutung und liefern einen detaillierten Einblick in das Komplexierungsverhalten von An(V). Die im Rahmen des *ThermAc*-Projekts, gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF (Fördernummer: 02NUK039C), erzielten Ergebnisse und thermodynamischen Daten zur Komplexierung von NpO_2^+ mit natürlichen anorganischen Liganden dienen weiterhin als Referenzwerte für Abschätzungsalgorithmen, mit deren Hilfe thermodynamische Daten für eine Vielzahl von Reaktionen zukünftig bestimmt werden sollen. Weiterhin sollen diese Daten in thermodynamische Datenbanken eingepflegt werden und somit die thermodynamische Datenbasis zur aquatischen Chemie der Actiniden erweitern.

Tabelle 8.1.: Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(25^\circ\text{C})$ sowie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_{n,i}^0$ und -entropie $\Delta_R S_{m,i}^0$ für die Komplexbildung von NpO_2^+ mit den hier untersuchten organischen und anorganischen Komplexbildnern. [129, 193, 208] Konfidenzintervall: $1 - \alpha = 0.95$.

Ligand	$NpO_2^+ + L^m \rightleftharpoons NpO_2(L)^{1-m}$		$NpO_2^+ + 2 \cdot L^m \rightleftharpoons NpO_2(L)_2^{1-2m}$	
	$\log \beta_1^0(25^\circ\text{C})$	$\Delta_R H_{m,1}^0$ [kJ mol $^{-1}$]	$\log \beta_2^0(25^\circ\text{C})$	$\Delta_R H_{m,2}^0$ [kJ mol $^{-1}$]
Formiat	0.67 ± 0.16	-2.8 ± 0.9	0.17 ± 0.31	6.7 ± 4.1
Acetat	1.32 ± 0.27	14.8 ± 1.6	1.35 ± 0.28	19.0 ± 2.1
Oxalat	4.53 ± 0.12	-1.3 ± 0.7	6.22 ± 0.24	-8.7 ± 1.4
Malonat	3.36 ± 0.11	8.3 ± 0.7	3.95 ± 0.19	13.5 ± 1.1
Succinat	2.05 ± 0.45	13.2 ± 2.7	0.75 ± 1.22	47.0 ± 7.4
Lactat	1.91 ± 0.17	-4.5 ± 0.5	2.09 ± 0.13	-6.0 ± 0.4
Malat	2.45 ± 0.14	6.3 ± 0.4	2.25 ± 0.30	8.8 ± 0.9
Tartrat	1.99 ± 0.07	1.9 ± 0.2	2.20 ± 0.16	4.4 ± 0.5
Fluorid	1.26 ± 0.15	7.3 ± 3.6	1.79 ± 0.20	17.2 ± 6.0
Chlorid	-0.67 ± 0.21	6.8 ± 1.9	n.v.	n.v.
Nitrat	-0.92 ± 0.23	9.1 ± 2.		
Sulfat	0.99 ± 0.15	30.7 ± 3.0		

n.v. - nicht verfügbar

Literaturverzeichnis

- [1] *Atomgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 15. Juli 1985 (BGBl. I S. 1565), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 10. Juli 2018 (BGBl. I S. 1122, 1124) geändert worden ist*, Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, **2018**.
- [2] K.-J. Röhlig, H. Geckeis, K. Mengel, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46*, 140–149.
- [3] A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, T. Fanghänel, *Forschungszentrum Karlsruhe, FZK-Nachrichten* **2004**, *36*, 97–102.
- [4] K. Gompper, *Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide*, resreport, Forschungszentrum Karlsruhe, **2000**.
- [5] *Standortauswahlgesetz vom 5. Mai 2017 (BGBl. I S. 1074), das zuletzt durch Artikel 2 Absatz 16 des Gesetzes vom 20. Juli 2017 (BGBl. I S. 2808) geändert worden ist*, Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, **2017**.
- [6] *Disposal of Radioactive Waste*, of *IAEA Safety Standards Series*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2011**.
- [7] *Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste*, of *IAEA Safety Standards Series*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2011**.
- [8] *Projekt Opalinuston – Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse, Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle*, Report, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle NAGRA, **2002**.
- [9] R. Gens, P. Lalieux, P. D. Preter, A. Dierckx, J. Bel, J.-P. Boyazis, W. Cool, *MRS Proceedings* **2011**, *807*, 917–924.
- [10] *Safety of Geological Disposal of High-level and Long-lived Radioactive Waste in France*, Report, Nuclear Energy Agency Organisation for Economic Co-operation and Development NEA-OECD, **2006**.
- [11] P. Hoth, H. Wirth, K. Reinhold, V. Bräuer, P. Krull, H. Feldrappe, *BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover/Germany* **2007**.
- [12] K. L. hoch radioaktiver Abfallstoffe, *Abschlussbericht*, Tech. Rep., Deutscher Bundestag, **2016**.
- [13] K. Mengel, K.-J. Röhlig, H. Geckeis, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46*, 208–217.
- [14] H. Geckeis, K.-J. Röhlig, K. Mengel, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46*, 282–293.
- [15] R. Klenze, T. Fanghänel, *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, *53*, 1004–1009.
- [16] T. Brassler, J. Droste, I. Müller-Lyda, J. Neles, M. Sailer, G. Schmidt, M. Steinhoff, *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland (GRS 247)*, Report, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, **2008**.
- [17] E. Gaucher, C. Robelin, J. Matray, G. Negrel, Y. Gros, J. Heitz, A. Vinsot, H. Rebour, A. Cassagnabere, A. Bouchet, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **2004**, *29*, 55–77.
- [18] T. R. Allen, R. E. Stoller, S. Yamanaka, *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, **2012**.
- [19] A. Courdouan, I. Christl, S. Meylan, P. Wersin, R. Kretzschmar, *Applied Geochemistry* **2007**, *22*, 1537–1548.
- [20] A. Courdouan, I. Christl, S. Meylan, P. Wersin, R. Kretzschmar, *Applied Geochemistry* **2007**, *22*, 2926–2939.
- [21] M. Hakonen, H. Ervanne, *The influence of organic cement additives on radionuclide mobility A literature survey*, Report, Laboratory of Radiochemistry, Department of Chemistry, University of Helsinki, **2006**.
- [22] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, *Cement and Concrete Research* **2011**, *41*, 1058–1066.
- [23] *Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, Vol. 2.3.3*, International Union of Pure and Applied Chemistry, **2014**.
- [24] A. Skerencak, P. J. Panak, W. Hauser, V. Neck, R. Klenze, P. Lindqvist-Reis, T. Fanghanel, *Radiochimica Acta* **2009**, *97*, 385–393.
- [25] A. Skerencak-Frech, D. R. Fröhlich, J. Rothe, K. Dardenne, P. J. Panak, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 1062–9.

- [26] A. Skerencak, Dissertation, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, **2010**.
- [27] P. Lindqvist-Reis, R. Klenze, G. Schubert, T. Fanghänel, *Journal of Physical Chemistry* **2005**, *109*, 3077–3083.
- [28] K. H. Lieser, *Nuclear and Radiochemistry*, Wiley-VCH, **2001**.
- [29] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **1995**.
- [30] J. I. Kim, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1993**, *294*, 3–21.
- [31] J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, *The Chemistry of the Actinide Elements, Vol. 2*, Chapman and Hall, New York, **1986**.
- [32] G. T. Seaborg, *Radiochimica Acta* **1993**, *61*.
- [33] N. M. Edelstein, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *223*, 197–203.
- [34] G. R. Choppin, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *223*, 174–179.
- [35] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.
- [36] G. R. Choppin, *Radiochimica Acta* **1983**, *32*.
- [37] W. Wadt, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6053–6057.
- [38] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [39] R. G. Pearson, *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *240*, 93–98.
- [40] G. R. Choppin, *Radiochimica Acta* **1999**, *85*, 89–95.
- [41] R. J. Silva, H. Nitsche, *Radiochimica Acta* **1995**, *70/71*, 377–396.
- [42] G. R. Choppin, *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, *249*, 9–13.
- [43] C. Baes Jr, R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations. A Wiley-Interscience Publication*, John Wiley & Sons, New York, NY, New York, London, Sydney, Toronto, **1976**.
- [44] S. Skanthakumar, M. R. Antonio, R. E. Wilson, L. Soderholm, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 3485–91.
- [45] P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, T. Reich, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 4676–4683.
- [46] J. M. Combes, C. J. Chisholm-Brause, G. E. Brown, G. A. Parks, S. D. Conradson, P. G. Eller, I. R. Triay, D. E. Hobart, A. Miejer, *Environmental Science & Technology* **1992**, *26*, 376–382.
- [47] Z. Cao, K. Balasubramanian, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*.
- [48] U. Wahlgren, H. Moll, I. Grenthe, B. Schimmelpfennig, L. Maron, V. Vallet, O. Gropen, *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 8257–8264.
- [49] J. P. Kaszuba, W. H. Runde, *Environmental Science and Technology* **1999**, *33*, 4427–4433.
- [50] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, Vol. 307*, National Association of Corrosion Engineers, **1974**.
- [51] B. Allard, H. Kipatsi, J. O. Liljenzin, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1980**, *42*, 1015–1027.
- [52] P. G. Hagan, J. M. Cleveland, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1966**, *28*, 2905–2909.
- [53] T. Fanghänel, V. Neck, *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*, 1895–1907.
- [54] V. Neck, J. I. Kim, *Radiochimica Acta* **2000**, *88*.
- [55] W. Runde, M. P. Neu, D. L. Clark, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996**, *60*, 2065–2073.
- [56] V. Neck, T. Fanghänel, J. Kim, *Report FZKA 6110*, Report, Forschungszentrum Karlsruhe, **1998**.
- [57] W. Runde, J. Kim, *Report RCM 01094*, Report, Technische Universität München, **1994**.
- [58] R. Lemire, U. Berner, C. Musikas, D. Palmer, P. Taylor, O. Tochiyama, *Chemical thermodynamics of iron*, Elsevier B.V., **2013**.
- [59] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**.
- [60] J. N. Brönsted, *Journal of the American Chemical Society* **1922**, *44*, 938–948.
- [61] J. N. Brönsted, *Journal of the American Chemical Society* **1922**, *44*, 877–898.
- [62] G. Scatchard, *Chemical Reviews* **1936**, *19*, 309–327.
- [63] E. A. Guggenheim, J. C. Turgeon, *Transactions of the Faraday Society* **1955**, *51*, 747.
- [64] E. A. Guggenheim, *Applications of statistical mechanics*, Clarendon Press, Oxford, **1966**.

- [65] I. Puigdomènech, J. A. Rard, A. V. Plyasunov, I. Grenthe, L. Seine-st Germain, B. Des Îles, *Modelling in Aquatic Chemistry*, OECD, Nuclear Energy Agency, **1999**, journal article Temperature corrections to thermodynamic data and enthalpy calculations.
- [66] C. Gerthsen, D. Meschede, H. Vogel, *Physik. 23 Auflage 23rd ed.*, Berlin: Springer, **2006**.
- [67] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie - Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**.
- [68] G. R. Choppin, D. R. Peterman, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *174*, 283–299.
- [69] H. N. Russell, F. A. Saunders, *The Astrophysical Journal* **1925**, *61*, 38.
- [70] E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [71] J.-C. G. Bünzil, G. R. Choppin, *Lanthanides probes in life, chemical and earth science. Theory and practice*, Elsevier Science Ltd., **1989**.
- [72] S. Hüfner, *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, Academic Press, New York, San Francisco, London, **1978**.
- [73] S. Matsika, R. M. Pitzer, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 4064–4068.
- [74] N. M. Edelstein, *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, 11146–53.
- [75] R. G. Denning, J. O. W. Norris, D. Brown, *Molecular Physics* **1982**, *46*, 287–323.
- [76] J. C. Eisenstein, M. H. L. Pryce, *Journal of Research* **1966**, *70A*, 165–173.
- [77] D. M. Gruen, *The Journal of Chemical Physics* **1952**, *20*, 1818–1819.
- [78] M. W. Cooper, M. J. Rushton, R. W. Grimes, *J Phys Condens Matter* **2014**, *26*, 105401.
- [79] M. Takano, M. Akabori, Y. Arai, K. Minato, *Journal of Nuclear Materials* **2009**, *389*, 89–92.
- [80] H. Serizawa, Y. Arai, M. Takano, Y. Suzuki, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *282*, 17–22.
- [81] M. J. Fay, A. Proctor, D. P. Hoffmann, D. M. Hercules, *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 1225A–1243A.
- [82] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, D. E. Ramaker, *Topics in Catalysis* **2000**, *10*, 143–155.
- [83] S. Mobilio, F. Boscherini, C. Meneghini, *Synchrotron Radiation*, Springer, **2016**.
- [84] M. Newville, *Fundamentals of XAFS*, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, **2004**.
- [85] P. A. Lee, J. B. Pendry, *Physical Review B* **1975**, *11*, 2795–2811.
- [86] G. G. Li, F. Bridges, C. H. Booth, *Physical Review B* **1995**, *52*, 6332–6348.
- [87] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Reviews of Modern Physics* **1981**, *53*, 769–806.
- [88] T. Reich, G. Bernhard, G. Geipel, H. Funke, C. Hennig, A. Roßberg, W. Matz, N. Schell, H. Nitsche, *Radiochimica Acta* **2000**, *88*.
- [89] J. Rothe, S. Butorin, K. Dardenne, M. A. Denecke, B. Kienzler, M. Loble, V. Metz, A. Seibert, M. Stepert, T. Vitova, C. Walther, H. Geckeis, *Rev Sci Instrum* **2012**, *83*, 043105.
- [90] M. Denecke, J. Rothe, K. Dardenne, H. Blank, J. Hormes, *Physica Scripta* **2005**.
- [91] J. Rothe, M. A. Denecke, K. Dardenne, T. Fanghänel, *Radiochimica Acta* **2006**, *94*.
- [92] W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Prokert, T. Reich, J. Claußner, W. Oehme, R. Schlenk, S. Dienel, H. Funke, F. Eichhorn, M. Betzl, D. Pröhl, U. Strauch, G. Hüttig, H. Krug, W. Neumann, V. Brendler, P. Reichel, M. A. Denecke, H. Nitsche, *Journal of Synchrotron Radiation* **1999**, *6*, 1076–1085.
- [93] G. N. George, I. J. Pickering, *EXAFSPAK - A suite of computer programs for analysis of X-ray absorption spectra.*, Tech. Rep., Stanford/USA, **2000**.
- [94] M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, *8*, 322–324.
- [95] B. Ravel, M. Newville, *J Synchrotron Radiat* **2005**, *12*, 537–41.
- [96] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Physical Review B* **1998**, *58*, 7565–7576.
- [97] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Reviews of Modern Physics* **2000**, *72*, 621–654.
- [98] J. J. Rehr, J. J. Kas, M. P. Prange, A. P. Sorini, Y. Takimoto, F. Vila, *Comptes Rendus Physique* **2009**, *10*, 548–559.
- [99] Z. V. Akhmerkina, L. B. Serezhkina, V. N. Serezhkin, Y. N. Mikhajlov, Y. E. Gorbunova, *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii* **2004**, *49*, 1692–1695.

- [100] R. M. Rojas, A. Del Pra, G. Bombieri, F. Benetollo, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1979**, *41*, 541–545.
- [101] A. S. Lermontov, E. K. Lermontova, Y.-Y. Wang, *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 3751–3755.
- [102] G. Bombieri, F. Benetollo, A. Del Pra, R. Rojas, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1979**, *41*, 201–203.
- [103] K. Müller, Dissertation, Technische Universität Dresden, **2010**.
- [104] L. H. Jones, R. A. Penneman, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 542–544.
- [105] P. K. Glasoe, F. A. Long, *The Journal of Physical Chemistry* **1960**, *64*, 188–190.
- [106] D. Horrocks, *Applications of liquid scintillation counting*, Academic Press, **1974**.
- [107] K. M. Bisgård, P. Dahl, P. Hornshøj, A. B. Knutsen, *Nuclear Physics* **1963**, *41*, 21–31.
- [108] O. P. Hok, P. Kramer, *Physica* **1955**, *21*, 676–684.
- [109] G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius, W. Seelmann-Eggebert, *Karlsruher Nuklidkarte*, Report, **1995**.
- [110] F. Weigend, A. Kohn, C. Hättig, A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829–5829.
- [111] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571–2571.
- [112] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [113] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785–789.
- [114] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.
- [115] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1372.
- [116] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297–305.
- [117] C. Hättig, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 59–59.
- [118] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 143–152.
- [119] F. Weigend, M. Häser, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **1997**, *97*, 331–340.
- [120] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 7535.
- [121] A. Klamt, G. Schüürmann, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1993**, 799.
- [122] A. Klamt, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 2224–2235.
- [123] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger, J. C. W. Lohrenz, *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 5074–5085.
- [124] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Computational Molecular Science* **2014**, *4*, 91–100.
- [125] H. A. Friedman, L. M. Toth, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1980**, *42*, 1347–1349.
- [126] V. Neck, T. Fanghänel, G. Rudolph, J. I. Kim, *Radiochimica Acta* **1995**, *69*, 39–47.
- [127] Z. Zhang, Y. Yang, G. Liu, S. Luo, L. Rao, *RSC Advances* **2015**, *5*, 75483–75490.
- [128] Y. Yang, Z. Zhang, G. Liu, S. Luo, L. Rao, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *80*, 73–78.
- [129] M. M. Maiwald, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, *New Journal of Chemistry* **2018**, *42*, 7796–7802.
- [130] A. Martell, R. Smith, R. Motekaitis, *NIST standard reference database 46 version 8.0: NIST critically selected stability constants of metal complexes*, U.S. Department of Commerce Technology Administration National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD, **2004**.
- [131] R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D. A. Palmer, *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, Elsevier B.V., **2003**.
- [132] L. Rao, G. Tian, T. G. Srinivasan, P. Zanonato, P. Di Bernardo, *Journal of Solution Chemistry* **2010**, *39*, 1888–1897.
- [133] A. N. Vasiliev, N. L. Banik, R. Marsac, D. R. Froehlich, J. Rothe, S. N. Kalmykov, C. M. Marquardt, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 3837–44.
- [134] R. C. Moore, M. Borkowski, M. G. Bronikowski, J. Chen, O. S. Pokrovsky, Y. Xia, G. R. Choppin, *Journal of Solution Chemistry* **1999**, *28*, 521–531.
- [135] C. F. Novak, M. Borkowski, G. R. Choppin, *Radiochimica Acta* **1996**, *74*, 111–116.
- [136] O. S. Pokrovsky, G. R. Choppin, *Radiochimica Acta* **1997**, *79*, 167–171.

- [137] J. L. Bell, D. J. Wesolowski, D. A. Palmer, *Journal of Solution Chemistry* **1993**, *22*, 125–136.
- [138] S. Capone, A. de Robertis, C. de Stefano, S. Sammartano, R. Scarcella, C. Rigano, *Thermochimica Acta* **1985**, *86*, 273–280.
- [139] A. L. Bacarella, E. Grunwald, H. P. Marshall, E. L. Purlee, *The Journal of Organic Chemistry* **1955**, *20*, 747–762.
- [140] D. R. Fröhlich, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 3958–65.
- [141] A. Skerencak-Frech, M. Maiwald, M. Trumm, D. R. Fröhlich, P. J. Panak, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 1860–8.
- [142] A. Skerencak-Frech, M. Trumm, D. R. Fröhlich, P. J. Panak, *Inorg Chem* **2017**, *56*, 10172–10180.
- [143] A. Skerencak, S. Höhne, S. Hofmann, C. M. Marquardt, P. J. Panak, *Journal of Solution Chemistry* **2013**, *42*, 1–17.
- [144] D. R. Fröhlich, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, *Applied Geochemistry* **2015**, *61*, 312–317.
- [145] D. R. Fröhlich, M. Trumm, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 4504–11.
- [146] P. G. Daniele, C. Rigano, S. Sammartano, *Thermochimica Acta* **1983**, *62*, 101–112.
- [147] R. M. Kettler, D. A. Palmer, D. J. Wesolowski, *Journal of Solution Chemistry* **1991**, *20*, 905–927.
- [148] R. M. Kettler, D. J. Wesolowski, D. A. Palmer, *Journal of Solution Chemistry* **1992**, *21*, 883–900.
- [149] R. M. Kettler, D. A. Palmer, D. J. Wesolowski, *Journal of Solution Chemistry* **1995**, *24*, 65–87.
- [150] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *184*, 311–318.
- [151] S. K. Patil, V. V. Ramakrishna, M. V. Ramaniah, *Coordination Chemistry Reviews* **1978**, *25*, 133–171.
- [152] G. Tian, L. Rao, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 448–452.
- [153] W. Hummel, G. Anderegg, L. Rao, I. Puigdomenech, O. Tochiyama, *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands*, Elsevier B.V., **2005**.
- [154] Y. Inoue, O. Tochiyama, T. Takahashi, *Radiochimica Acta* **1982**, *31*.
- [155] E. Stout, M. S. Caceci, F. Nectoux, M. Pages, G. R. Choppin, *Radiochimica Acta* **1989**, *46*.
- [156] M. P. Jensen, K. L. Nash, *Radiochimica Acta* **2001**, *89*.
- [157] Y. Inoue, O. Tochiyama, *Polyhedron* **1983**, *2*, 627–630.
- [158] O. Tochiyama, Y. Inoue, S. Narita, *Process Metall.* **1992**, *7A*, 669–74.
- [159] K. Takao, S. Takao, A. C. Scheinost, G. Bernhard, C. Hennig, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 8803–10.
- [160] D. L. Clark, S. D. Conradson, S. A. Ekberg, N. J. Hess, M. P. Neu, P. D. Palmer, W. Runde, C. D. Tait, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 2089–2090.
- [161] S. Sachs, K. Schmeide, T. Reich, V. Brendler, K. H. Heise, G. Bernhard, *Radiochimica Acta* **2005**, *93*.
- [162] M. A. Denecke, K. Dardenne, C. M. Marquardt, *Talanta* **2005**, *65*, 1008–14.
- [163] L. L. Shevchenko, *Russian Chemical Reviews* **1963**, *32*, 201–207.
- [164] G. Cassanas, M. Morssli, E. Fabrègue, L. Bardet, *Journal of Raman Spectroscopy* **1991**, *22*, 409–413.
- [165] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie 7th ed.*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [166] C. Reichardt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1965**, *4*, 29–40.
- [167] C. Reichardt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1979**, *18*, 98–110.
- [168] C. Reichardt, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1994**, *94*, 2319–58.
- [169] C. Reichardt, G. Schäfer, *Liebigs Annalen* **1995**, *1995*, 1579–1582.
- [170] C. Reichardt, *Green Chemistry* **2005**, *7*, 339.
- [171] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**.
- [172] A. R. Katritzky, D. C. Fara, H. Yang, K. Tamm, T. Tamm, M. Karelson, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 175–98.
- [173] V. G. Machado, R. I. Stock, C. Reichardt, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 10429–75.
- [174] V. G. Machado, C. Machado, *Journal of Chemical Education* **2001**, *78*.

- [175] K. Dimroth, C. Reichardt, A. Schweig, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1963**, 669, 95–105.
- [176] M. Homocianu, *Journal of Advanced Research in Physics* **2011**, 2.
- [177] A. Airinei, M. Homocianu, D. O. Dorohoi, *Journal of Molecular Liquids* **2010**, 157, 13–17.
- [178] J. J. Aaron, M. Maafi, C. Párkányi, C. Boniface, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995**, 51, 603–615.
- [179] M. M. Karelson, M. C. Zerner, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 6949–6957.
- [180] E. G. McRae, *The Journal of Physical Chemistry* **1957**, 61, 562–572.
- [181] L. Onsager, *Journal of the American Chemical Society* **1936**, 58, 1486–1493.
- [182] J. H. Hannay, *European Journal of Physics* **1983**, 4, 141–143.
- [183] P. V. Rysselberghe, *The Journal of Physical Chemistry* **1931**, 36, 1152–1155.
- [184] N. S. Bayliss, *The Journal of Chemical Physics* **1950**, 18, 292–296.
- [185] N. S. Bayliss, E. G. McRae, *The Journal of Physical Chemistry* **1954**, 58, 1002–1006.
- [186] J. B. Hasted, D. M. Ritson, C. H. Collie, *The Journal of Chemical Physics* **1948**, 16, 1–21.
- [187] M. Uematsu, E. U. Frank, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1980**, 9, 1291–1306.
- [188] D. P. Fernández, Y. Mulev, A. R. H. Goodwin, J. M. H. L. Sengers, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1995**, 24, 33–70.
- [189] D. G. Archer, P. Wang, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1990**, 19, 371–411.
- [190] C. Malmberg, A. Maryott, *J Res Nat Bureau Stand* **1956**, 56, 1–8.
- [191] G. C. Akerlof, H. I. Oshry, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 2844–2847.
- [192] A. Stogryn, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **1971**, 19, 733–736.
- [193] M. M. Maiwald, D. Fellhauer, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, *Applied Geochemistry* **2019**, 104, 10–18.
- [194] A. Ellis, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1963**, 4300–4304.
- [195] J. B. Walker, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1970**, 32, 2793–2796.
- [196] G. Tian, L. Rao, Y. Xia, J. I. Friese, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, 95, 415–419.
- [197] L. Rao, G. Tian, Y. Xia, J. I. Friese in *Lawrence Berkeley National Laboratory*.
- [198] Y. Inoue, O. Tochiyama, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1985**, 58, 2228–2233.
- [199] R. M. Sawant, G. H. Rizvi, N. K. Chaudhuri, S. K. Patil, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* **1985**, 89, 373–378.
- [200] G. R. Choppin, L. F. Rao, *Radiochimica Acta* **1984**, 37, 143–146.
- [201] Y. Xia, I. J. Friese, A. D. Moore, L. Rao, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2006**, 268, 445–451.
- [202] R. A. Robinson, *Transactions of the Faraday Society* **1936**, 32.
- [203] A. V. Levanov, O. Y. Isaikina, V. V. Lunin, *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2017**, 91, 1221–1228.
- [204] P. R. Danesi, R. Chiarizia, G. Scibona, G. D'Alessandro, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1971**, 33, 3503–3510.
- [205] P. V. Rao, N. Gudi, S. Bagawde, S. Patil, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1979**, 41, 235–239.
- [206] I. Gainar, K. W. Sykes, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1964**, 4452.
- [207] H. Lahr, W. Knoch, *Radiochimica Acta* **1970**, 13, 1–5.
- [208] M. M. Maiwald, T. Sittel, D. Fellhauer, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, 116, 309–315.
- [209] T. Xiang, K. P. Johnston, W. T. Wofford, E. F. Gloyna, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, 35, 4788–4795.
- [210] R. Fernandez-Prini, A. H. Harvey, D. A. Palmer, *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures: Physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions*, Elsevier, **2004**.
- [211] A. G. Dickson, D. J. Wesolowski, D. A. Palmer, R. E. Mesmer, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 7978–7985.
- [212] W. L. Marshall, E. V. Jones, *The Journal of Physical Chemistry* **1966**, 70, 4028–4040.

- [213] L. Rao, G. Tian, Y. Xia, J. I. Friese, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, *95*, 409–413.
- [214] A. Skerencak, P. J. Panak, T. Fanghänel, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 542–549.
- [215] C. Koke, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2019**, *131*, 219–224.
- [216] P. G. Daniele, C. Rigano, S. Sammartano, *Talanta* **1983**, *30*, 81–87.
- [217] G. Arena, R. Calì, M. Grasso, S. Musumeci, S. Sammartano, C. Rigano, *Thermochimica Acta* **1980**, *36*, 329–342.
- [218] E. Riordan, N. Minogue, D. Healy, P. O’Driscoll, J. R. Sodeau, *J Phys Chem A* **2005**, *109*, 779–86.

A. Anhang

A.1. Probenzusammensetzung

Tabelle A.1.: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien unter Angabe von Hersteller und Reinheitsgrad.

Summenformel	M [g mol ⁻¹]	Reinheitsgrad	Hersteller
<i>NaClO₄ · H₂O</i>	140.46	EMSURE®, ≥ 99.0 %	Merck Millipore
<i>LiClO₄</i>	106.39	wasserfrei, ≥ 99 %	Alfa Aesar
<i>NaBF₄</i>	109.79	≥ 97 %	Alfa Aesar
<i>NaCl</i>	58.44	EMSURE®, ≥ 99.5 %	Merck Millipore
<i>LiCl</i>	42.39	ultra trocken, ≥ 99.995 %	Alfa Aesar
<i>NaF</i>	41.99	EMSURE®, ≥ 99.5 %	Merck Millipore
<i>NaNO₂</i>	69.00	EMSURE®, ≥ 99.0 %	Merck Millipore
<i>NaNO₃</i>	84.99	EMSURE®, ≥ 99.5 %	Merck Millipore
<i>Na₂SO₄</i>	145.04	EMSURE®, ≥ 99.0 %	Merck Millipore
<i>NaAc</i>	82.03	EMSURE®, ≥ 99.0 %	Merck Millipore
<i>NaForm</i>	68.01	EMSURE®, ≥ 99.0 %	Merck Millipore
<i>NaLac</i>	112.06	L-Lactat, ≥ 99.0 %	Fluka
<i>Na₂Ox</i>	134.00	EMSURE®, ≥ 99.8 %	Merck Millipore
<i>Na₂Mal · H₂O</i>	166.04	≥ 98 %	Sigma Aldrich
<i>Na₂Suc</i>	162.05	wasserfrei, ≥ 98 %	Sigma Aldrich
<i>Na₂Maa</i>	178.05	≥ 95 % (capillary GC)	Sigma Aldrich
<i>Na₂Tart · 2H₂O</i>	230.08	≥ 99 % (ACS reagent)	Sigma Aldrich
<i>H₂O</i>	20.03	Milli-Q®	Millipore
<i>HClO₄</i>	100.46	Suprapur®, ≥ 70 %	Merck Millipore
<i>HCl</i>	36.46	Suprapur®, 30 %	Merck Millipore
<i>NaOH</i>	40.00	EMSURE®, ≥ 99.0 %	Merck Millipore
<i>D₂O</i>	20.03	99.9 Atom% D	Sigma Aldrich
<i>DCl</i>	37.45	≥ 99 Atom% D, 35 %	Sigma Aldrich
<i>NaOD</i>	41.01	≥ 99.5 Atom% D, 40 %	Alfa Aesar

Tabelle A.2.: Zusammensetzung der NpO_2^+ -Proben und der Titrationslösungen für die Vis/NIR-Spektroskopie.

System	Messung	Elektrolyt	NpO_2^+ -Proben			Titrationenlösung			
			$[NpO_2^+]_{total}$	$[H^+]_{total}$	$[L]_{total}$	I_m	$[L]_{total}$	$[H^+]_{total}$	I_m
Formiat	A1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.65	4.0	1.0/4.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	4.0 / 4.1
	B1	$NaClO_4$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.51	1.0 - 3.0	0.50	$1.5 \cdot 10^{-5}$	13.1
	B2	$NaCl$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.53	1.1 - 3.4	-	-	Einwaage
Acetat	A1	$NaClO_4$	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.08	4.0	0.6	$1.4 \cdot 10^{-5}$	3.7
	A1	$NaClO_4$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.12 - 0.75	4.1	4.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	4.1
	B1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.11	0.6 - 2.0	0.1	$1.5 \cdot 10^{-5}$	14.1
	B1	$NaClO_4$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0.56	1.1 - 2.5	0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	14.0
	B2	$NaCl$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	0.05	0.5 - 3.8	-	-	Einwaage
Oxalat	B2	$NaCl$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.57	1.5 - 4.9	-	-	Einwaage
	A1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.01	1.0	0.26	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.8
	B1	$NaClO_4$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.5 - 2.0	0	$1.6 \cdot 10^{-5}$	13.9
	B1	$NaClO_4$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	0.5 - 2.0	0	$1.8 \cdot 10^{-5}$	14.5
	B2	$NaCl$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.5 - 3.9	-	-	Einwaage
	B2	$NaCl$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	0.5 - 3.9	-	-	Einwaage
	C	$NaClO_4$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-5} - 0.26$	0.1	1.0	0.1	1.1	1.1
Malonat	A1	$NaClO_4$	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.07	1.0	0.34	$1.5 \cdot 10^{-5}$	1.1
	B1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.5 - 2.0	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	14.2
	B1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	0.5 - 2.0	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	14.1
	B2	$NaCl$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	0.5 - 3.8	-	-	Einwaage
	B2	$NaCl$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	0.5 - 3.8	-	-	Einwaage
	C	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-5} - 0.14$	0.1	1.0	0.1	1.1	1.1

(Fortsetzung auf nächster Seite.)

(Fortsetzung)

System	Messung	Elektrolyt	NpO_2^+ -Proben			Titrationenlösung			
			$[NpO_2^+]_{total}$	$[H^+]_{total}$	$[L]_{total}$	I_m	$[L]_{total}$	$[H^+]_{total}$	I_m
Lactat	A1	$NaClO_4$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.09	3.6	2.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	4.5
	B1	$NaClO_4$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	0.5 - 2.0	0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	14.5
	B1	$NaClO_4$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0.17	0.6 - 2.1	0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	14.0
	B2	$NaCl$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	0.5 - 4.0	-	-	Einwaage
	B2	$NaCl$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.18	1.2 - 4.0	-	-	Einwaage
Malat	C	$NaClO_4$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-5} - 0.35$	0.21	3.5	0	4.2	4.2
	A1	$NaClO_4$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.1	1.1	0.35	$1.5 \cdot 10^{-5}$	1.1
	B1	$NaClO_4$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	1.1 - 2.5	0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	14.1
	B1	$NaClO_4$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0.1	1.3 - 2.8	0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	14.1
	B2	$NaCl$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	0.6 - 4.6	-	-	Einwaage
Tartrat	B2	$NaCl$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.1	0.8 - 4.6	-	-	Einwaage
	A1	$NaClO_4$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.07	1.0	0.34	$1.5 \cdot 10^{-5}$	1.0
	B1	$NaClO_4$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-2}$	1.0 - 2.2	0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	14.1
	B2	$NaCl$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.19	1.1 - 4.96	-	-	Einwaage
	A2	$NaClO_4$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0 - 0.17	0.5	1.0	$2.4 \cdot 10^{-4}$	1.3
Fluorid	A1	$NaClO_4$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.2	1.0	1.0	$2.2 \cdot 10^{-5}$	1.0
	A2	$NaClO_4$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0 - 0.17	0.5	1.8	$2.4 \cdot 10^{-4}$	1.3
	B1	$NaClO_4$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.09	0.5 - 2.3	0	$2.54 \cdot 10^{-4}$	14.3
	B1	$NaClO_4$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.14	0.4 - 2.2	0	$2.5 \cdot 10^{-4}$	14.3
	A2	$NaClO_4$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.62	2.5	2.6	$1.5 \cdot 10^{-5}$	2.6
Nitrit	A1	$NaClO_4$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.77	3.9	4.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	4.0
	A2	$NaClO_4$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0 - 1.72	6.0	6.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	6.0
	A2	$NaClO_4$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0 - 2.44	9.5	9.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	9.0
	A2	$NaClO_4$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0 - 1.81	11.0	11.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	11.0

(Fortsetzung auf nächster Seite.)

(Fortsetzung)

System	Messung	Elektrolyt	NpO_2^+ -Proben			Titrationslösung			
			$[NpO_2^+]_{total}$	$[H^+]_{total}$	$[L]_{total}$	I_m	$[L]_{total}$	$[H^+]_{total}$	I_m
Nitrit	A2	$NaBF_4$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.13	1.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	1.0	
	A2	$NaBF_4$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.21	2.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	2.0	
	A2	$NaBF_4$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.32	3.5	$1.5 \cdot 10^{-5}$	3.6	
	A2	$NaBF_4$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.36	5.1	$1.5 \cdot 10^{-5}$	5.1	
	A2	$NaBF_4$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.36	6.5	$1.5 \cdot 10^{-5}$	6.6	
	B1	$NaClO_4$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.19	0.3 - 1.8	$1.5 \cdot 10^{-5}$	10.1	
Chlorid	B1	$NaClO_4$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.52	1.6 - 3.1	$1.5 \cdot 10^{-5}$	10.4	
	A1	$NaClO_4$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.80	4.0	$1.7 \cdot 10^{-5}$	4.0	
	A1	$NaClO_4$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	0 - 1.91	5.0	$3.3 \cdot 10^{-5}$	5.0	
	A1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \cdot 10^{-5}$	0 - 2.09	6.5	Einwaage	-	
	A1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \cdot 10^{-5}$	0 - 2.09	8.0	Einwaage	-	
	A1	$NaClO_4$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0 - 2.16	10.0	Einwaage	-	
	D	$NaCl$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-5}$	0 - 5.4	0 - 5.4	Einwaage	Einwaage	
	A1	$LiClO_4$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0 - 1.07	4.0	3.8	$7.3 \cdot 10^{-4}$	3.8
	A1	$LiClO_4$	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0 - 2.12	4.5	4.8	$7.3 \cdot 10^{-4}$	4.8
	A1	$LiClO_4$	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0 - 1.31	5.0	5.3	$7.3 \cdot 10^{-4}$	5.3
Nitrat	A1	$LiClO_4$	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0 - 1.50	5.5	5.0	$7.3 \cdot 10^{-4}$	5.7
	D	$LiCl$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-5}$	0 - 7.4	0 - 7.4	Einwaage	-	Einwaage
	A1	$NaClO_4$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.85	4.0	10.0	$4.1 \cdot 10^{-5}$	10.1
	A1	$NaClO_4$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	0 - 1.48	6.0	6.0	$1.7 \cdot 10^{-5}$	6.0
	A1	$NaClO_4$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0 - 2.12	8.0	8.0	$1.7 \cdot 10^{-5}$	8.0
	A1	$NaClO_4$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0 - 2.12	10.0	10.0	$1.6 \cdot 10^{-5}$	10.0
	D	$NaNO_3$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	0 - 4.0	0 - 4.0	Einwaage	-	Einwaage

(Fortsetzung auf nächster Seite.)

(Fortsetzung)

System	Messung	Elektrolyt	NpO_2^+ -Proben			Titrationslösung			
			$[NpO_2^+]_{total}$	$[H^+]_{total}$	$[L]_{total}$	I_m	$[L]_{total}$	$[H^+]_{total}$	I_m
Sulfat	A1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.09	1.0	0.33	$3.4 \cdot 10^{-5}$	1.0
	A1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.18	2.0	0.7	$4.0 \cdot 10^{-5}$	2.1
	A1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.09	3.0	1.0	$3.6 \cdot 10^{-5}$	3.1
	A1	$NaClO_4$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$	0 - 0.08	4.1	0.5	$3.8 \cdot 10^{-5}$	4.2

A1: Konzentrationsabhängigkeit der NpO_2^+ -Komplexierung im Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C.

A2: Konzentrationsabhängigkeit der NpO_2^+ -Komplexierung bei 20 °C.

B1: Ionenstärkeabhängigkeit der NpO_2^+ -Komplexierung im Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C als Funktion der $NaClO_4$ -Konzentration. Variation von $[NaClO_4]_{total}$ durch Titration.

B2: Ionenstärkeabhängigkeit der NpO_2^+ -Komplexierung im Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C als Funktion der $NaCl$ -Konzentration. Variation von $[NaCl]_{total}$ durch Einwaage von festem $NaCl$.

C: pH_c -Abhängigkeit der NpO_2^+ -Komplexierung bei 20 °C.

D: Konzentrationsabhängigkeit der NpO_2^+ -Komplexierung ohne Hintergrundelektrolyt durch Einwaage des Ligand-salzes im Temperaturbereich zwischen 20 und 85 °C.

Alle Konzentrationen sind in $[mol (kg \cdot H_2O)^{-1}]$ angegeben.

Tabelle A.3.: Zusammensetzung der NpO_2^+ -Proben für die Np- L_{III} -EXAFS-Spektroskopie.

System	$[NpO_2^+]_{total}$	pH_c	$[L]_{total}$	$[NaClO_4]_{total}$	Anzahl Proben	Beamline
Oxalat	$5.0 \cdot 10^{-3}$	2.0 - 8.8	0.1	0.7	8	INE-BI
Malonat	$1.9 \cdot 10^{-3}$	3.1 - 7.5	0.1	0.7	7	ROBL
Succinat	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.8 - 7.8	0.15	0.6	5	INE-BI
Lactat	$5.1 \cdot 10^{-3}$	2.6 - 5.2	0.25	4.1	7	INE-BI

Tabelle A.4.: Zusammensetzung der NpO_2^+ -Proben und der Titrationslösungen für die Vis/NIR-Spektroskopie bis 200 °C.

System	Elektrolyt	NpO_2^+ -Proben			Titrationenlösung			
		$[NpO_2^+]_{total}$	$[H^+]_{total}$	$[L]_{total}$	$[L]_{total}$	$[H^+]_{total}$	I_m	
Sulfat	$NaClO_4$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$(6.3 - 8.1) \cdot 10^{-4}$	0 - 0.09	1.0 - 1.1	0.55	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1.7
	$NaClO_4$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$(7.7 - 9.4) \cdot 10^{-4}$	0 - 0.10	2.3 - 2.5	0.55	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1.7
	$NaClO_4$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$(7.6 - 9.4) \cdot 10^{-4}$	0 - 0.11	2.7 - 3.0	0.55	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1.7
	$NaClO_4$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0 - 0.10 ^a	4.0	Einwaage	-	-

(a) Messreihe bei $I_m = 4.0$ wurde als Batch-Serie durchgeführt.Tabelle A.5.: Zusammensetzung der NpO_2^+ -Proben für die ATR-FT-Infrarotspektroskopie in D_2O bei 20 °C.

System	$[NpO_2^+]_{total}$	pH_c	$[L]_{total}$	$[NaCl]_{total}$	Anzahl Proben
Oxalat	$2.0 \cdot 10^{-3}$	1.9 - 7.3	0.01	0.7	7
Malonat	$2.0 \cdot 10^{-3}$	3.8 - 7.4	0.1	0.7	5
Succinat	$2.0 \cdot 10^{-3}$	4.0 - 7.4	0.1	0.7	3
Lactat	$2.0 \cdot 10^{-3}$	2.2 - 4.8	0.1	0.9	5

A.2. Absorptionsspektren

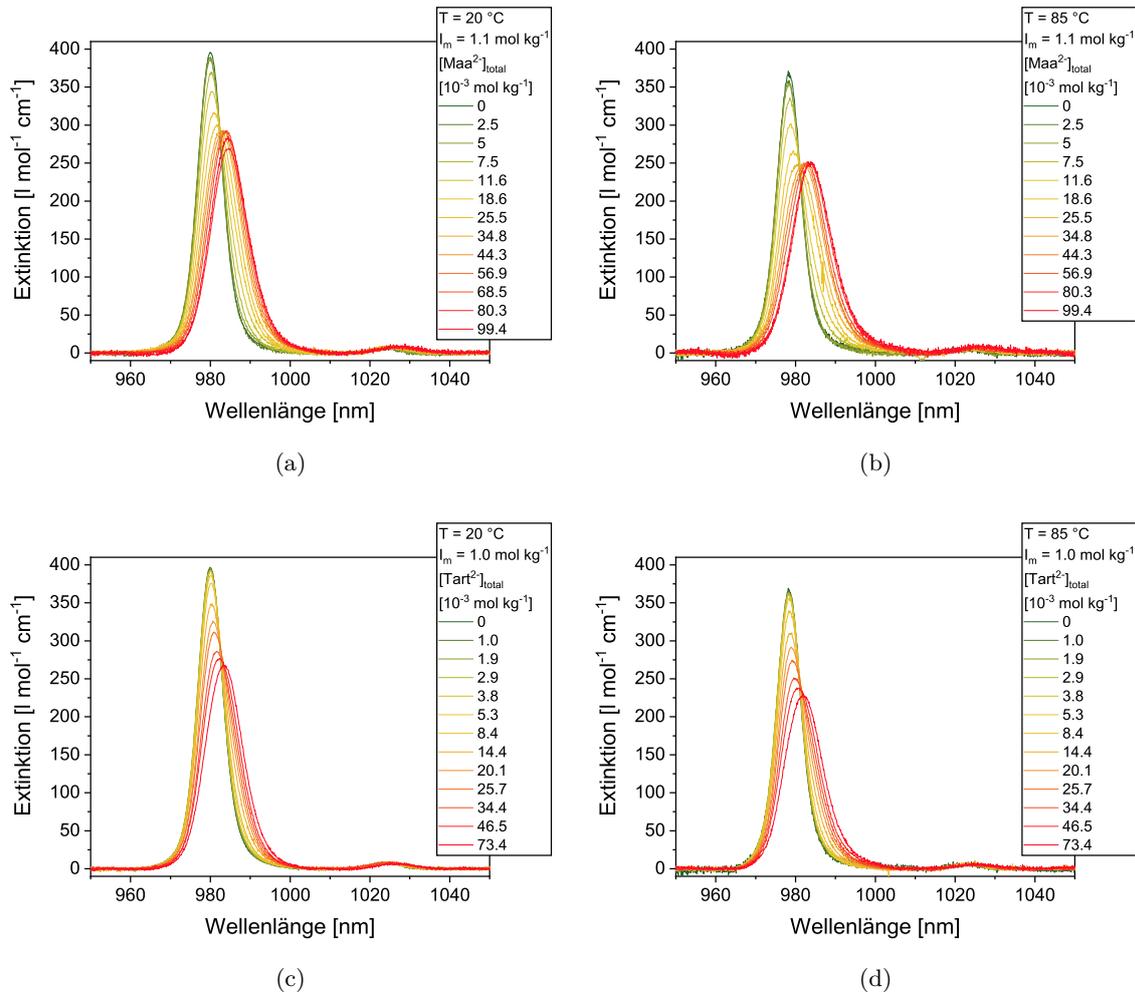


Abbildung A.1.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[Maa^{2-}]_{total}$ (oben) und $[Tart^{2-}]_{total}$ (unten) für 20 (links) und 85 °C (rechts) bei $I_m = 1.1$ bzw. 1.0.

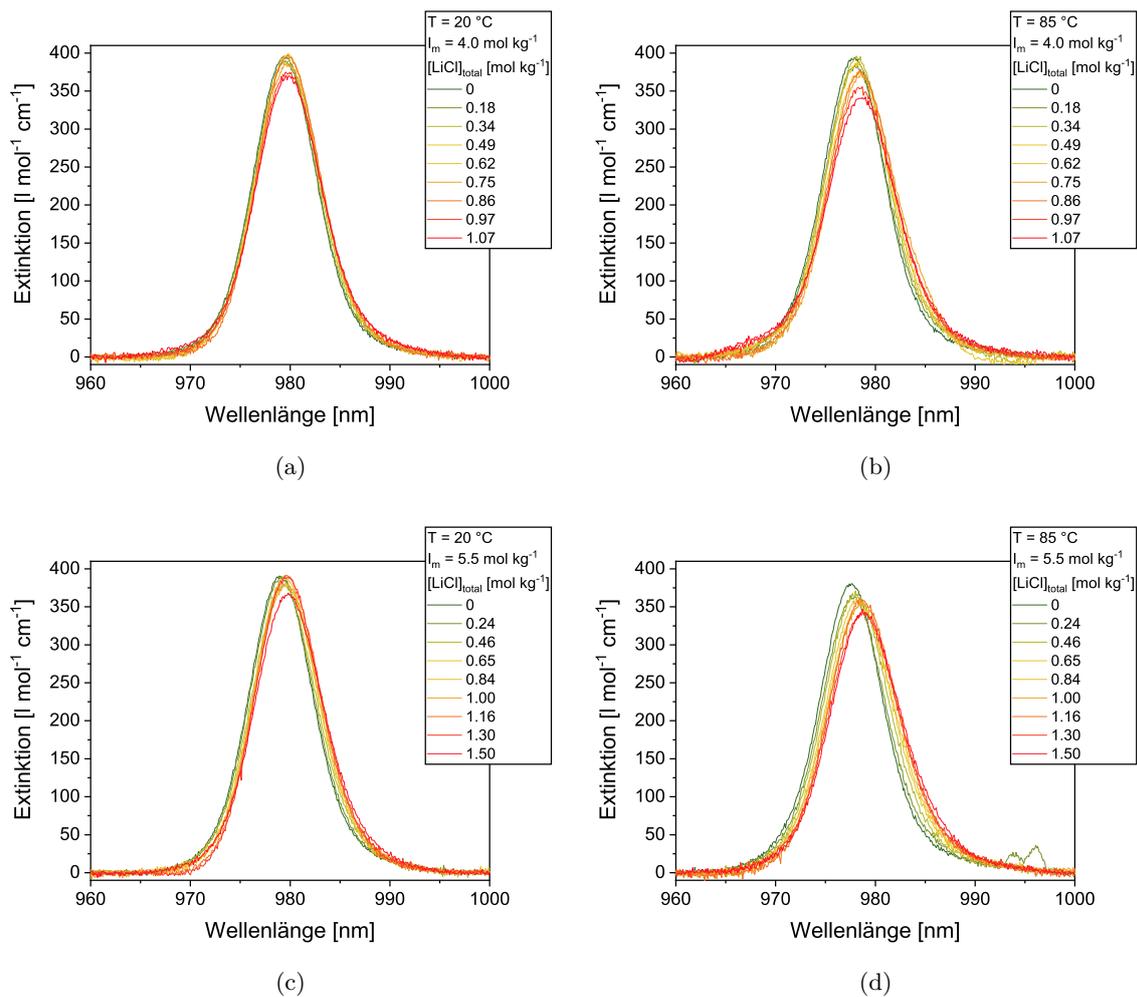


Abbildung A.2.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[\text{Cl}^-]_{\text{total}}$ für 20 (links) und 85 °C (rechts) bei $I_m(\text{LiClO}_4) = 4.0$ (oben) und 5.5 (unten).

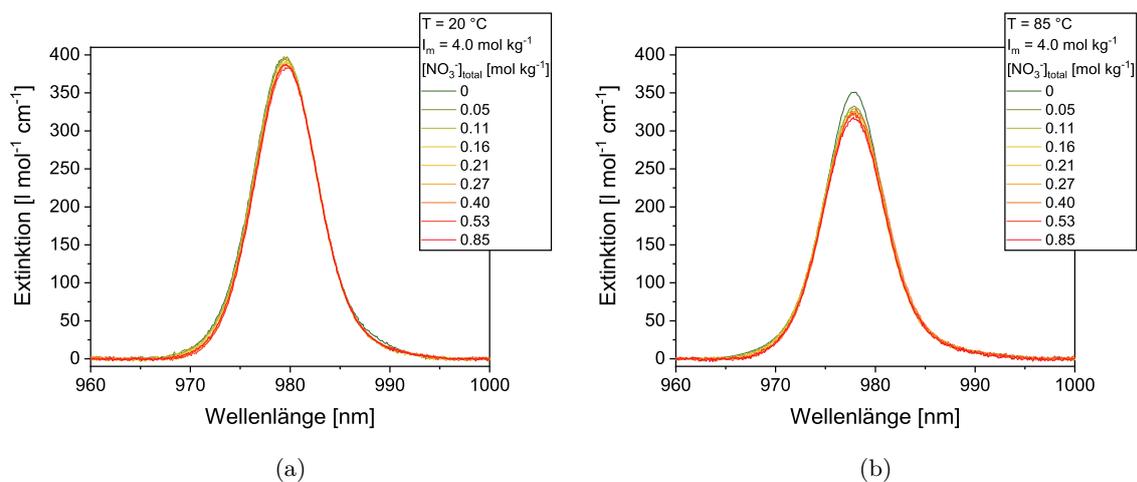


Abbildung A.3.: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}}$ für 20 (a) und 85 °C (b) bei $I_m = 4.0$.

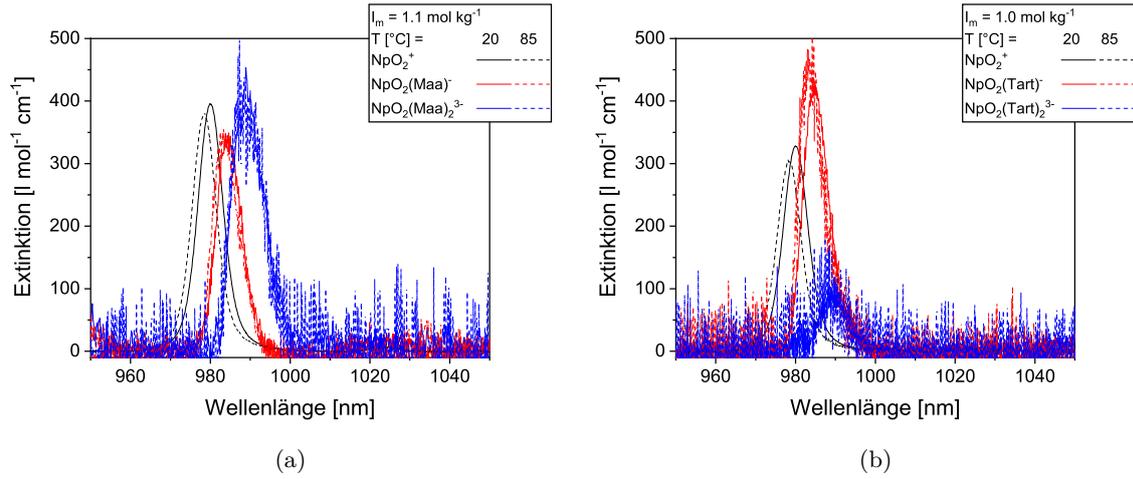


Abbildung A.4.: Einzelkomponentenspektren der $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$, $L = Maa^{2-}$ (a), $Tart^{2-}$ (b)) für 20 (ganze Linien) und 85 °C (gestrichelte Linien) bei $I_m = 1.1$ bzw. 1.0.

A.3. Speziationen und Steigungsanalysen

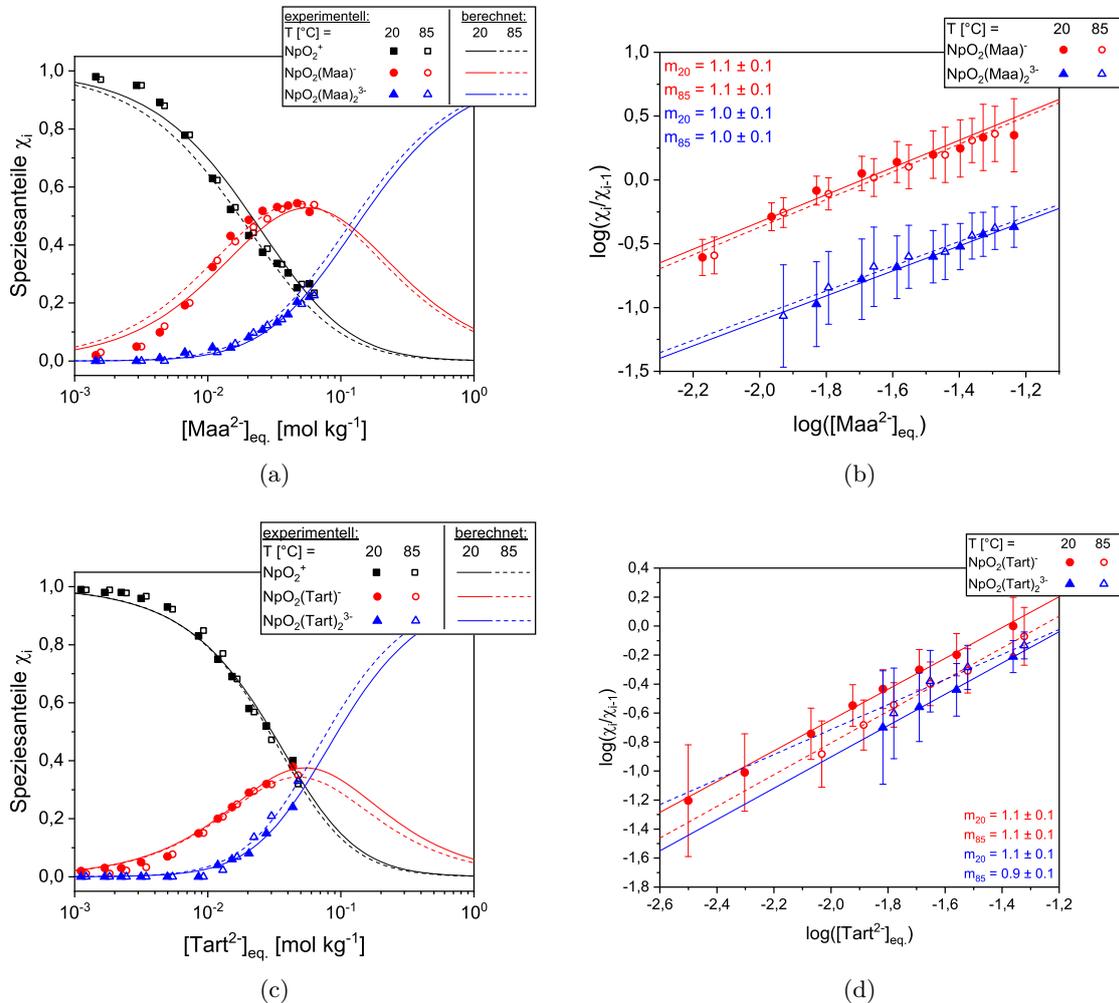


Abbildung A.5.: (a,c) Speziesverteilungen der $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) in Abhängigkeit der $[L^{2-}]_{eq.}$; (b,d) doppeltlogarithmische Auftragung der Speziesanteile gemäß Gl. 4.1.4 gegen $\log([L^{2-}]_{eq.})$ und lineare Regression. $I_m = 1.1$ bzw. 1.0; $T = 20$ und 85 °C; $L = Maa^{2-}$ (oben) bzw. $Tart^{2-}$ (unten).

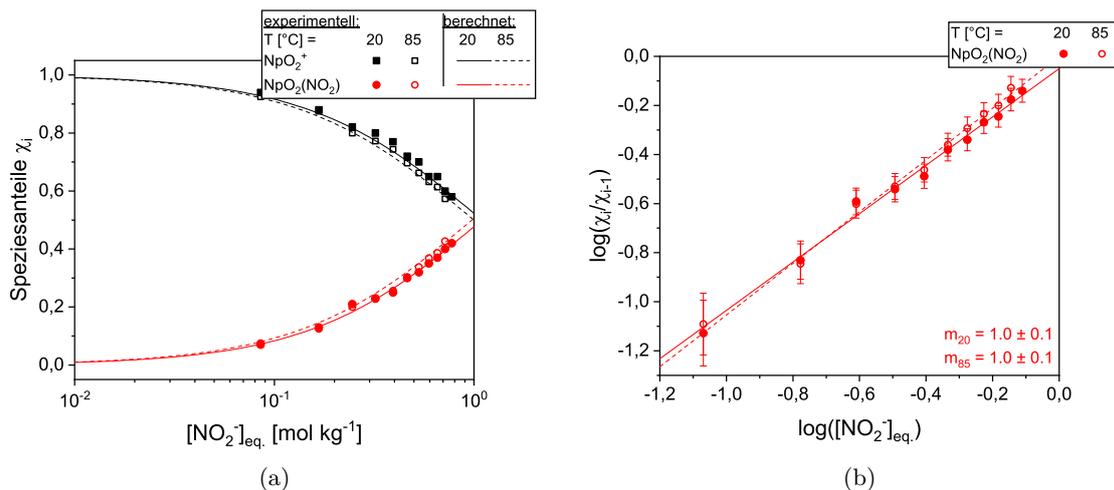


Abbildung A.6.: (a) Speziesverteilung der $NpO_2(NO_2)_{1-n}$ -Komplexe ($n = 0, 1$) in Abhängigkeit der $[NO_2^-]_{eq.}$; (b) doppeltlogarithmische Auftragung der Speziesanteile gemäß Gl. 4.1.4 gegen $\log([NO_2^-]_{eq.})$ und lineare Regression. $I_m = 3.9$; $T = 20$ und $85\ ^\circ C$.

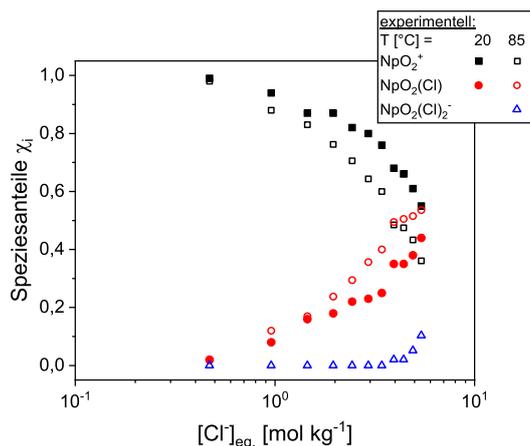


Abbildung A.7.: Speziesverteilung der $NpO_2(Cl)_{1-n}$ -Komplexe ($n = 0 - 2$) als Funktion der $[Cl^-]_{total}$ ohne Verwendung eines Hintergrundelektrolyten für 20 und $85\ ^\circ C$.

A.4. Thermodynamik

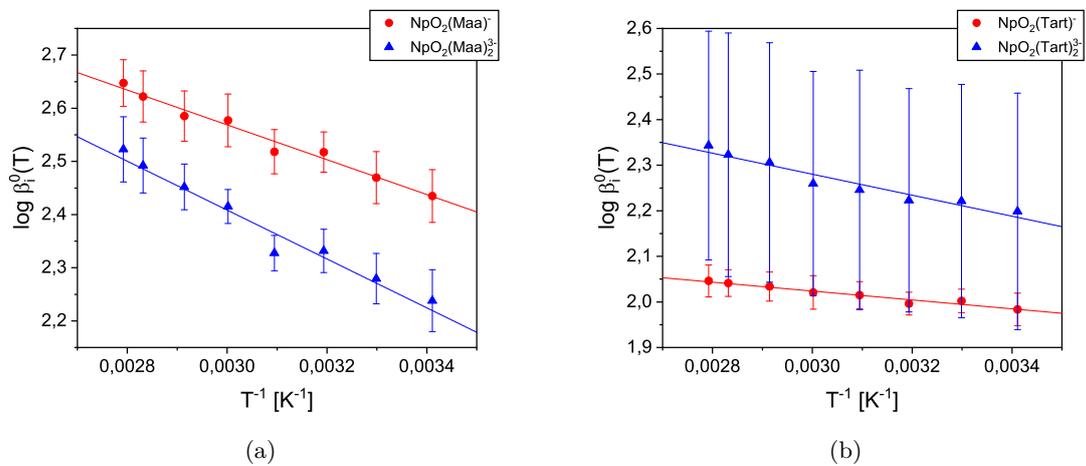


Abbildung A.8.: Auftragung von $\log \beta_i^0(T)$ gegen T^{-1} und lineare Regression nach Gl. 4.1.13 für die $\text{NpO}_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$). $L = \text{Maa}^{2-}$ (a) und Tart^{2-} (b).

A.5. Ioneninteraktionskoeffizienten

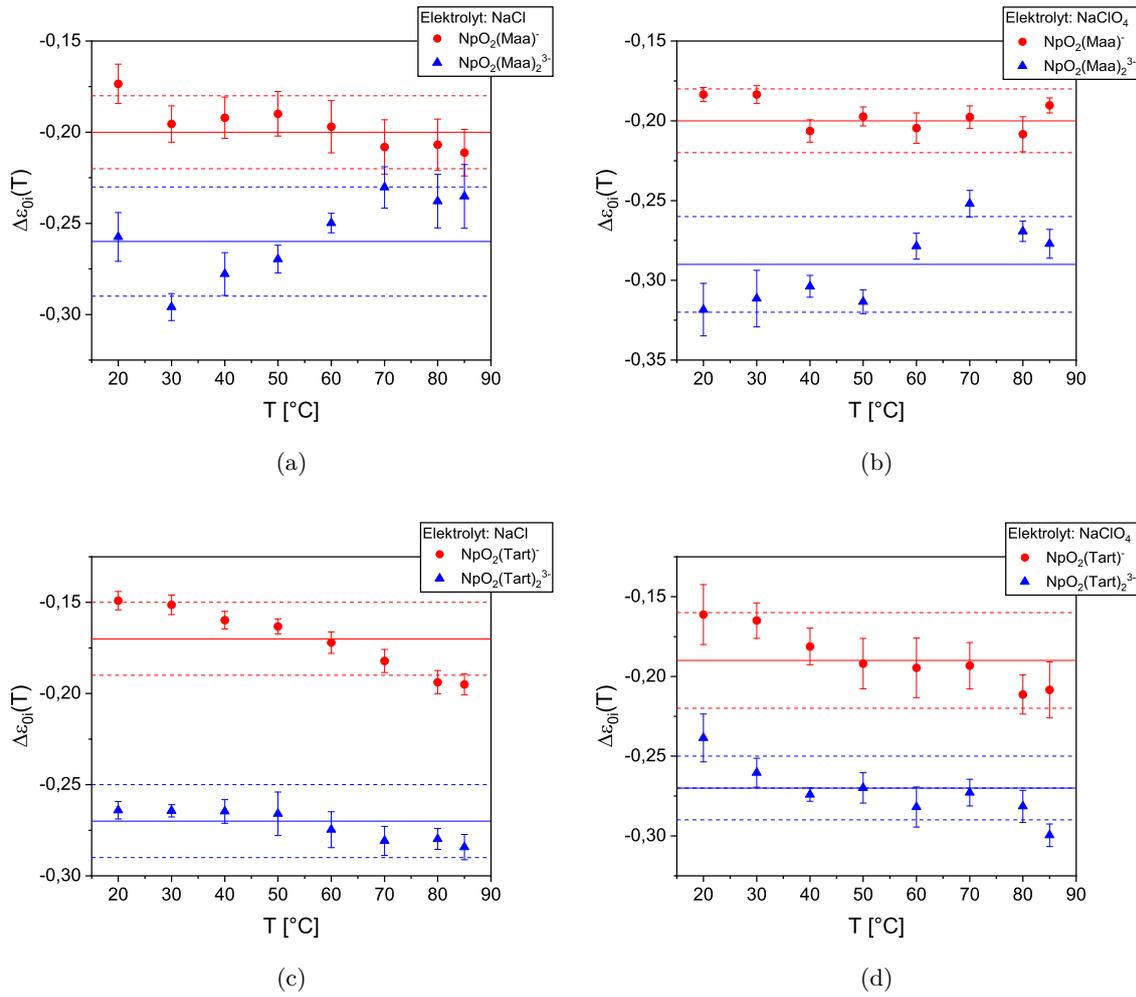


Abbildung A.9.: $\Delta\varepsilon_{0i}(T)$ -Werte für die Komplexbildungsreaktionen $\text{NpO}_2^+ + n \cdot L^m \rightleftharpoons \text{NpO}_2(L)_n^{1-nm}$ ($n = 1, 2$; $L^m = \text{Maa}^{2-}$ (oben), Tart^{2-} (unten)) mit NaCl und NaClO_4 als Hintergrundelektrolyte als Funktion der Temperatur.

A.6. SIT-Modellierungsparameter

Tabelle A.6.: Für die Berechnung der Ligandspeziation verwendete Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$ für Oxalat, Malonat und Succinat mit den Hintergrundelektrolyten $NaCl$ und $NaClO_4$.

$\varepsilon_{j,k}$		Lit.
$j = Na^+, Cl^-$	0.03 ± 0.01	[153]
$j = Na^+, ClO_4^-$	0.01 ± 0.01	[153]
$j = H^+, Cl^-$	0.12 ± 0.01	[153]
$j = H^+, ClO_4^-$	0.14 ± 0.02	[153]
$j = Na^+, HOx^-$	-0.07 ± 0.01	[153]
$j = Na^+, Ox^{2-}$	-0.08 ± 0.01	[153]
$j = Na^+, NaOx^-$	0.02 ± 0.01	[153]
$j = Na^+, HMal^-$	-0.03 ± 0.02^a	[148]
$j = Na^+, Mal^{2-}$	-0.05 ± 0.03^a	[148]
$j = Na^+, NaMal^-$	0.02 ± 0.01^a	[146, 216]
$j = Na^+, HSucc^-$	0.02 ± 0.02^a	[130, 149]
$j = Na^+, Succ^{2-}$	0.09 ± 0.02^a	[130, 149]
$j = Na^+, NaSucc^-$	0.02 ± 0.01	[130]

a: Werte aus Literaturdaten mit Hilfe der SIT berechnet.

Tabelle A.7.: Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(25 \text{ }^\circ\text{C})$ und Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_m^0$ in $[\text{kJ mol}^{-1}]$ für die Speziationsrechnung von Oxalat, Malonat und Succinat.

Reaktion	$\log \beta_i^0(25 \text{ }^\circ\text{C})$	$\Delta_R H_m^0$ $[\text{kJ mol}^{-1}]$	Lit.
$H^+ + Ox^{2-} \rightleftharpoons HOx^-$	4.25	7.3	[147]
$2H^+ + Ox^{2-} \rightleftharpoons H_2Ox$	5.65	10.6	[147]
$Na^+ + Ox^{2-} \rightleftharpoons NaOx^-$	1.10	-5.0	[130, 146]
$H^+ + Mal^{2-} \rightleftharpoons HMal^-$	2.87	-0.16	[148]
$2H^+ + Mal^{2-} \rightleftharpoons H_2Mal$	8.57	4.93	[148]
$Na^+ + Mal^{2-} \rightleftharpoons NaMal^-$	0.80	4	[130, 146]
$H^+ + Succ^{2-} \rightleftharpoons HSucc^-$	5.67	-0.08	[149]
$2H^+ + Succ^{2-} \rightleftharpoons H_2Succ$	9.85	2.82	[149]
$Na^+ + Succ^{2-} \rightleftharpoons NaSucc^-$	0.85	-4	[130, 146]
$Na^+ + Cl^- \rightleftharpoons NaCl$	-0.3	8	[130]
$Na^+ + ClO_4^- \rightleftharpoons NaClO_4^-$	-0.7	0	[130]
$Na^+ + H_2O \rightleftharpoons H^+ + NaOH$	-13.897	-59.81	[130]
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	-13.997	-55.81	[130]

Tabelle A.8.: Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_i^0$ (25 °C) und Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_m^0$ in [kJ mol⁻¹] für die Speziationsrechnung von Lactat, Malat und Tartrat.

Reaktion	$\log \beta_i^0$	$\Delta_R H_m^0$ [kJ mol ⁻¹]	Lit.
$H^+ + Lac^- \rightleftharpoons HLac$	3.86	0.33	[130]
$H^+ + Maa^{2-} \rightleftharpoons HMaa^-$	5.1 ^a	2.1 ^a	[138, 217]
$2H^+ + Maa^{2-} \rightleftharpoons H_2Maa$	8.6 ^a	-1.3 ^a	[138, 217]
$Na^+ + Maa^{2-} \rightleftharpoons NaMaa^-$	0.63	-0.4	[130, 217]
$2Na^+ + Maa^{2-} \rightleftharpoons Na_2Maa^-$	0.15	0 ^b	[217]
$Na^+ + HMaa^- \rightleftharpoons NaHMaa$	-4.46	-2.75 ^c	[130, 217]
$Na^+ + H_2Maa^- \rightleftharpoons NaHMaa + H^+$	-3.3	-2.75 ^c	[217]
$H^+ + Tart^{2-} \rightleftharpoons HTart^-$	4.4 ^a	-1.0 ^a	[130, 217]
$2H^+ + Tart^{2-} \rightleftharpoons H_2Tart$	7.5 ^a	-3.0 ^a	[130, 217]
$Na^+ + Tart^{2-} \rightleftharpoons NaTart^-$	0.95	-0.8	[130, 217]
$2Na^+ + Tart^{2-} \rightleftharpoons Na_2Tart^-$	0.2	-0 ^b	[217]
$Na^+ + HTart^- \rightleftharpoons NaHTart$	-3.56	-2.75 ^c	[130, 217]
$Na^+ + H_2Tart^- \rightleftharpoons NaHTart^- + H^+$	-2.8	-2.75 ^c	[130, 217]
$Na^+ + Cl^- \rightleftharpoons NaCl$	-0.3	8	[130]
$Na^+ + ClO_4^- \rightleftharpoons NaClO_4^-$	-0.7	0	[130]
$Na^+ + H_2O \rightleftharpoons H^+ + NaOH$	-13.897	-59.81	[130]
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	-13.997	-55.81	[130]

a: Berechnet aus Literaturdaten; b: Temperaturabhängigkeit in der Literatur nicht beschrieben und für diese Arbeit als 0 angenommen; c: $\Delta_R H(NaHTart^-) \approx \Delta_R H(NaHMaa)$.

Tabelle A.9.: Für die Berechnung der Ligandspeziation verwendete Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$ für Lactat, Malat und Tartrat mit den Hintergrundelektrolyten $NaCl$ und $NaClO_4$.

$\varepsilon_{j,k}$		Lit.
$j = Na^+, Cl^-$	0.03 ± 0.01	[153]
$j = Na^+, ClO_4^-$	0.01 ± 0.01	[153]
$j = H^+, Cl^-$	0.12 ± 0.01	[153]
$j = H^+, ClO_4^-$	0.14 ± 0.02	[153]
$j = Na^+, Lac^-$	0.08 ± 0.01^a	[153]
$j = Na^+, HMaa^-$	-0.03 ± 0.02	[217]
$j = Na^+, Maa^{2-}$	-0.05 ± 0.03	[217]
$j = Na^+, NaMaa^-$	0.02 ± 0.01^b	[130]
$j = Na^+, HTart^-$	-0.04 ± 0.02	[217]
$j = Na^+, Tart^{2-}$	-0.06 ± 0.02	[217]
$j = Na^+, NaTart^-$	0.02 ± 0.01^b	[130]

a: Annahme $\varepsilon_{Na^+,Ac^-} \approx \varepsilon_{Na^+,Lac^-}$; b: Annahme $\varepsilon_{Na^+,NaTart^-} \approx \varepsilon_{Na^+,NaMaa^-} \approx \varepsilon_{Na^+,NaSucc^-}$

Tabelle A.10.: Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(25\text{ °C})$ und Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_m^0$ in $[\text{kJ mol}^{-1}]$ für die Speziationsrechnung von Nitrit, Fluorid und Sulfat.

Reaktion	$\log \beta_i^0$	$\Delta_R H_m^0$ $[\text{kJ mol}^{-1}]$	Lit.
$H^+ + NO_2^- \rightleftharpoons HNO_2$	-2.7 ^a	0 ^b	[130, 218]
$H^+ + F^- \rightleftharpoons HF$	-3.19 ^a	13.4 ^a	[130, 194, 195]
$H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^-$	-1.96	22.8	[211]

a: Berechnet aus Literaturdaten; b: Temperaturabhängigkeit in der Literatur nicht beschrieben und für diese Arbeit als 0 angenommen.

Tabelle A.11.: Für die Berechnung der Ligandenspeziation verwendete Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$ für F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- und SO_4^{2-} mit dem Hintergrundelektrolyten $NaClO_4$.

$\varepsilon_{j,k}$		Lit.
$j = Na^+, Cl^-$	0.03 ± 0.01	[153]
$j = Na^+, ClO_4^-$	0.01 ± 0.01	[153]
$j = Na^+, NO_2^-$	0.00 ± 0.02	[153]
$j = Na^+, F^-$	0.02 ± 0.02	[153]
$j = Na^+, NO_3^-$	-0.04 ± 0.03	[153]
$j = Na^+, SO_4^{2-}$	-0.12 ± 0.06	[153]
$j = Na^+, HSO_4^-$	-0.01 ± 0.02	[153]
$j = H^+, Cl^-$	0.12 ± 0.01	[153]
$j = H^+, ClO_4^-$	0.14 ± 0.02	[153]

A.7. Stabilitätskonstanten

Tabelle A.12.: Thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(T)$ für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Formiat und Acetat bestimmt aus der Ionenstärkeabhängigkeit für $NaClO_4$ bzw. $NaCl$ als Hintergrundelektrolyt.

	T [°C]	Formiat		Acetat	
		<i>NaCl</i>	<i>NaClO₄</i>	<i>NaCl</i>	<i>NaClO₄</i>
$NpO_2^+ + L^- \rightleftharpoons NpO_2L$	20	0.70 ± 0.02	0.64 ± 0.03	1.33 ± 0.02	1.29 ± 0.02
	30	0.67 ± 0.05	0.66 ± 0.04	1.38 ± 0.03	1.35 ± 0.01
	40	0.66 ± 0.06	0.65 ± 0.03	1.43 ± 0.02	1.40 ± 0.01
	50	0.61 ± 0.05	0.62 ± 0.03	1.51 ± 0.02	1.46 ± 0.01
	60	0.62 ± 0.05	0.59 ± 0.05	1.61 ± 0.02	1.57 ± 0.02
	70	0.63 ± 0.02	0.61 ± 0.05	1.66 ± 0.02	1.69 ± 0.02
	80	0.62 ± 0.06	0.58 ± 0.01	1.67 ± 0.02	1.71 ± 0.02
	85	0.58 ± 0.03	0.56 ± 0.03	1.77 ± 0.02	1.79 ± 0.01
$NpO_2^+ + 2 \cdot L^- \rightleftharpoons NpO_2L_2^-$	20	0.11 ± 0.09	0.11 ± 0.06	1.31 ± 0.03	1.35 ± 0.09
	30	0.22 ± 0.08	0.26 ± 0.06	1.35 ± 0.03	1.46 ± 0.11
	40	0.20 ± 0.07	0.30 ± 0.08	1.43 ± 0.03	1.53 ± 0.10
	50	0.18 ± 0.08	0.27 ± 0.07	1.54 ± 0.03	1.58 ± 0.08
	60	0.31 ± 0.07	0.24 ± 0.11	1.68 ± 0.04	1.72 ± 0.12
	70	0.36 ± 0.06	0.44 ± 0.09	1.75 ± 0.03	1.86 ± 0.09
	80	0.32 ± 0.07	0.35 ± 0.04	1.80 ± 0.03	1.88 ± 0.09
	85	0.33 ± 0.07	0.40 ± 0.06	1.91 ± 0.03	1.98 ± 0.10

Tabelle A.13.: Thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(T)$ für die Komplexbildung von NpO_2^+ mit Oxalat, Malonat und Succinat bestimmt aus der Ionenstärkeabhängigkeit für $NaClO_4$ bzw. $NaCl$ als Hintergrundelektrolyt.

	T [°C]	Oxalat		Malonat		Succinat	
		$NaCl$	$NaClO_4$	$NaCl$	$NaClO_4$	$NaCl$	$NaClO_4$
$NpO_2^+ + L^{2-}$ \rightleftharpoons $NpO_2(L)^-$	20	4.59 ± 0.05	4.48 ± 0.07	3.32 ± 0.06	3.31 ± 0.03	2.13 ± 0.10	2.13 ± 0.12
	30	4.58 ± 0.04	4.49 ± 0.08	3.43 ± 0.07	3.38 ± 0.03	2.23 ± 0.10	2.00 ± 0.09
	40	4.53 ± 0.04	4.48 ± 0.07	3.45 ± 0.08	3.38 ± 0.04	2.26 ± 0.08	1.99 ± 0.07
	50	4.59 ± 0.05	4.48 ± 0.06	3.53 ± 0.08	3.48 ± 0.04	2.28 ± 0.08	2.11 ± 0.06
	60	4.47 ± 0.07	4.48 ± 0.10	3.53 ± 0.08	3.48 ± 0.03	2.38 ± 0.11	2.15 ± 0.06
	70	4.50 ± 0.08	4.46 ± 0.09	3.56 ± 0.08	3.52 ± 0.03	2.49 ± 0.06	2.23 ± 0.09
	80	4.53 ± 0.11	4.48 ± 0.10	3.58 ± 0.09	3.54 ± 0.03	2.62 ± 0.11	2.44 ± 0.17
	85	4.55 ± 0.09	4.49 ± 0.09	3.61 ± 0.07	3.61 ± 0.04	2.64 ± 0.18	2.49 ± 0.12
	$NpO_2^+ + 2 \cdot L^{2-}$ \rightleftharpoons $NpO_2(L)_2^{3-}$	20	6.31 ± 0.04	6.26 ± 0.05	3.91 ± 0.11	3.88 ± 0.03	-
30		6.12 ± 0.03	6.23 ± 0.06	3.98 ± 0.07	4.00 ± 0.04	-	-
40		5.99 ± 0.03	6.18 ± 0.05	4.06 ± 0.10	4.03 ± 0.04	-	-
50		6.11 ± 0.04	6.15 ± 0.05	4.15 ± 0.09	4.25 ± 0.03	1.49 ± 0.10	1.32 ± 0.19
60		5.95 ± 0.05	6.11 ± 0.07	4.21 ± 0.14	4.18 ± 0.03	1.83 ± 0.14	1.51 ± 0.07
70		5.94 ± 0.06	6.06 ± 0.07	4.27 ± 0.10	4.23 ± 0.05	1.94 ± 0.11	1.61 ± 0.12
80		5.94 ± 0.08	6.03 ± 0.07	4.32 ± 0.10	4.27 ± 0.04	2.19 ± 0.11	1.80 ± 0.19
85		5.94 ± 0.06	6.05 ± 0.07	4.37 ± 0.10	4.33 ± 0.06	2.40 ± 0.19	2.13 ± 0.15

Tabelle A.14.: Thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(T)$ für die Komplexbildung von NpO_2^+ mit Lactat (L^-), Malat und Tartrat (L^{2-}) bestimmt aus der Ionenstärkeabhängigkeit für $NaClO_4$ bzw. $NaCl$ als Hintergrundelektrolyt.

	T [°C]	Lactat		Malat		Tartrat	
		$NaCl$	$NaClO_4$	$NaCl$	$NaClO_4$	$NaCl$	$NaClO_4$
$NpO_2^+ + L^{m-}$ \rightleftharpoons $NpO_2(L)^{1-m}$	20	1.96 ± 0.02	1.87 ± 0.03	2.46 ± 0.03	2.41 ± 0.04	1.91 ± 0.05	2.05 ± 0.09
	30	1.96 ± 0.03	1.88 ± 0.02	2.46 ± 0.03	2.48 ± 0.04	1.93 ± 0.05	2.08 ± 0.06
	40	1.92 ± 0.03	1.85 ± 0.03	2.53 ± 0.03	2.51 ± 0.02	1.94 ± 0.05	2.05 ± 0.06
	50	1.90 ± 0.03	1.81 ± 0.03	2.54 ± 0.04	2.49 ± 0.02	1.95 ± 0.04	2.08 ± 0.08
	60	1.86 ± 0.03	1.76 ± 0.03	2.60 ± 0.04	2.56 ± 0.03	1.96 ± 0.06	2.08 ± 0.09
	70	1.85 ± 0.04	1.75 ± 0.02	2.59 ± 0.04	2.58 ± 0.02	1.97 ± 0.06	2.10 ± 0.07
	80	1.81 ± 0.03	1.73 ± 0.04	2.63 ± 0.04	2.61 ± 0.02	1.97 ± 0.06	2.11 ± 0.06
	85	1.87 ± 0.04	1.74 ± 0.03	2.64 ± 0.04	2.66 ± 0.02	1.98 ± 0.06	2.12 ± 0.09
	$NpO_2^+ + 2 \cdot L^{m-}$ \rightleftharpoons $NpO_2(L)_2^{1-2m}$	20	2.16 ± 0.02	2.04 ± 0.03	2.23 ± 0.04	2.25 ± 0.04	1.94 ± 0.05
30		2.15 ± 0.04	2.03 ± 0.03	2.23 ± 0.02	2.33 ± 0.04	1.97 ± 0.09	2.47 ± 0.05
40		2.10 ± 0.05	2.01 ± 0.03	2.30 ± 0.04	2.36 ± 0.02	1.98 ± 0.06	2.47 ± 0.02
50		2.07 ± 0.03	1.96 ± 0.03	2.29 ± 0.02	2.37 ± 0.02	1.99 ± 0.12	2.51 ± 0.05
60		2.03 ± 0.04	1.90 ± 0.04	2.37 ± 0.02	2.46 ± 0.03	2.02 ± 0.10	2.50 ± 0.06
70		2.03 ± 0.05	1.89 ± 0.04	2.39 ± 0.03	2.52 ± 0.03	2.05 ± 0.08	2.57 ± 0.04
80		1.97 ± 0.03	1.86 ± 0.05	2.44 ± 0.04	2.55 ± 0.03	2.06 ± 0.06	2.59 ± 0.05
85		2.02 ± 0.05	1.86 ± 0.05	2.47 ± 0.05	2.57 ± 0.04	2.09 ± 0.07	2.59 ± 0.04

A.8. EXAFS-Spektren und Auswertung

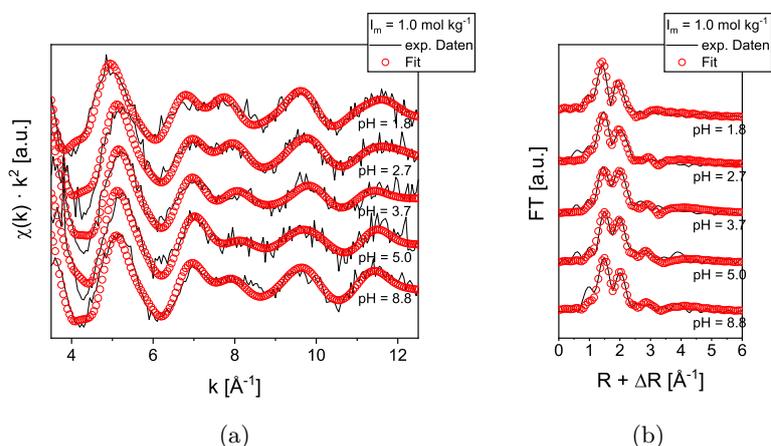


Abbildung A.10.: (a) k^2 -gewichtete Np- L_{III} -EXAFS-Spektren (schwarze Linie) von NpO_2^+ in Anwesenheit von Oxalat als Funktion des pH_c -Wertes bei $I_m = 1.0$ und mit EXAFSPAK berechnete Anpassung (rote Kreise); (b) zugehörige Fouriertransformationen.

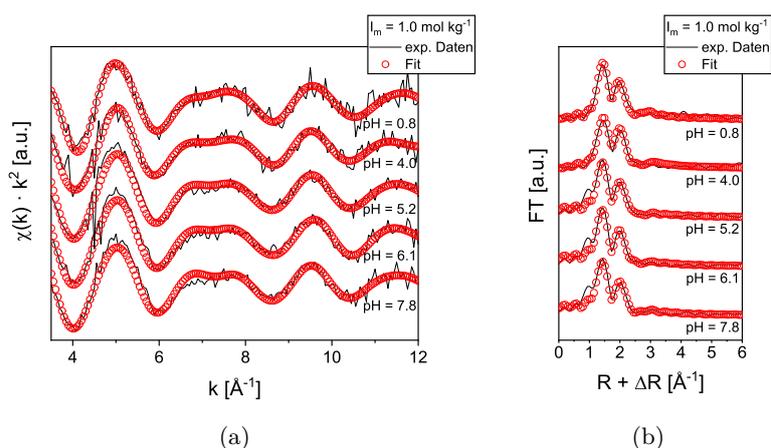


Abbildung A.11.: (a) k^2 -gewichtete Np- L_{III} -EXAFS-Spektren (schwarze Linie) von NpO_2^+ in Anwesenheit von Succinat als Funktion des pH_c -Wertes bei $I_m = 1.0$ und mit EXAFSPAK berechnete Anpassung (rote Kreise); (b) zugehörige Fouriertransformationen.

Tabelle A.15.: Ergebnisse der Auswertungen der Np-*LIII*-EXAFS-Spektren von NpO_2^+ in Anwesenheit von Oxalat als Funktion des pH_c -Wertes. Der Fehler der letzten Stellen ist in Klammern gegeben.

	pH_c				
	8.8	5.0	3.7	2.7	
O_{ax}	N	2 ^a	2 ^a	2 ^a	
	R [Å]	1.85(1)	1.84(1)	1.83(1)	1.83(1)
	σ^2 [Å ²]	0.00048(45)	0.0019(45)	0.0042(9)	0.00017(56)
O_{mul}	N	4 ^a	4 ^a	4 ^a	4 ^a
	R [Å]	3.70 ^b	3.68 ^b	3.66 ^b	3.64 ^b
	σ^2 [Å ²]	0.00115 ^b	0.0040 ^b	0.0084 ^b	0.00037 ^b
O_{eq}	N	4.7(0.1)	5.4(1.0)	5.0(1.0)	4.8(1.0)
	R [Å]	2.46(1)	2.42(1)	2.44(1)	2.46(1)
	σ^2 [Å ²]	0.0043(15)	0.0072(20)	0.0067(21)	0.0061(19)
C_c	N	4.4(1.0)	4.8(1.0)	3.0(1.0)	2.9(1.0)
	R [Å]	3.34(2)	3.31(4)	3.35(3)	3.21(3)
	σ^2 [Å ²]	0.004 ^a	0.004 ^a	0.004 ^a	0.004 ^a
$N_{vis/NIR}$	3.8(0.3)	3.2(0.3)	2.0(0.3)	1.1(0.3)	0.9(0.3)
ΔE^0 [eV]	24.6(2)	23.4(3)	24.5(2)	22.9(2)	17.9(4)
red. Fehler	0.0339585	0.0573964	0.0380450	0.0397907	0.0255351

a: fixiert; b: Abhängig von O_{ax} ; O_{mul} : Mehrfachstreuung der axialen Sauerstoffatome

Tabelle A.16.: Ergebnisse der Auswertungen der Np-*L_{III}*-EXAFS-Spektren von NpO_2^+ in Anwesenheit von Malonat als Funktion des pH_c -Wertes. Der Fehler der letzten Stellen ist in Klammern gegeben.

	pH_c							
	7.8	5.2	5.0	4.7	4.4	3.8	3.1	
O_{ax}	N	2^a						
	R [Å]	1.83(1)	1.83(1)	1.85(1)	1.83(1)	1.84(1)	1.84(1)	1.83(1)
O_{mul}	σ^2 [Å ²]	0.00015(29)	0.00094(30)	0.00064(37)	0.00056(34)	0.00041(21)	0.00004(26)	0.0017(2)
	N	4^a						
O_{eq}	R [Å]	3.67^b	3.66^b	3.70^b	3.66^b	3.68^b	3.67^b	3.66^b
	σ^2 [Å ²]	0.00034^b	0.0019^b	0.00133^b	0.00119^b	0.00091^b	0.00010^b	0.0036^b
	N	$3.9(1.0)$	$3.7(1.0)$	$4.0(1.0)$	$3.5(1.0)$	$3.8(1.0)$	$4.0(1.0)$	$3.9(1.0)$
C_c	R [Å]	$2.46(1)$	$2.45(1)$	$2.47(1)$	$2.46(1)$	$2.46(1)$	$2.47(1)$	$2.44(1)$
	σ^2 [Å ²]	$0.0062(14)$	$0.0046(11)$	$0.0070(20)$	$0.0042(13)$	$0.0066(12)$	$0.0062(15)$	$0.0096(16)$
	N	$2.7(1.0)$	$3.7(1.0)$	$1.9(1.0)$	$3.0(1.0)$	$2.0(1.0)$	$2.5(1.0)$	$2.0(1.0)$
ΔE^0 [eV]	R [Å]	$3.39(3)$	$3.42(2)$	$3.48(5)$	$3.41(3)$	$3.38(5)$	$3.41(2)$	$3.38(2)$
	σ^2 [Å ²]	0.004^a						
	N_{vis}/NIR	$3.0(0.3)$	$2.8(0.3)$	$2.4(0.3)$	$2.2(0.3)$	$2.0(0.3)$	$1.2(0.3)$	$1.0(0.3)$
red. Fehler	1.9(5)	2.9(5)	2.7(7)	3.3(5)	2.2(4)	2.9(5)	2.3(4)	
	0.0143764	0.0157143	0.0240140	0.0189825	0.0100117	0.0179982	0.00741869	

a: fixiert; b: Abhängig von O_{ax} ; O_{mul} : Mehrfachstreuung der axialen Sauerstoffatome

Tabelle A.17.: Ergebnisse der Auswertungen der Np-*LIII*-EXAFS-Spektren von NpO_2^+ in Anwesenheit von Succinat als Funktion des pH_c -Wertes. Der Fehler der letzten Stellen ist in Klammern gegeben.

	pH_c					
	7.8	6.1	5.2	4.0	0.8	
O_{ax}	N	2^a	2^a	2^a	2^a	2^a
	R [Å]	1.84(1)	1.84(1)	1.84(1)	1.84(1)	1.82(1)
	σ^2 [Å ²]	0.0005(4)	0.0001(4)	0.0003(4)	0.0014(4)	0.0002(3)
O_{mul}	N	4^a	4^a	4^a	4^a	4^a
	R [Å]	3.46(3)	3.46(3)	3.50(3)	3.58(3)	3.56(3)
	σ^2 [Å ²]	0.00100 ^b	0.0002 ^b	0.0005 ^b	0.0030 ^b	0.0005 ^b
O_{eq}	N	4.7(1.0)	4.6(1.0)	5.1(1.0)	4.5(1.0)	5.1(1.0)
	R [Å]	2.49(1)	2.48(1)	2.49(1)	2.50(1)	2.49(1)
	σ^2 [Å ²]	0.0062(18)	0.0052(17)	0.0065(9)	0.0047(15)	0.0079(21)
C_c	N	1.1(1.0)	1.0(1.0)	0.8(1.0)	0.5(1.0)	-
	R [Å]	2.88(4)	2.78(5)	2.84(6)	2.81(1)	-
	σ^2 [Å ²]	0.003 ^a	0.003 ^a	0.003 ^a	0.003 ^a	-
$N_{vis/NIR}$	0.8(0.3)	0.7(0.3)	0.6(0.3)	0.3(0.3)	0	
ΔE^0 [eV]	7.9(6)	7.5(5)	8.0(6)	8.6(5)	7.2(6)	
red. Fehler	0.0164131	0.0185585	0.0242427	0.0221710	0.0201802	

a: fixiert; O_{mul} : Mehrfachstreuung der axialen Sauerstoffatome

A.9. T- und I_m -Effekte auf die Lage der NpO_2^+ -Absorptionsbande

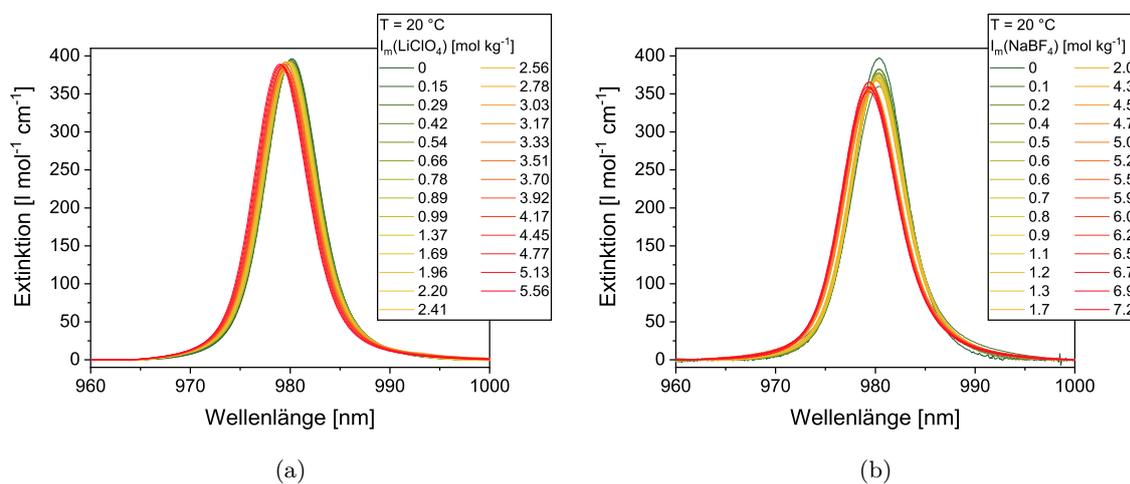


Abbildung A.12.: Vis/NIR-Absorptionsspektrum des NpO_2^+ -Aquoions als Funktion der Ionenstärke. (a) LiClO_4 , (b) NaBF_4 ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

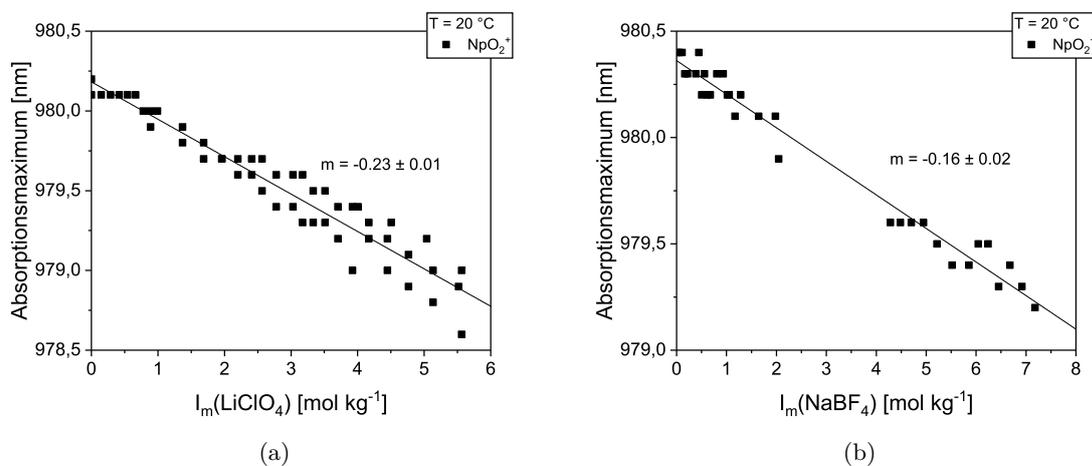


Abbildung A.13.: Hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions als Funktion der Ionenstärke. (a) LiClO_4 , (b) NaBF_4 ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

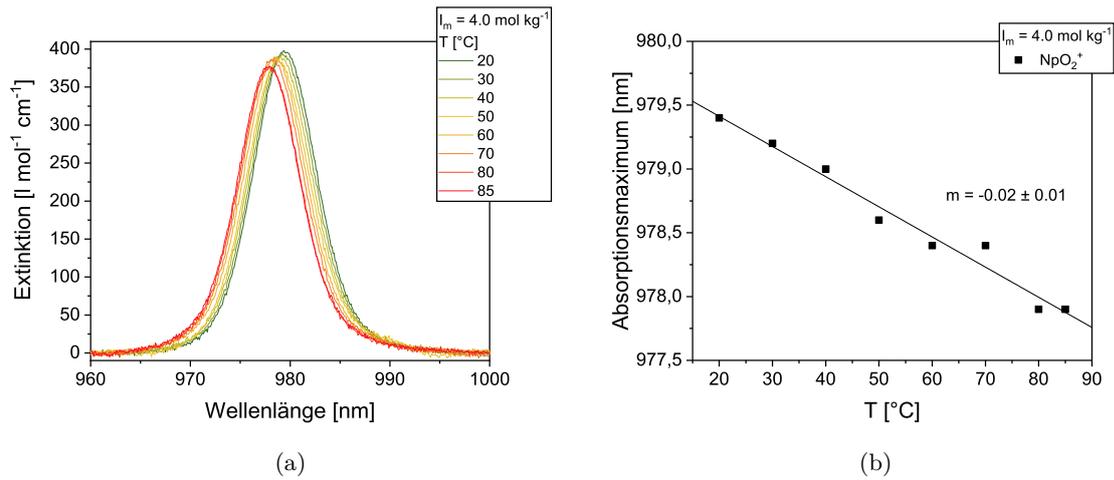


Abbildung A.14.: (a) Vis/NIR-Absorptionsspektren und (b) hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions als Funktion der Temperatur bei $I_m(LiClO_4) = 4.0$.

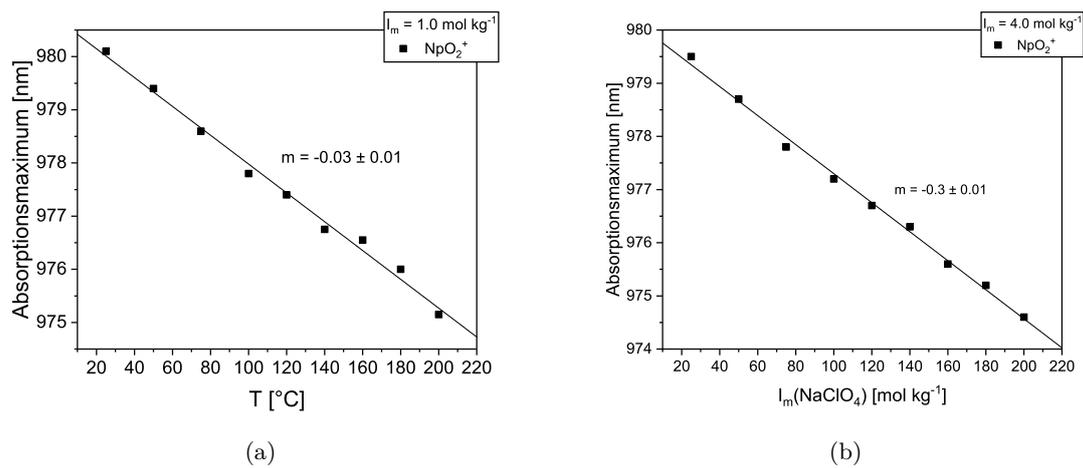


Abbildung A.15.: Hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions in der Hochtemperaturzelle als Funktion der Temperatur bei $I_m(NaClO_4) = 1.0$ (a) und 4.0 (b).

B. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
An	Actinid
Am	Americium
aq.	wässrig
ATR	Attenuated Total Reflection (engl.): abgeschwächte Totalreflektion
Cm	Curium
COSMO	Conductor-like Screening Model
D	Verteilungskoeffizient von Np zwischen organischer und wässriger Phase
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ϵ	molarer, dekadischer Absorptionskoeffizient [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FT	Fourier Transformation
Gl.	Gleichung
HDEHP	Di(2-ethylhexyl)-phosphonsäure
I_m	Ionenstärke in [$\text{mol (kg}\cdot\text{H}_2\text{O)}^{-1}$]
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
Koord.mod.	Koordinationsmodus
L	Ligand
Lit.	Literatur
Ln	Lanthanid
LMWOC	Low Molecular Weight Organic Compounds
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung
NIR	Nahes Infrarot
Np	Neptunium
org.	organisch
PMBP	4-Benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on
Pu	Plutonium
p.w.	Ergebnisse der vorliegenden Arbeit
SIT	Specific Ion Interaction Theory
Sp	Superplastizicer

T	Temperatur
Tab.	Tabelle
Th	Thorium
TRLFS	Time resolved laser fluorescence spectroscopy (engl.): Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie
U	Uran
Vis	Visible (engl.): Spektralbereich des Sichtbaren Lichts
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
F^-	Fluorid
Cl^-	Chlorid
NO_2^-	Nitrit
NO_3^-	Nitrat
SO_4^{2-}	Sulfat
Ox^{2-}	Oxalat
Mal^{2-}	Malonat
$Succ^{2-}$	Succinat
Lac^-	Lactat
Mal^{2-}	Malat
$Tart^{2-}$	Tartrat

C. Publikationen

Beiträge in Fachzeitschriften

M. M. Maiwald, D. Fellhauer, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak. **2019**. *Applied Geochemistry*, 104: 10-18.

M. M. Maiwald, T. Sittel, D. Fellhauer, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak. **2018**. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 116: 309-15.

M. M. Maiwald, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak. **2018**. *New Journal of Chemistry*, 42: 7796-802.

M. M. Maiwald, A. T. Wagner, J. Kratsch, A. Skerencak-Frech, M. Trumm, A. Geist, P. W. Roesky, P. J. Panak. **2017**. *Dalton Transactions*, 46: 9981-94.

M. M. Maiwald, K. Müller, K. Heim, D. R. Fröhlich, N. L. Bahnik, J. Rothe, K. Dardenne, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak. *Thermodynamic functions and structural parameters of the Np(V) lactate complexes*. (in preparation).

M. M. Maiwald, K. Dardenne, J. Rothe, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak. *The complexation of Np(V) with formate: Thermodynamics und structures*. (in preparation).

D. R. Fröhlich, C. Koke, M. M. Maiwald, C. Chomyn, J. Plank, P. J. Panak. **2019**. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 207: 270-75.

D. R. Fröhlich, M. M. Maiwald, F. Taube, J. Plank, and P. J. Panak. **2017**. *Dalton Transactions*, 46: 4093-100.

M. Trumm, Ch. Adam, C. Koke, M. M. Maiwald, S. Höfener, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, B. Schimmelpfennig. **2017**. *Molecular Physics*, 116: 507-14.

A. Skerencak-Frech, M. M. Maiwald, M. Trumm, D. R. Froehlich, P. J. Panak. **2015**. *Inorganic Chemistry*, 54: 1860-68.

Beiträge auf Konferenzen

- 04/2019 M. M. Maiwald, D. R. Fröhlich, K. Dardenne, J. Rothe, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak. Vortrag auf der Journées des Actinides 2019 Konferenz, Erice (Italien): Complexation of Np(V) with OH functionalized carboxylates: structures and thermodynamics.
- 05/2018 M. M. Maiwald, D. R. Fröhlich, K. Dardenne, J. Rothe, A. Rossberg, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak. Vortrag auf der Radchem 2018 Konferenz, Marienbad (Tschechien): Structure and thermodynamics of neptunium (V) complexes with dicarboxylates.
- M. M. Maiwald, D. Fellhauer, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak. Vortrag auf der Radchem 2018 Konferenz, Marienbad (Tschechien): Thermodynamics of the complexation of neptunium (V) with halides in aqueous solution at elevated temperatures.
- 09/2017 M. M. Maiwald, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak. Poster auf dem GdCh WiFo 2017, Berlin (Deutschland): Komplexierung von Np(V) mit Carboxylatliganden als Funktion der Temperatur und Ionenstärke. Eine Absorptions- und EXAFS-spektroskopische Studie..
- 07/2017 M. M. Maiwald, D. Fellhauer, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak. Vortrag auf der Actinides 2017 Konferenz, Sendai (Japan): Thermodynamics of the neptunium (V) complexation with fluoride and sulfate at elevated temperatures.



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

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

Spektroskopische Speziation und thermodynamische Charakterisierung der Komplexbildung des Np(V)-Ions
.....

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

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe
Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene
Inhalte als solche kenntlich gemacht. / *I have only used the sources indicated and have not made
unauthorised use of services of a third party. Where the work of others has been quoted or
reproduced, the source is always given.*

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich ~~wie folgt~~ bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder
Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt. / *I have not yet/~~have
already~~¹⁾ presented this thesis or parts thereof to a university as part of an examination or degree.*

Titel der Arbeit / *Title of the thesis:*.....

Hochschule und Jahr / *University and year:*.....

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

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich. / *I confirm that the declarations made
above are correct.*
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen
oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt. / *I am aware of the importance of
a sworn affidavit and the criminal prosecution in case of a false or incomplete affidavit*

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

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

.....
Unterschrift / *Signature*

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die
Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung. / *Please cross out what is
not applicable. If applicable, please provide: the title of the thesis that was presented elsewhere, the name of the
university, the year of presentation and the type of examination or degree.*