

FZR-414



Wissenschaftlich-Technische Berichte
FZR-414 November 2004 ISSN 1437-322X

Katja Schmeide, Gerhard Geipel, Gert Bernhard

**Abtrennung von Uran aus wässriger
Lösung durch Calix[6]arene mittels
Flüssig-Flüssig-Extraktion sowie
Festphasen-Extraktion**



Forschungszentrum
Rossendorf

Wissenschaftlich- Technische Berichte
FZR-414
November 2004

Katja Schmeide, Gerhard Geipel, Gert Bernhard

**Abtrennung von Uran aus wässriger Lösung durch
Calix[6]arene mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion
sowie Festphasen-Extraktion**



Forschungszentrum
Rossendorf

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 0339917/3 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Vorhaben:

INTEGRIERTER UMWELTSCHUTZ IN DER TEXTILINDUSTRIE: ABTRENNUNG VON URANYLIONEN AUS SICKER- UND GRUNDWÄSSERN MIT URANOPHILEN CALIXARENEN

Zusammenfassung

Es wurden Analysendaten zu Sicker- und Grubenwässern relevanter urankontaminierter Standorte zusammengestellt. Weiterhin wurde die Uranspeziation in ausgewählten Sicker- und Grubenwässern des ehemaligen Uranbergbaus mittels spektroskopischer Methoden (TRLFS, LIPAS) untersucht. Für alle interessierenden Wässer wurden thermodynamische Speziationsrechnungen erstellt, die durch die experimentellen Untersuchungen validiert werden konnten. Die Kenntnis der Uranspeziation in Abhängigkeit vom pH-Wert bildet die Grundlage für die Optimierung der Uranabtrennung mittels uranophiler Calixarene.

Die Eignung verschiedener Calix[n]aren-Typen für die Uranylextraktion aus wässriger Lösung wurde mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Variation der Zusammensetzung der wässrigen Phase und des organischen Lösungsmittels untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass COOH-derivatisierte Calix[6]arene gute Extraktionseigenschaften aufweisen und selbst im sauren pH-Bereich angewendet werden können. Folgende Extraktionskonstanten wurden bestimmt: ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$: $\log K_{\text{ex}1,1} = -2.84 \pm 0.14$ (CH_2Cl_2), ${}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$: $\log K_{\text{ex}1,1} = -3.11 \pm 0.08$ (CHCl_3) und $\text{Non}{}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$: $\log K_{\text{ex}1,1} = -3.09 \pm 0.17$ (CHCl_3). Die Untersuchung der Selektivität der Calix[n]arene erfolgte in Gegenwart von Metallionen, die in Sicker- bzw. Grubenwässern des ehemaligen Uranbergbaus enthalten sind. In Gegenwart von Erdalkalimetallionen (Magnesium, Calcium, Barium) wird die Uranylextraktion aus wässriger Lösung im untersuchten pH-Bereich zwischen pH 2.6 und pH 4.1 erhöht. Im Vergleich zur Uranylextraktion in Abwesenheit von Konkurrenzionen wird die Uranylextraktion aus synthetischen Grubenwässern durch Konkurrenzionen im pH-Bereich größer pH 4 erhöht und bei pH-Werten kleiner pH 4 verringert. D.h., die COOH-derivatisierten Calix[6]arene sind als effektive Extraktionsmittel für die selektive Uranylabtrennung aus umweltrelevanten Wässern bei pH-Werten größer 4 geeignet und können für Praxisanwendungen eingesetzt werden.

Die Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch calixarenmodifizierte Vliese wurde in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Uranylkonzentration in Abwesenheit und Gegenwart von Konkurrenzionen in Batchexperimenten untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die calixarenmodifizierten Vliese für eine Abtrennung von Uran aus wässriger Lösung ab pH 4 anwendbar sind. Maximal 7.6×10^{-7} mol Uran werden pro 1 g der calixarenmodifizierten Vliese bei pH 5 gebunden. Um das Abtrennvermögen der calixarenmodifizierten Vliese in umweltrelevanten Wässern zu testen, wurde die Uranylabtrennung aus synthetischen Grubenwässern untersucht. Bei pH 5 wurde kein Einfluss der Konkurrenzionen auf die Uranylabtrennung festgestellt. Dagegen sinkt die Selektivität der calixarenmodifizierten Vliese gegenüber Uranylionen in calcium- und carbonatreichen Wässern bei pH 7. Die Ausrüstung der Vliese mit Calixaren muss weiter optimiert werden. Eine Anwendung von Tensiden während des Ausrüstungsprozesses der Vliese mit Calixaren wirkt sich nachteilig auf die Uranylabtrennung aus wässriger Lösung aus.

Die Untersuchungen zur Reversibilität der Uranbindung an calixarenausgerüsteten Polyestervliesen haben gezeigt, dass unter umweltrelevanten Bedingungen (neutraler pH-Bereich) das Uran fest an die calixarenmodifizierten Vliese gebunden ist und nicht mobilisiert werden kann. Dagegen ist unter sauren pH-Bedingungen eine fast vollständige Regenerierung der calixarenmodifizierten Vliese möglich. Die regenerierten textilen Filtermaterialien können für weitere Uranabtrennungszyklen eingesetzt werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Calix[n]arene – Struktur, Eigenschaften, Anwendungen, Immobilisierung	2
3	Aufgabenverteilung innerhalb des Verbundprojektes	4
4	Charakterisierung relevanter Wässer einschließlich Untersuchungen zur Speziation des Urans	5
4.1	Analyse relevanter Wässer	5
4.2	Untersuchungen zur Speziation des Urans als Funktion von pH, Ionenstärke, CO ₂ -Partialdruck	6
4.2.1	Tailingwasser Helmsdorf	6
4.2.2	Sicker- und Grubenwasser des Gebietes Schlema	10
4.2.3	Grubenwasser Königstein	11
5	Uranylextraktion aus wässriger Lösung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion	13
5.1	Übersicht der im FZR untersuchten Calix[n]arene	13
5.2	Experimentelles	15
5.3	Voruntersuchungen	15
5.4	Uranylextraktion in Abwesenheit von Konkurrenzionen	17
5.5	Uranylextraktion in Anwesenheit von Konkurrenzionen	23
5.5.1	Einfluss von Erdalkalimetallionen (Mg, Ca, Ba) auf die Uranylextraktion	23
5.5.2	Uranylextraktion aus synthetischen Grubenwässern	28
5.6	TRLFS-Untersuchungen	30
5.7	Zusammenfassung: Eignung der untersuchten Calix[n]arene zur Uranylextraktion aus wässriger Lösung	33
6	Uranylabtrennung aus wässriger Lösung mittels Festphasen-Extraktion	34
6.1	Übersicht der im FZR untersuchten calixarenmodifizierten Vliese	34
6.2	Experimentelles	35
6.3	Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch calixarenmodifizierte Vliese in Abhängigkeit vom pH-Wert	36
6.4	Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch calixarenmodifizierte Vliese in Abhängigkeit von der Uranylkonzentration	43
6.5	Kinetik der Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch calixarenmodifizierte Vliese	44
6.6	Einfluss von Konkurrenzionen auf die Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch calixarenmodifizierte Vliese	45

6.7	Remobilisierbarkeit des gebundenen Urans von uranbeladenen calixaren-modifizierten Vliesen	47
7	Schlussfolgerung	53
8	Danksagung	53
9	Literatur	54

1 Einleitung

Die Sanierung ehemaliger Uranbergbaustandorte, wie die in den früheren Bergbaugebieten Sachsens und Thüringens, erfordert unter anderem eine Behandlung schadstoffbelasteter Wässer. Für die Abtrennung radioaktiver und nichtradioaktiver Kontaminanten (Uran, Thorium, Radium, Arsen, Cadmium, Blei usw.) aus Sicker- und Grubenwässern müssen sowohl bezüglich der Quantität der kontaminierten Wässer als auch bezüglich der Konzentration der Kontaminanten kosteneffektive Wasserreinigungsmethoden ausgewählt werden. Verschiedene konventionelle wie auch innovative Wasserbehandlungsmethoden (z.B. Ionenaustausch; direkte Aus-/Mitfällung durch gezielte Beeinflussung des pH-Wertes bzw. Redoxpotentials; biologische Reinigungsverfahren unter Anwendung von Bakterien, Algen und Hefen; natürliche und künstliche Wetlandsysteme bzw. reaktive Wände) sind prinzipiell zur Sanierung urankontaminierter Grund- und Sickerwässer geeignet [1-14]. Die konventionellen technologischen Wasserbehandlungsmethoden sind insbesondere für große Volumina belasteter Wässer (z.B. Gruben- und Flutungswässer von Bergwerken, Tagebauen oder Absetzanlagen) bzw. für hochkontaminierte Wässer geeignet und ökonomisch vertretbar. Für kleinere Sanierungsobjekte ($< 20 \text{ m}^3/\text{h}$) bzw. für Bergbauwässer mit niedrigen Urankonzentrationen werden Verfahren benötigt, die ein selektives Abtrennen von Uran aus kontaminierten Wässern gewährleisten und gleichzeitig durch begrenzten technischen Aufwand nur relativ geringe Kosten verursachen.

In der Literatur wurde die Anwendung von Calix[6]arenen mittels Lösungsmittelextraktion zur selektiven Uranabtrennung aus kontaminierten Wässern [z.B.: 15-17] beschrieben. Insbesondere Calix[6]arene, die am unteren Rand mit Carboxyl- bzw. Hydroxamgruppen funktionalisiert sind, sind zur Uranabtrennung geeignet. Um in der Praxis die effektive Abtrennung von Uran aus urankontaminierten Wässern zu erleichtern, ist es sinnvoll, uranophile Calixarene an Trägermaterialien zu immobilisieren.

Im Rahmen des Verbundprojektes ‚Integrierter Umweltschutz in der Textilindustrie: Abtrennung von Uranylionen aus Sicker- und Grundwässern mit uranophilen Calixarenen‘, an dem das Deutsche Textilforschungszentrum Nord-West e.V. (Krefeld), das Forschungszentrum Rossendorf e.V. (Dresden), die Sensient Imaging Technologies GmbH, SynTec Division (Wolfen) und die Thomas Josef Heimbach GmbH & Co. (Düren) beteiligt waren, wurde eine neue Prozedur zur Reinigung urankontaminierter Wässer unter Anwendung von Calix[6]arenen, die an textilen Trägermaterialien fixiert wurden, entwickelt. Diese Methode sollte eine gezielte Abtrennung von Uran aus gering belasteten Wässern ermöglichen, eine einfache Handhabung des calixarenmodifizierten Materials vor Ort erlauben, keine permanente Überwachung und Steuerung benötigen und nur einen geringen Wartungsaufwand erfordern.

In der vorliegenden Arbeit werden die im Forschungszentrum Rossendorf (FZR) durchgeführten Untersuchungen zur Überprüfung der Eignung der calixarenmodifizierten Vliese zur Uranylabtrennung aus wässriger Lösung vorgestellt, wie auch alle Voruntersuchungen, die zur Auswahl geeigneter Calixarenderivate und zur Optimierung der Uranylabtrennung aus wässriger Lösung notwendig waren.

2 Calix[n]arene – Struktur, Eigenschaften, Anwendungen, Immobilisierung

Calix[n]arene sind makrozyklische Moleküle, die durch die baseninduzierte Kondensationsreaktion von para-substituierten Phenolen mit Formaldehyd synthetisiert werden (Abb. 1). In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen entstehen ringförmige Liganden mit 4 bis 8 Phenoleinheiten, die über Methylengruppen, ortho-ständig zu den phenolischen OH-Gruppen, verknüpft sind [18,19].

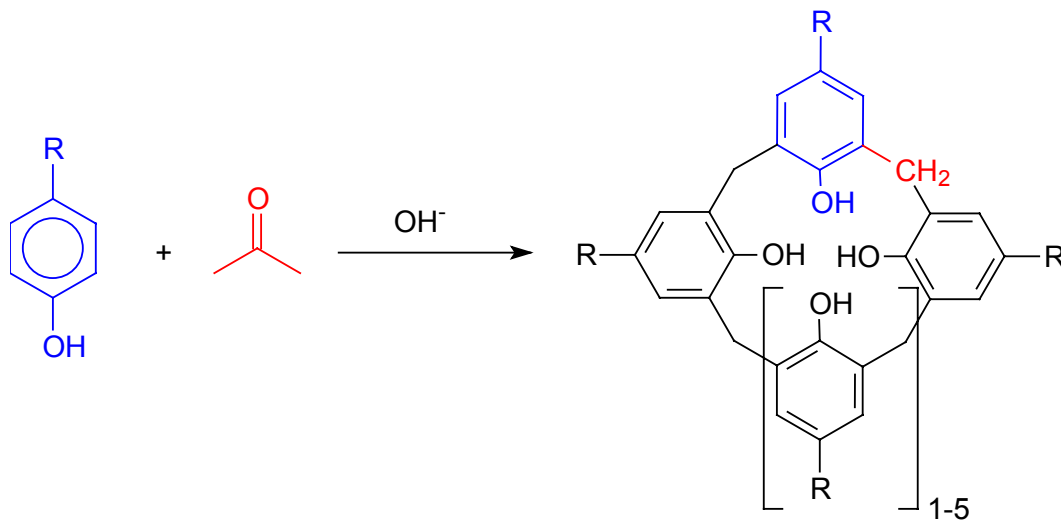


Abbildung 1: Darstellung von Calix[n]arenen ($n = 4 - 8$) durch Kondensationsreaktion von para-substituierten Phenolen und Formaldehyd.

Calix[n]arene können an den phenolischen Gruppen (bezeichnet als lower rim), sowie an den dazu para-ständigen Positionen der phenolischen Ringe (bezeichnet als upper rim) funktionalisiert werden (Abb. 2). Durch geeignete Substituenten am lower rim kann die Selektivität der Calix[n]arene gegenüber bestimmten Gastsubstanzen gesteuert werden, während durch funktionelle Gruppen am upper rim die Löslichkeit der makrozyklischen Verbindung gesteuert werden kann.

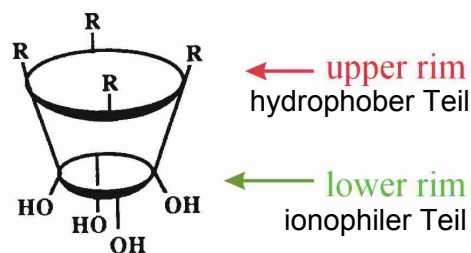


Abbildung 2: Kelchförmige Gestalt eines Calix[4]arens.

Das große Potential der Calixarene besteht darin, dass sie die Möglichkeit bieten, molekulare Strukturmerkmale zu variieren, insbesondere Ringgröße, Hydrophobizität, molekulare Flexibilität als auch Art, Anzahl und Position der kationenaustauschenden und ionophilen Gruppen [20]. Somit können die Calixarene für spezielle technische Anwendungen maßgeschneidert werden, wodurch eine hohe Selektivität gegenüber Gastsubstanzen erreicht wird. Calix[n]arene finden breite Anwendung für präparative Metallextraktion als auch für Metallanalytik. Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetall-, Lanthanoiden-,

Nichtmetall- und organische Kationen sind mit Calix[n]arenen komplexiert worden. Weiterhin ist die Komplexierung von anionischen Spezies, Kohlenwasserstoffen und Fullerenen aus der Literatur bekannt.

Immobilisierung von Calix[n]arenen

Bisher wurde in der Literatur eine Anbindung von Calixarenen an Kohlehydrate durch Cyanurchlorid [21], Isothiocyanate [22], Alkylketten [23], Silicagel über Silankopplung [24,25] bzw. an Polymere [26-29] beschrieben.

Innerhalb des Verbundprojektes wurden uranophile Calix[6]arene über Textilveredlungsverfahren auf der Oberfläche von Polyester dauerhaft fixiert. Polyester bietet sich als Trägermaterial an, da dieses Material kostengünstig herzustellen ist und nach Verarbeitung zu Filzen bzw. Vliesen gute mechanische und chemische Eigenschaften besitzt. Um die permanente Fixierung der Calix[n]arene an dem polymeren Trägermaterial zu ermöglichen, wurden die Calix[6]arene am upper rim im Idealfall mit einer, maximal zwei langkettigen 1-Alkylgruppen derivatisiert [30]. Die für die Komplexierung ionischer Gastverbindungen relevanten Gruppen des lower rims werden dabei nicht beeinflusst. Bei der Anbindung an den Polyester diffundiert die hydrophobe Gruppe oberhalb der Glasstemperatur des Trägermaterials in die Matrix des Polyesters. Nach Abkühlung unter die Glasstemperatur sind die eindiffundierten Molekülteile in der Polymermatrix mechanisch gebunden.

Die Verankerung eines Calix[6]arens mit einer 1-Nonylgruppe an einem textilen Trägermaterial ist in Abb. 3 schematisch dargestellt.

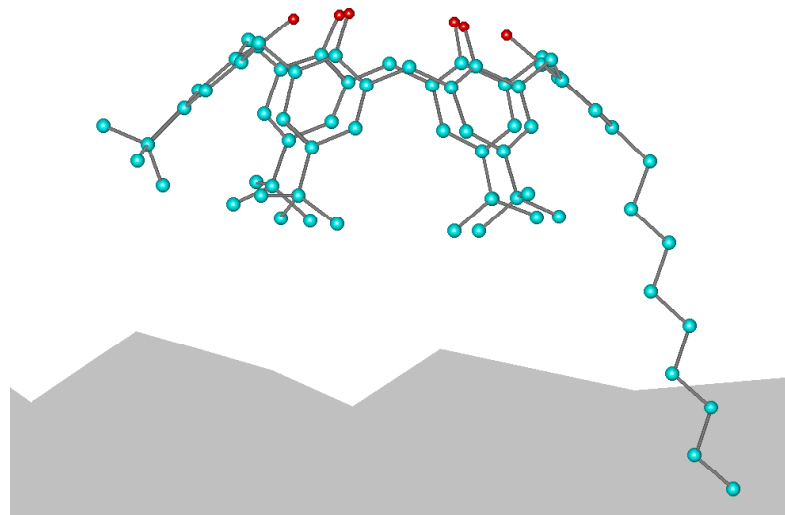


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Verankerung von NonylButyl[6]H über die 1-Nonylgruppe auf einem Trägermaterial [31].

Im gemeinsamen Abschlussbericht der Projektpartner zum Verbundprojekt [32] sind die Details zur Synthese der Calix[n]arene, zur Auswahl geeigneter Filterstoffe, sowie zur Fixierung der Calix[6]aren-Derivate an textilen Trägermaterialien ausführlich dargestellt.

3 Aufgabenverteilung innerhalb des Verbundprojektes

Die wesentlichsten Aufgaben der Projektpartner innerhalb des Verbundprojektes sind im Folgenden zusammengefasst:

- Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V., Krefeld: Synthese von Calix[n]arenen im Labormaßstab sowie Fixierung von uranophilen Calix[6]arenen an textilen Trägermaterialien.
- Sensient Imaging Technologies GmbH, SynTec Division, Wolfen: Synthese von Calix[n]arenen im kleintechnischen Maßstab.
- Thomas Josef Heimbach GmbH & Co., Düren: Auswahl geeigneter textiler Materialien sowie Fixierung von uranophilen Calix[6]arenen an textilen Trägermaterialien.
- Forschungszentrum Rossendorf e.V. (FZR), Dresden:
 - Experimentelle Ermittlung der in ausgewählten urankontaminierten Flutungs-, Grund- und Haldensickerwässern real vorliegenden Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der chemischen Zusammensetzung der Wässer. Die erlangten Kenntnisse sind Voraussetzung für die Festlegung einer Abtrennungsstrategie.
 - Untersuchung der Uranylextraktion aus wässriger Phase durch die von den Kooperationspartnern bereitgestellten Calix[n]arene mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion. Die Untersuchung der Selektivität dieser Calix[n]arene und die Bestimmung von Extraktionskonstanten erfolgt mit dem Ziel, geeignete Calix[n]arene für eine Praxisanwendung auszuwählen.
 - Untersuchung der Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch Festphasen-Extraktion unter Anwendung von calixarenmodifizierten Vliesen. Hier ist zu prüfen, ob die Fixierung der supramolekularen Komplexbildner deren Komplexbildungseigenschaften und somit die Effektivität der Uranylabtrennung ändert. Parameter wie pH-Wert, konkurrierende Ionen (Alkaliionen, Erdalkaliionen, Schwermetalle), Temperatur, Huminsäuren, Durchströmungsgeschwindigkeit usw. können einen Einfluss auf die Abtrennung von Uranylionen haben.
 - Bestimmung von Bedingungen, unter denen das an den Filterstoffen gebundene Uran remobilisiert werden kann. Die erhaltenen Erkenntnisse dienen dazu, Möglichkeiten der Regenerierung der beladenen Filtermaterialien zu entwickeln bzw. Recyclingstrategien zu erarbeiten.
 - Funktionsüberprüfung der calixarenmodifizierten Vliese durch Abtrennungsversuche mit Wässern praxisrelevanter Schadstoffkonzentration. Auf diese Weise kann überprüft werden, ob die Filtermaterialien für den Einsatz an konkreten Schadensfällen geeignet sind.

Die im Forschungszentrum Rossendorf erhaltenen Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

4 Charakterisierung relevanter Wässer einschließlich Untersuchungen zur Speziation des Urans

4.1 Analyse relevanter Wässer

In verschiedenen Regionen des ehemaligen Uranbergbaus wurden repräsentative Wasserproben unter oxidierenden Bedingungen gesammelt und deren Elementgehalt mittels induktiv gekoppelter Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS) und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt. Die Anionen wurden mittels Ionenchromatographie bestimmt. Vor den Messungen wurden alle Wasserproben filtriert (450 nm). In Tabelle 1 sind die für Wasser des Deponiegeländes Freital, Sicker- und Grubenwasser der Bergbauregion Schlema, für Grubenwasser des Uranbergwerks Königstein und für Tailingwasser Helmsdorf ermittelten Analysendaten (Gehalte an Kationen, Anionen, pH, TOC) zusammengefasst.

Tabelle 1: Chemische Analysendaten urankontaminierter Wässer verschiedener Bergbauregionen

Komponente	Konzentration (mmol/L)				
	Deponie- gelände Freital ^a	Sickerwasser Schlema ^b	Grubenwasser Schlema	Grubenwasser Königstein	Tailingwasser Helmsdorf
Ca ²⁺	4.0	7.8	6.9	13.7	0.3
Mg ²⁺	2.0	17.1	11.6	2.9	0.9
Na ⁺	4.3	0.5	20.6	37.0	166.3
K ⁺	1.9	0.3	1.0	0.3	0.9
Fe ²⁺				5.4	
Fe ³⁺	0.7 ^c	0.06 ^c		14.3	
Al ³⁺		0.004		7.4	
UO ₂ ²⁺	0.002	0.009	0.021	0.25	0.025
SO ₄ ²⁻	8.4	25.6	20.7	62.5	35.6
HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	2.8	0.45	3.9	0.1	10.3
PO ₄ ³⁻	0.007	<0.02	<0.02	0.2	0.29
AsO ₄ ³⁻	0	0.01	0.03	0.03	0.52
Cl ⁻	3.4	0.1	3.3	21.2	25.8
TOC (mg/L)	7	1.0	62.0	5	132.0
pH	7.2	7.82	7.13	2.2	9.76

^a Auslauf des verrohrten Hüttengrundbaches (beeinflusst durch Sickerwässer aus der Paul - Berndt - Halde und dem Schlammteich 1).

^b Halde Nr. 66.

^c Eisen gesamt.

Für die in Tabelle 1 angegebenen analytischen Daten wurde die Verteilung der Uran(VI)-Spezies mit dem Speziationsrechnungsprogramm EQ3/6 [33] unter Anwendung der NEA Datenbasis [34] als Funktion des pH-Wertes berechnet (siehe auch Abschnitt 4.2).

Abbildung 4 zeigt exemplarisch die berechnete Uranspeziation für den Hüttengrundbach im Deponiegelände Freital. Dessen Wasserqualität wird durch Sickerwässer aus der Paul - Berndt - Halde und

dem Schlammteich 1 beeinflusst. Die Uranspeziation in diesem Wasser wird durch $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ dominiert.

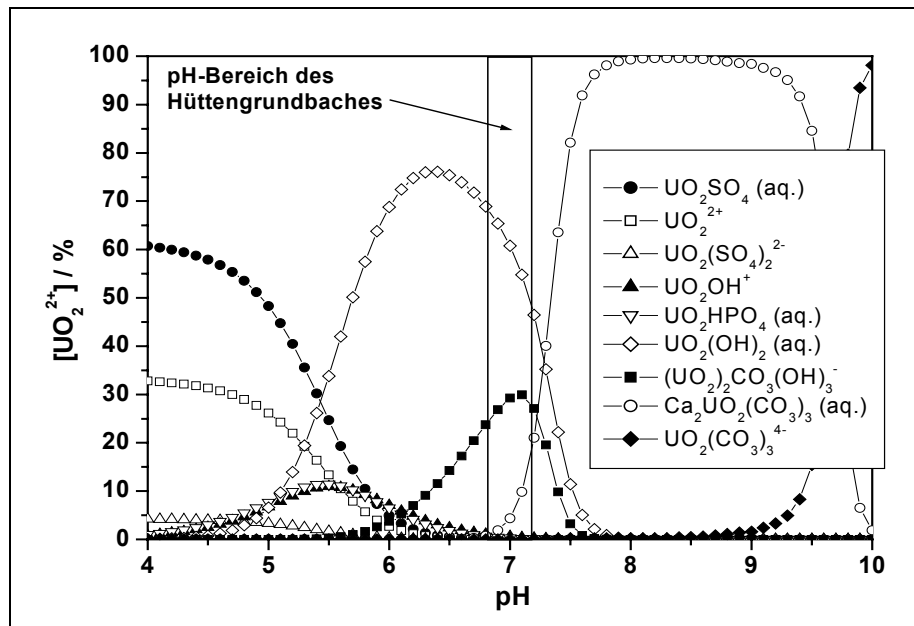


Abbildung 4: Uranspeziationsverteilung im Auslauf des verrohrten Hüttengrubnbaches ($I = 0.029 \text{ M}$, $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$).

4.2 Untersuchungen zur Speziation des Urans als Funktion von pH, Ionenstärke, CO_2 -Partialdruck

Um die Migration von Uran vorhersagen zu können und um effektive Wasserreinigungstechnologien (z.B. unter Anwendung uranophiler Calixarene) erarbeiten zu können, müssen die in Grund-, Sicker- und Grubenwässern des ehemaligen Uranbergbaus vorliegenden Uranspezies bekannt sein.

Wir bestimmten die Uranspeziation in ausgewählten Sicker- und Grubenwässern experimentell unter Anwendung zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) [35] und Photoakustik (LIPAS) [36]. Für diese Untersuchungen wurde das Tailingwasser Helmsdorf, Sicker- und Grubenwasser des Gebietes Schlema und Grubenwasser des Uranbergwerks Königstein ausgewählt. Dabei wurden in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Wässer verschiedene Lösungskomplexe nachgewiesen, die größtenteils in der Literatur schon bekannt sind. Die in den Wasserproben, u.a. auch unter Variation des pH-Wertes, experimentell bestimmte Uranspeziation wurde mit thermodynamischen Speziationsrechnungen verglichen, um diese zu validieren.

4.2.1 Tailingwasser Helmsdorf

Das Tailingwasser Helmsdorf, welches neben Arsenat und Phosphat viel Carbonat aber nur wenig Calcium enthält, zeigt bei dem originalen pH-Wert von etwa 9.8 kein Uranylfluoreszenzsignal. Dies ist

bereits ein Hinweis auf das Vorliegen von Uranylcarbonat-Komplexen, da diese in der Regel keine Fluoreszenz zeigen. Somit kann die TRLFS bei diesem pH-Wert nicht eingesetzt werden, um die in Lösung vorliegenden Uranyl-Spezies zu bestimmen. Deshalb kam die LIPAS zur Anwendung. In Abb. 5 ist das LIPAS-Spektrum des Tailingwassers im Wellenlängenbereich 440 bis 480 nm dargestellt. Die Absorptionsbanden sind charakteristisch für den Uranylcarbonat-Komplex ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$), welcher bei pH 9.8 die Hauptspezies darstellt.

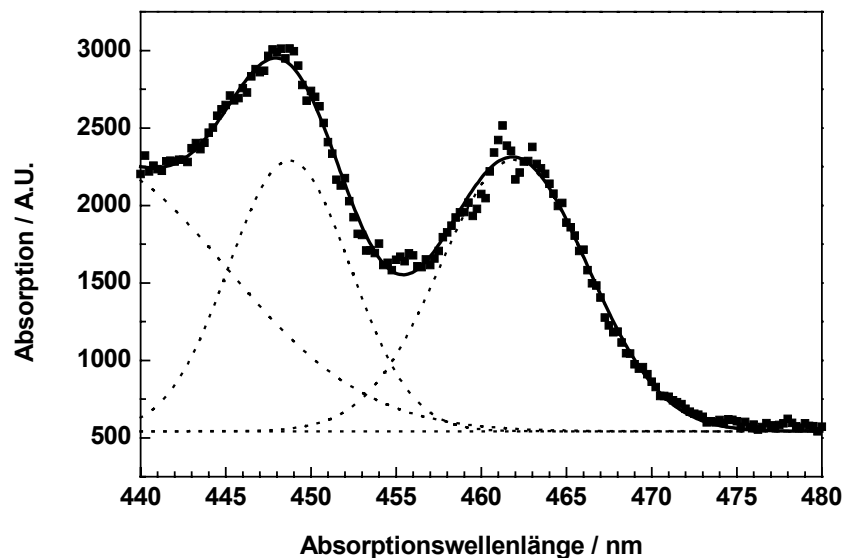


Abbildung 5: LIPAS-Spektrum des Tailingwassers Helmsdorf.

Eine grundlegende Änderung des pH-Wertes des Tailingwassers durch Verdünnung mit Regenwasser wird aufgrund der großen Wassermenge nicht erwartet. Dagegen kann sich der pH-Wert von relativ kleinen Volumina an Sickerwasser aufgrund von veränderten Umweltbedingungen leicht ändern. Eine Verringerung des pH-Wertes des Tailingwassers würde eine Veränderung der Uranspeziation hervorrufen. Um die Veränderung der Uranspeziation bei sinkendem pH-Wert zu untersuchen, wurde der pH-Wert des Tailingwassers durch Zugabe von Perchlorsäure schrittweise bis auf pH 1.5 erniedrigt und die jeweils vorliegenden Uranspezies mittels TRLFS bestimmt. Abbildung 6 zeigt die Fluoreszenzspektren, die als Funktion des pH-Wertes erhalten wurden (Anregungswellenlänge 266 nm, konstante Verzögerungszeiten). Die Fluoreszenzintensität steigt mit sinkendem pH-Wert des Tailingwassers. Die Struktur der Spektren ist charakteristisch für die meisten Uranspezies.

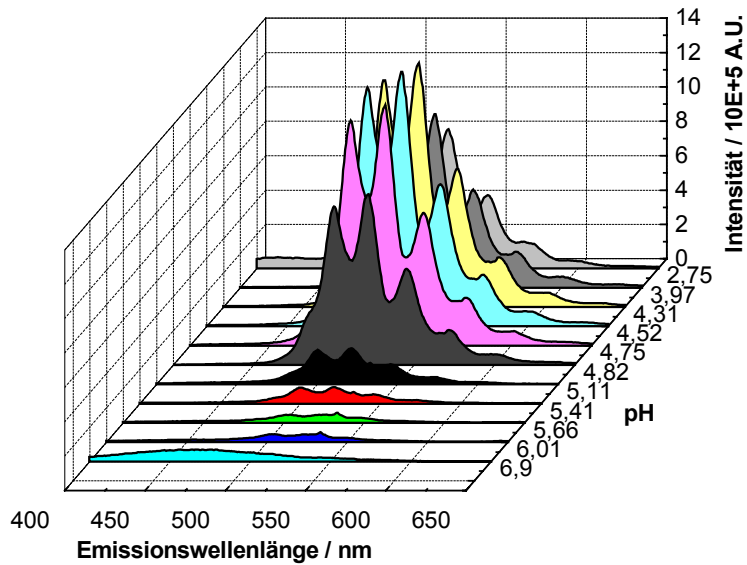


Abbildung 6: TRLFS-Spektren des Tailingwassers als Funktion des pH-Wertes.

Unter Anwendung von Daten, die für Modelllösungen erhalten wurden, welche jeweils nur ein Anion enthalten, wurden die gemessenen Spektren entfaltet. Abbildung 7 zeigt die Entfaltung des Fluoreszenzspektrums des Tailingwassers bei pH 4.43. Als Hauptspezies wurden $\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq.})$ und $\text{UO}_2\text{HAsO}_4(\text{aq.})$ bestimmt. In geringeren Konzentrationen liegen $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq.})$ und $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ vor.

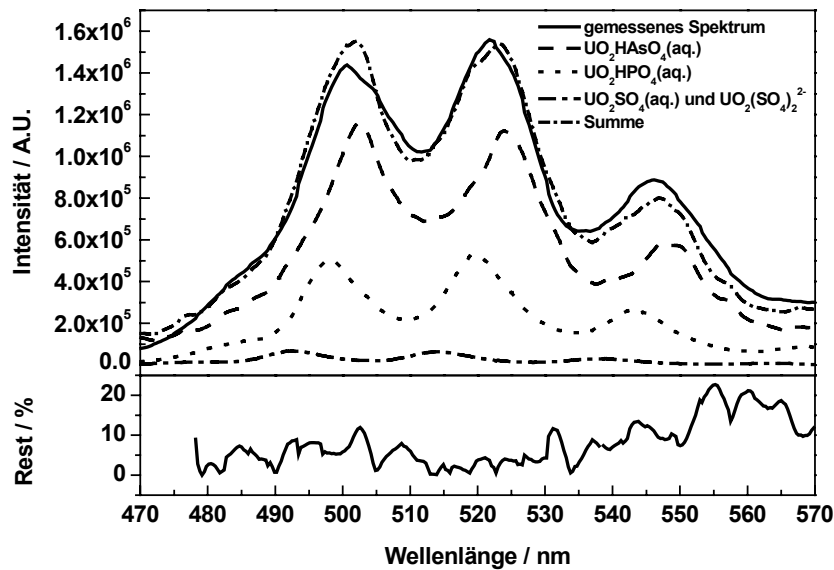


Abbildung 7: Entfaltung des TRLFS-Spektrums des Tailingwassers bei pH 4.43.

Wird der pH-Wert des Tailingwassers weiter erniedrigt, verändert sich das Spektrum nur wenig und die Intensität sinkt etwas. Die Entfaltung des bei pH 1.5 gemessenen Spektrums zeigt eine wichtige Veränderung in der Zusammensetzung der verschiedenen Uranspezies (Abb. 8). Die Fluoreszenzintensität wird nun hauptsächlich durch die beiden Sulfatspezies $\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq.})$ und $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ hervorgerufen, welche durch ihre spektralen Eigenschaften nicht unterschieden werden können. Eine Entfaltung ist nur möglich, wenn die Fluoreszenzlebenszeiten der Uranspezies einbezogen werden. Dies

war jedoch nicht möglich, da andere Substanzen, die ebenfalls im Tailingwasser vorliegen, die Fluoreszenz der Uranspezies quenchen. Die anderen bei pH 1.5 ermittelten Uranspezies sind Uranylarsenate $\text{UO}_2[\text{H}_2\text{AsO}_4]^+$ und $\text{UO}_2[\text{H}_2\text{AsO}_4]_{2(\text{aq})}$. Diese beiden Spezies besitzen sehr intensive Fluoreszenzeigenschaften. Somit ist es möglich, diese Spezies nachzuweisen, selbst wenn sie, wie aus Speziationberechnungen folgt, in geringen Konzentrationen vorliegen.

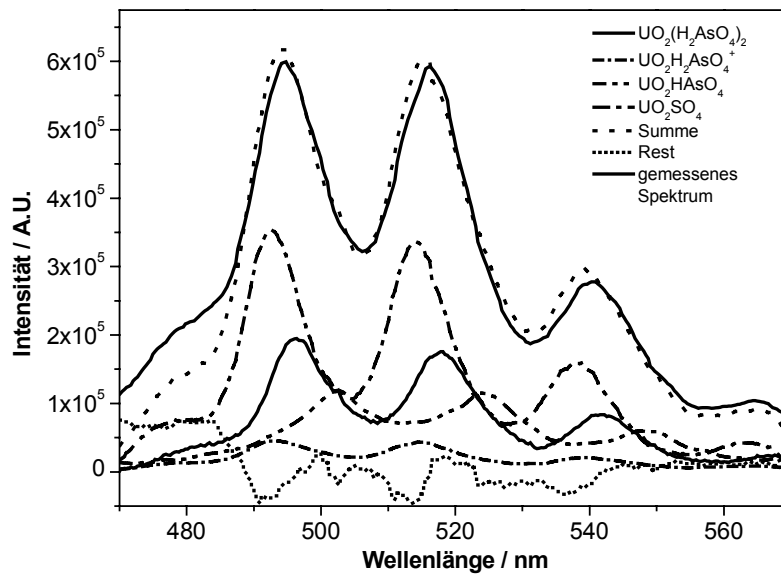


Abbildung 8: Entfaltung des TRLFS-Spektrums des Tailingwassers bei pH 1.5.

Um die Uranspeziationsverteilung des Tailingwassers Helmsdorf bei niedrigen pH-Werten berechnen zu können, wurde die Komplexbildung zwischen Uranyl- und Arsenationen in 0.1 M NaClO_4 im pH-Bereich 1.5 bis 5 unter Anwendung der TRLFS untersucht. Es konnten drei unterschiedliche Uranylarsenat-Komplexe nachgewiesen werden, für die jeweils Komplexbildungskonstanten, Fluoreszenzlebenszeiten sowie Fluoreszenzemissionsbanden bestimmt wurden [37].

Es wurden folgende Komplexbildungskonstanten bestimmt:

$$\text{UO}_2[\text{H}_2\text{AsO}_4]^+ \quad \log \beta^\circ = 21.96 \pm 0.24$$

$$\text{UO}_2[\text{HAsO}_4]_{(\text{aq})} \quad \log \beta^\circ = 18.76 \pm 0.31$$

$$\text{UO}_2[\text{H}_2\text{AsO}_4]_{2(\text{aq})} \quad \log \beta^\circ = 41.53 \pm 0.20$$

Unter Anwendung dieser Komplexbildungskonstanten wurde die in Abb. 9 dargestellte Uranspeziationsverteilung für das Tailingwasser Helmsdorf berechnet. Zwischen den gemessenen Fluoreszenzdaten bei verschiedenen pH-Werten und der Speziationberechnung wurde eine gute qualitative Übereinstimmung gefunden. Die direkte quantitative Analyse der verschiedenen Uranspezies ist gegenwärtig aufgrund der beobachteten Quencheffekte nicht möglich.

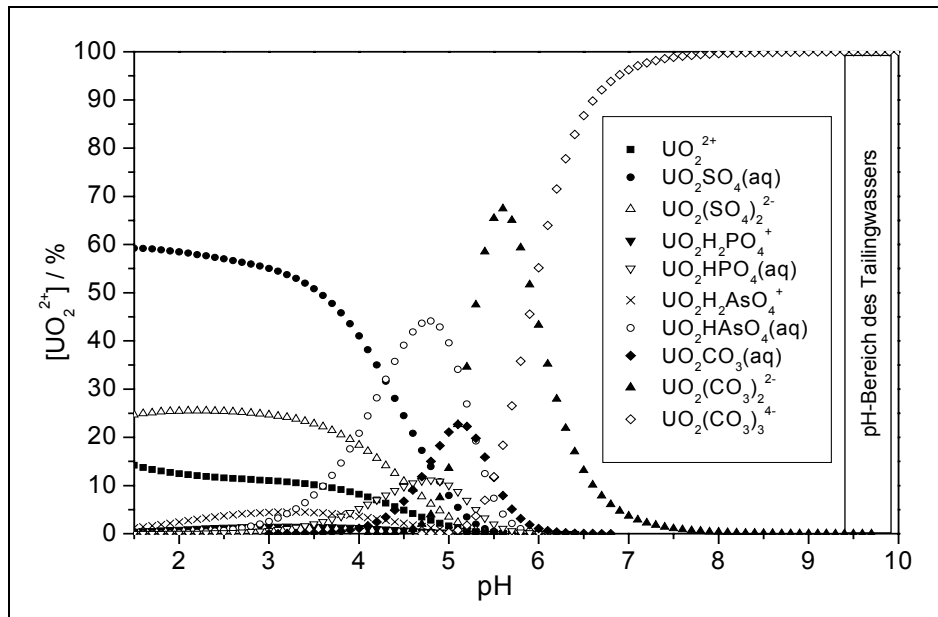


Abbildung 9: Uranspeziationsverteilung im Tailingwasser Helmsdorf als Funktion des pH-Wertes ($p_{\text{CO}_2}: 10^{-3.5} \text{ atm}$).

4.2.2 Sicker- und Grubenwasser des Gebietes Schlema

In Abb. 10 sind die nach verschiedenen Verzögerungszeiten gemessenen TRLFS-Spektren des Grubenwassers Schlema (pH 9.76) dargestellt. Die Spektren zeigen eine Komponente mit einer sehr kurzen Lebenszeit, was auf das Vorliegen organischen Materials hinweist. Weiterhin weisen die Fluoreszenzbanden und deren Lebenszeiten darauf hin, dass die Hauptspezies im Sicker- und Grubenwasser von Schlema ein Calciumuranylcarbonat-Komplex ($\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$) ist.

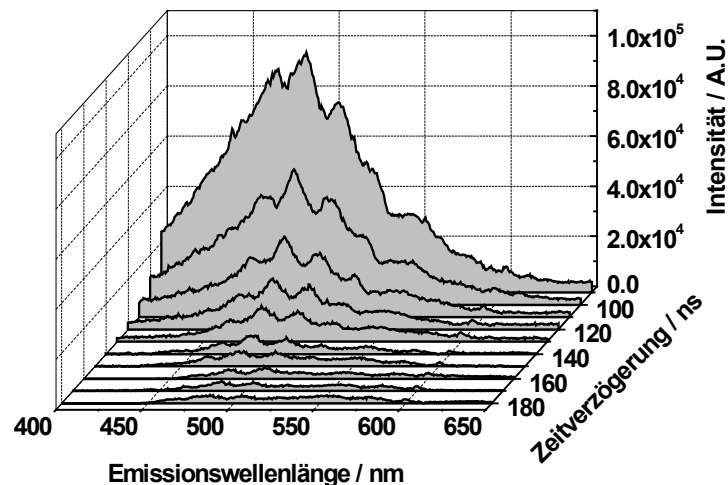


Abbildung 10: TRLFS-Spektren des Grubenwassers Schlema (pH 9.76) nach verschiedenen Verzögerungszeiten gemessen.

Abbildung 11 zeigt die Fluoreszenzspektren, die als Funktion des pH-Wertes erhalten wurden (konstante Verzögerungszeiten). Die Fluoreszenzintensität steigt mit sinkendem pH-Wert des Grubenwassers. Im Vergleich zu dem bei pH 3.55 als Hauptspezies vorliegenden Uranylsulfat ($\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq.})$)

und $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, wird erneut die geringe Fluoreszenzintensität des Calciumuranylcarbonat-Komplexes deutlich.

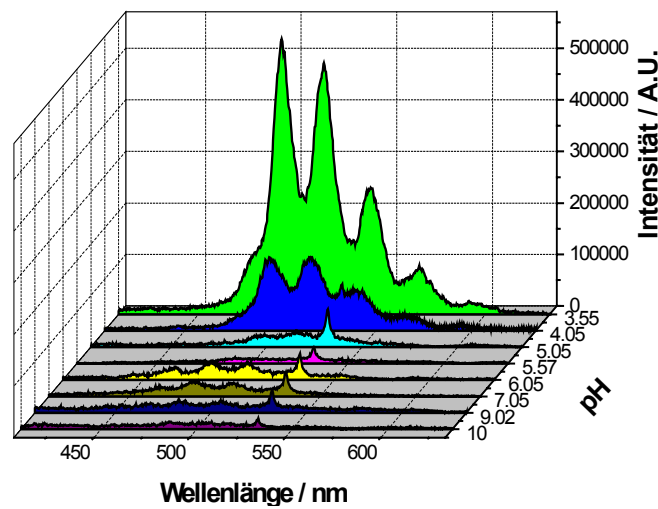


Abbildung 11: TRLFS-Spektrum des Grubenwassers Schlema als Funktion des pH-Wertes.

Für das Sickerwasser der Halde 250, Schlema wurde ebenfalls die Uranspeziation als Funktion des pH-Wertes modelliert (Abb. 12).

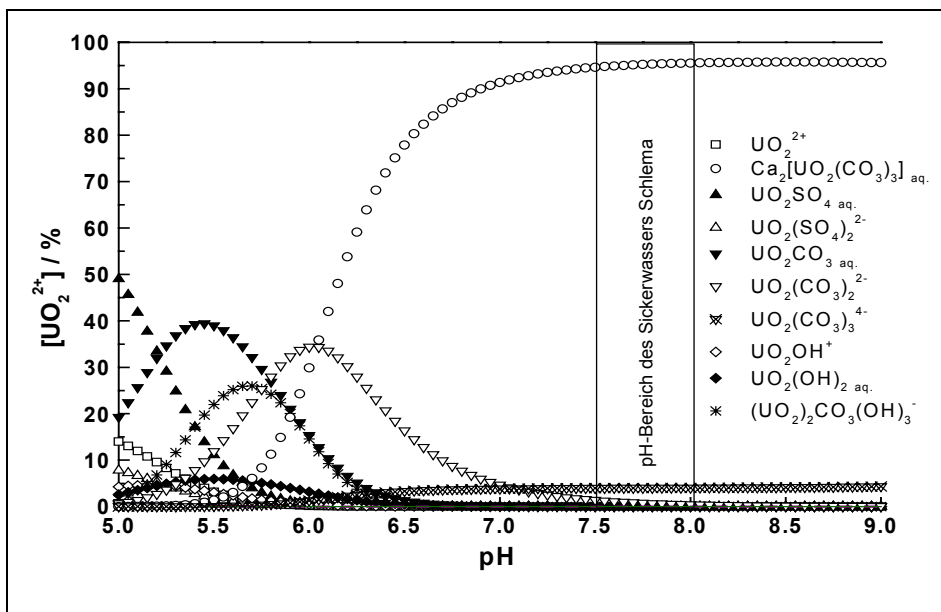


Abbildung 12: Uranspeziationsverteilung im Sickerwasser der Halde 250, Schlema (p_{CO_2} : $10^{-3.5}$ atm).

4.2.3 Grubenwasser Königstein

Der niedrige pH-Wert des sulfatreichen Grubenwassers Königstein von etwa pH 2 ist eine Folge der an diesem Standort angewandten untertägigen schwefelsauren Laugung. Bei einsetzender Flutung der Grube Königstein wird dieser jedoch auf etwa pH 6-7 steigen. Die in Abb. 13 gezeigten Fluores-

zenspektren und die Fluoreszenzlebenszeiten des Grubenwassers Königstein unterscheiden sich von denen des Sicker- und Grubenwassers Schlemka. Die Wellenlängen der Emissionsbanden sind für Uranyl-sulfat-Komplexe ($\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq.})$ und $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$) charakteristisch. Die Lebenszeiten der Sulfatkomplexe im Originalwasser sind jedoch wesentlich kleiner als in Systemen, die nur Sulfat- und Uranylionen enthalten. Dies wird auf einen Quencheffekt des im Grubenwasser enthaltenen Chlorids zurückgeführt. Dieser Effekt ist auch eine Ursache dafür, dass freie Uranylionen in diesen Wässern experimentell nicht nachweisbar sind.

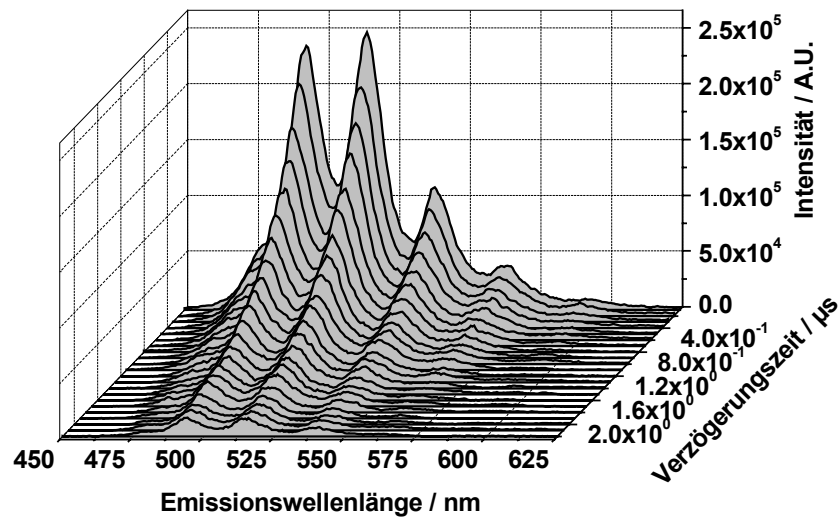


Abbildung 13: TRLFS-Spektrum des Grubenwassers Königstein. Anregungswellenlänge 410 nm.

Die Uranspeziationsverteilung im Grubenwasser Königstein ist in Abb. 14 dargestellt.

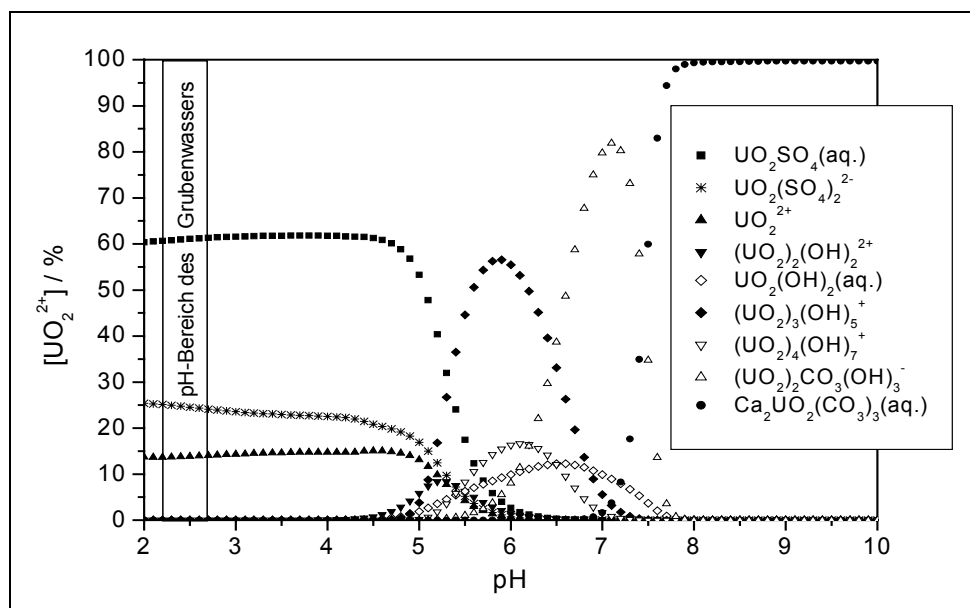


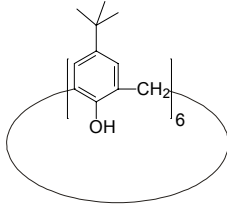
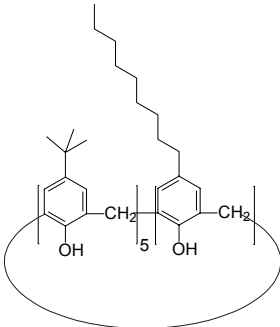
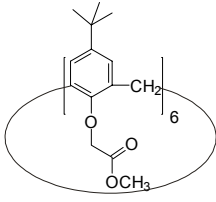
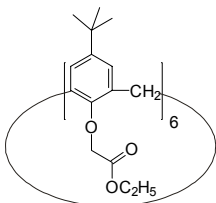
Abbildung 14: Uranspeziationsverteilung im Grubenwasser Königstein (p_{CO_2} : $10^{-3.5}$ atm).

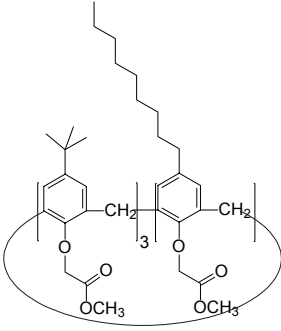
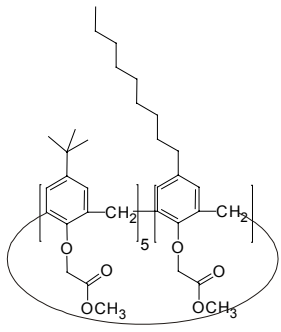
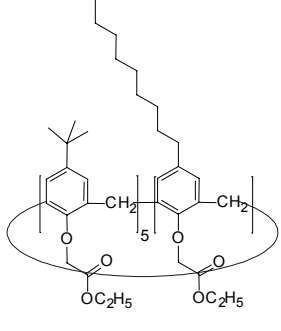
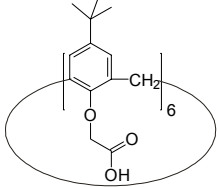
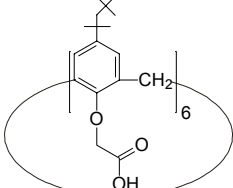
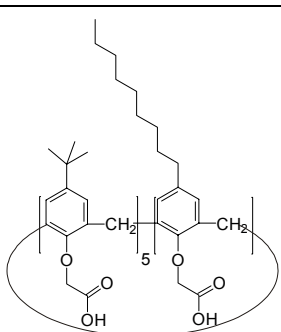
5 Uranylextraktion aus wässriger Lösung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Extraktion von Uranylionen aus wässriger Phase durch unfixierte Calixarene wurde mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht. Dabei erfolgte die Untersuchung der Uranylextraktion als Funktion des pH-Wertes, der Uranyl- bzw. Ligandenkonzentration und des Lösungsmittels in Abwesenheit und Gegenwart von Konkurrenzionen. Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung von Extraktionskonstanten sowie die Untersuchung der Selektivität der Calixarene. Zum direkten Nachweis der in der wässrigen und in der organischen Phase auftretenden Spezies wurde die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS, FS-TRLFS) eingesetzt.

5.1 Übersicht der im FZR untersuchten Calix[n]arene

Tabelle 2: Untersuchte Calix[n]arene

Nr.	Bezeichnung	Formel	Abkürzung
1	p-tert-Butyl-calix[6]aren x CHCl ₃		^t But[6]H
3	Mono-p-nonyl-penta-p-tert-butyl-calix[6]aren x CHCl ₃		Non ^t But[6]H
2,11,14	p-tert-Butyl-calix[6]aren-hexaessigsäuremethylester		^t But[6]CH ₂ COOCH ₃
9,17	p-tert-Butyl-calix[6]aren-hexaessigsäureethylester		^t But[6]CH ₂ COOC ₂ H ₅

5	Mono-p-nonyl-tri-p-tert-butyl-calix[4]aren-tetraessigsäuremethylester		Non ^t But[4]CH ₂ COOCH ₃
15	Mono-p-nonyl-penta-p-tert-butyl-calix[6]aren-hexaessigsäuremethylester		Non ^t But[6]CH ₂ COOCH ₃
18	Mono-p-nonyl-penta-p-tert-butyl-calix[6]aren-hexaessigsäureethylester		Non ^t But[6]CH ₂ COOC ₂ H ₅
4,12,13	p-tert-Butyl-calix[6]aren-hexaessigsäure		^t But[6]CH ₂ COOH
10,20	p-tert-Octyl-calix[6]aren-hexaessigsäure		^t Oct[6]CH ₂ COOH
16,19	Mono-p-nonyl-penta-p-tert-butyl-calix[6]aren-hexaessigsäure		Non ^t But[6]CH ₂ COOH

DTNW: Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 9, 11

5.2 Experimentelles

Die jeweiligen Calix[n]arene wurden in einem organischen Lösungsmittel (Dichlormethan, 1,2-Dichlorbenzol bzw. Chloroform) gelöst und mit einer wässrigen Uranylösung, in der zuvor der gewünschte pH-Wert eingestellt wurde, bei Raumtemperatur etwa 12-24 h geschüttelt. Das Volumenverhältnis $V_{(org)}:V_{(w)}$ war 1:1 (jeweils 5 bis 9 mL). pH-Korrekturen erfolgten mit verd. NaOH bzw. HClO₄. Nach Erreichung des Extraktionsgleichgewichtes wurden die Proben zentrifugiert (4000 U/min, 15 min). Anschließend wurde die wässrige Phase von der organischen Phase separiert und der End-pH-Wert bestimmt. Die Ausgangs- bzw. Restgehalte an Uran bzw. Konkurrenzionen in der wässrigen Phase wurden mittels ICP-MS bzw. AAS bestimmt. Die Extraktionsdaten wurden aus der Differenz der Ausgangs- und Endkonzentration des entsprechenden Elementes berechnet.

Die konkreten experimentellen Bedingungen für die jeweiligen Extraktionsversuche sind an den entsprechenden Stellen im Text angefügt.

5.3 Voruntersuchungen

Zunächst wurde die Extraktionskapazität der Calixarene gegenüber Uranylionen für mehrere Proben aus verschiedenen Syntheseansätzen (z.B. ^tBut[6]CH₂COOCH₃ (Nr. 2, 11, 14), ^tBut[6]CH₂COOC₂H₅ (Nr. 9, 17) sowie ^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 4, 12, 13)) unterschiedlicher Hersteller (DTNW, SynTec) verglichen, um geeignete Synthesebedingungen zu ermitteln. Gewünscht sind Produkte mit einem geringen Gehalt an Nebenprodukten. Beispielsweise führen Calixarene mit einer Ringgröße größer oder kleiner als 6 bzw. unvollständig derivatisierte Calixarene zu einer Erniedrigung der Extraktionskapazität des entsprechenden Calixarens gegenüber Uran und anderen Schwermetallen. Das von Prof. Gloe der TU Dresden bereitgestellte gut charakterisierte Calixaren ^tOct[6]CH₂COOH, Nr. 10 [38] dient in diesem Projekt als Referenzsubstanz sowohl bei der Beurteilung von Charakterisierungsdaten als auch von Extraktionseigenschaften.

Von den zahlreichen Voruntersuchungen werden im Folgenden nur ausgewählte Ergebnisse dargestellt.

Es wurde das Extraktionsverhalten der am lower rim unsubstituierten Calixarengrundkörper ^tBut[6]H (Nr. 1) und Non^tBut[6]H (Nr. 3) gegenüber Uranylionen untersucht. Die Ergebnisse bestätigten die für diesen Calixaren-Typ erwartete geringe Extraktionskapazität gegenüber Uran über den gesamten pH-Bereich, so dass diese Calixarene für eine Praxisanwendung nicht in Frage kommen.

Der in Abb. 15 dargestellte Vergleich des Extraktionsverhaltens verschiedener ${}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (Nr. 2, 11, 14) zeigt im untersuchten pH-Bereich große Unterschiede. Die Uranextraktionen aus wässriger Lösung durch die gereinigten Calixarene Nr. 11 (DTNW) und Nr. 14 (SynTec) sind recht gut vergleichbar. Die Extraktionsdaten des Calixarens Nr. 2 zeigen jedoch, dass dieses Calixaren keine reine Substanz ist, sondern eine teilweise Hydrolyse der Estergruppierung zur Carboxylgruppierung stattgefunden hat und somit die Synthesebedingungen nicht optimal waren. Diese Schlussfolgerung wird durch die Charakterisierungsdaten des Calixarens (IR-Spektrum, Schmelzpunkt) unterstützt. Dies verdeutlicht, dass die Substanzen chromatographisch gereinigt werden müssen.

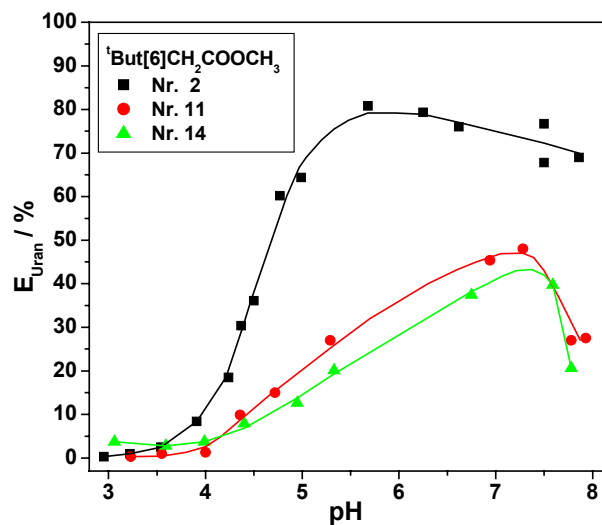


Abbildung 15: Extraktion von Uran durch verschiedene Proben ${}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (Nr. 2, 11, 14) aus verschiedenen Syntheseansätzen in Abhängigkeit vom pH-Wert.
Wässrige Phase: $[\text{UO}_2^{2+}] = 1 \times 10^{-5}$ M, organische Phase: $[\text{Calixaren}] = 1 \times 10^{-3}$ M, CH_2Cl_2 .

Der Einfluss verschiedener Konkurrenzionen (Na, Ca, Eu) auf die Uranylextraktion wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. in Abhängigkeit von der Konzentration der Konkurrenzionen am Beispiel von ${}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (Nr. 9) untersucht. Die Ergebnisse zur Extraktion von Europium als dreiwertigem Kation und dessen Einfluss auf die Uranylextraktion sind im Folgenden dargestellt. Abbildung 16 zeigt, dass im Vergleich zur Europiumextraktion in Abwesenheit von Uran, diese durch Uran (1×10^{-5} M) kaum verändert wird.

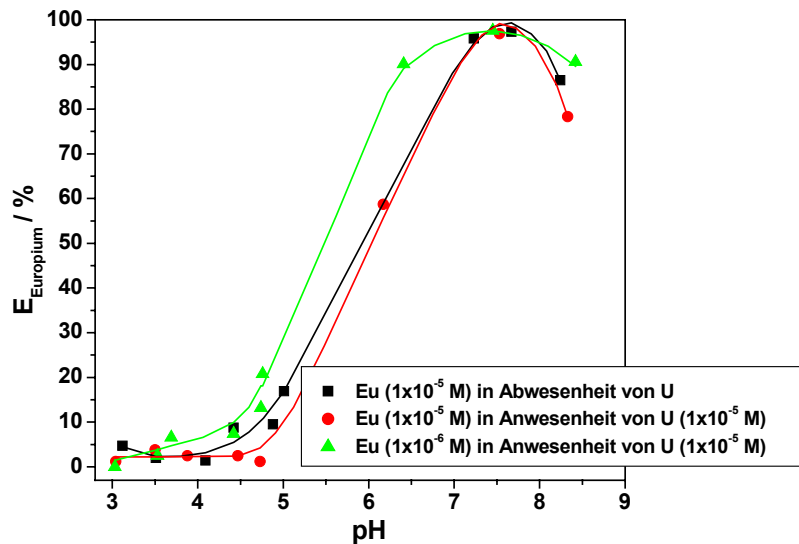


Abbildung 16: Vergleich der Extraktion von Europium durch ^tBut[6]CH₂COOC₂H₅ (Nr. 9) in Abwesenheit und Anwesenheit von Uran. Wässrige Phase: [Eu³⁺] = 1×10⁻⁵ M bzw. 1×10⁻⁶ M, [UO₂²⁺] = 0 M bzw. 1×10⁻⁵ M, organische Phase: [Calixaren] = 1×10⁻³ M, CH₂Cl₂.

Dagegen wird die Uranextraktion mit steigender Europiumkonzentration (0 M, 1×10⁻⁶ M bzw. 1×10⁻⁵ M) zunehmend verringert (siehe Abb. 17). D.h., die Selektivität dieses Calixaren-Typs gegenüber Uranylionen ist nicht hoch genug. Demzufolge sind Calixarene mit Estergruppierungen am lower rim für Praxisanwendungen ebenfalls nicht geeignet.

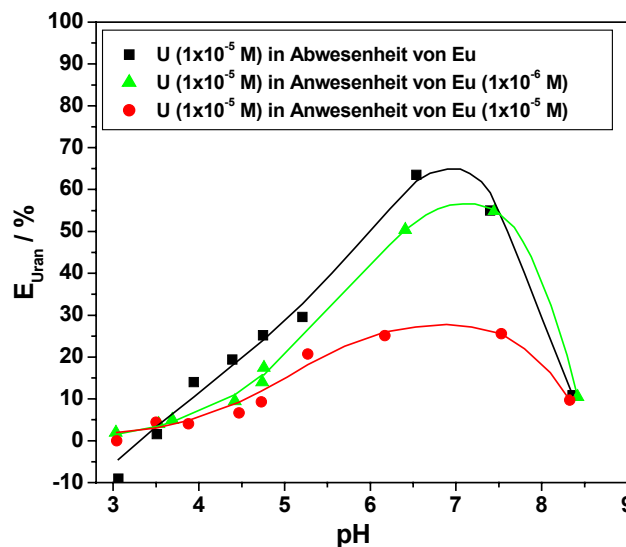


Abbildung 17: Vergleich der Extraktion von Uran durch ^tBut[6]CH₂COOC₂H₅ (Nr. 9) in Abwesenheit und Anwesenheit von Europium. Wässrige Phase: [UO₂²⁺] = 1×10⁻⁵ M, [Eu³⁺] = 0 M, 1×10⁻⁶ M bzw. 1×10⁻⁵ M, organische Phase: [Calixaren] = 1×10⁻³ M, CH₂Cl₂.

5.4 Uranylextraktion in Abwesenheit von Konkurrenzionen

Im Folgenden werden Extraktionsergebnisse dargestellt, die mit Calixarenen erhalten wurden, die am lower rim Carboxylgruppen besitzen und somit zur Uranylextraktion aus wässriger Lösung geeignet

sind. Der größte Teil der Extraktionsversuche wurde mit einer Startkonzentration von 1×10^{-5} M Uran in der wässrigen Phase durchgeführt. Abbildung 18 zeigt die für diese Konzentration berechnete Uranspeziationsverteilung als Funktion des pH-Wertes bei Abwesenheit von Konkurrenzionen.

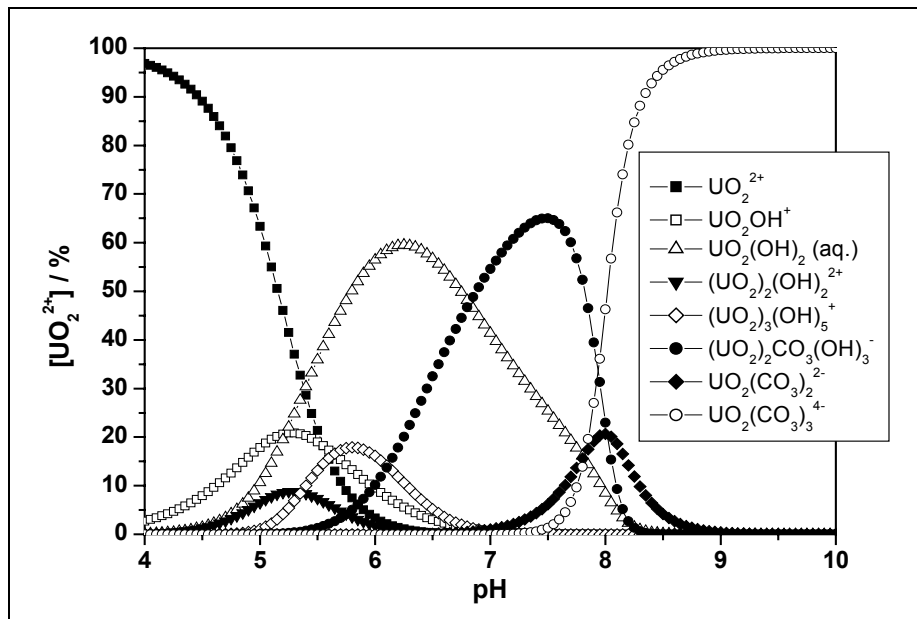


Abbildung 18: Uranspeziationsverteilung in einer 1×10^{-5} M Uranylösung (I = 0.1 M (NaClO₄), p_{CO₂}: $10^{-3.5}$ atm).

Die Kinetik der Uranylextraktion aus wässriger Lösung durch Calix[6]arene wurde am Beispiel von Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16) untersucht. Die Ergebnisse (Abb. 19) zeigen, dass das Gleichgewicht nach etwa 45 min erreicht wird. D.h., die bei solchen Versuchen angewandte Extraktionszeit von etwa 12-24 h ist völlig ausreichend.

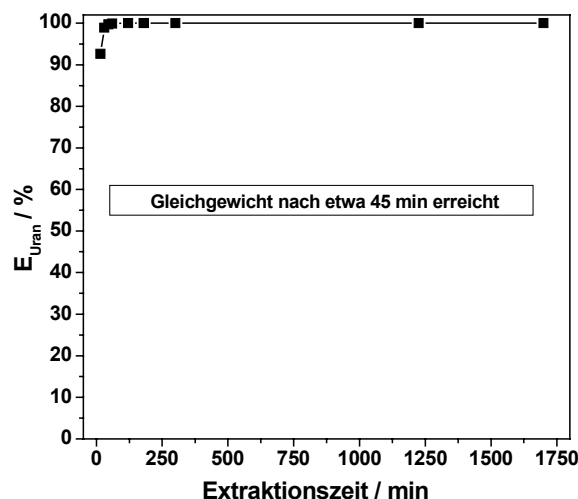


Abbildung 19: Kinetik der Uranylextraktion aus wässriger Lösung durch Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16).
Wässrige Phase: $[UO_2^{2+}] = 1 \times 10^{-5}$ M, pH 5, organische Phase: [Calixaren] = 1×10^{-3} M, CHCl₃.

In Abb. 20 ist die Uranylextraktion mittels ^tOct[6]CH₂COOH (Nr. 10) als Funktion des pH-Wertes und des verwendeten Lösungsmittels dargestellt.

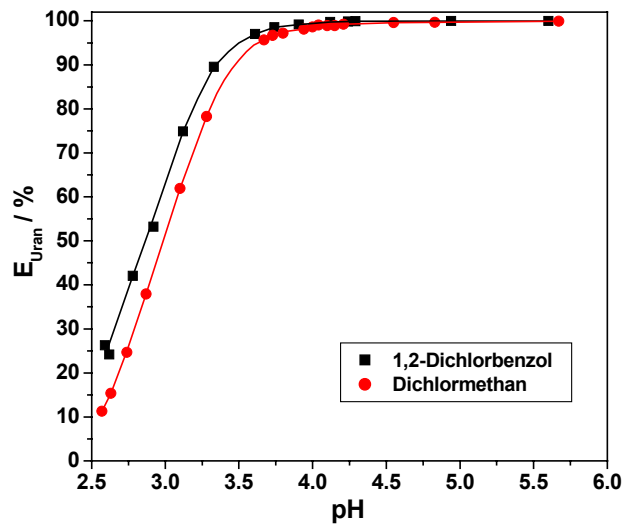


Abbildung 20: Uranylextraktion durch ^tOct[6]CH₂COOH (Nr. 10) in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Lösungsmittel. Wässrige Phase: [UO₂²⁺] = 1 × 10⁻⁵ M, organische Phase: [Calixaren] = 1 × 10⁻³ M, C₆H₄Cl₂ bzw. CH₂Cl₂.

Die Uranylextraktion durch ^tOct[6]CH₂COOH beginnt bereits bei sehr niedrigen pH-Werten in der wässrigen Phase. Maximale Extraktionswerte von etwa 99-100% werden bei pH-Werten größer 3.9 erreicht. Bei Anwendung von 1,2-Dichlorbenzol als organisches Lösungsmittel ist die Uranextraktion höher als bei Anwendung von Dichlormethan.

Allgemein kann das Gleichgewicht der Uranylextraktion durch ein Calix[6]aren (H₆L) durch folgende Gleichung beschrieben werden, in der die hochgestellte Linie die Spezies in der organischen Phase kennzeichnet.



Die Extraktionskonstante (K_{ex}) wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L})}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}_6\text{L}]} \quad (2)$$

Der Verteilungskoeffizient (D), definiert als Quotient der Uranylgleichgewichtskonzentration in der organischen und wässrigen Phase, ist ein Maß der Extrahierbarkeit von Uran.

$$D = \frac{[\overline{\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L})}]}{[\text{UO}_2^{2+}]} \quad (3)$$

Die Extraktionskonstante (K_{ex}) lässt sich folgendermaßen berechnen:

- Für Untersuchungen mit variierendem pH-Wert nach Gleichung (4):

$$\log \left(\frac{[\overline{\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L})}]}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}_6\text{L}]} \right) = 2 \text{ pH} + \log K_{\text{ex}} \quad (4)$$

- Für Untersuchungen mit variierender Uranylkonzentration nach Gleichung (5):

$$\log \left(\frac{[\overline{\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L})}]}{[\text{H}_6\text{L}]} \right) - 2 \text{ pH} = \log [\text{UO}_2^{2+}] + \log K_{\text{ex}} \quad (5)$$

- Für Untersuchungen mit variierender Ligandenkonzentration nach Gleichung (6):

$$\log \left(\frac{[\overline{\text{UO}_2(\text{H}_4\text{L})}]}{[\text{UO}_2^{2+}]} \right) - 2 \text{ pH} = \log [\overline{\text{H}_6\text{L}}] + \log K_{\text{ex}} \quad (6)$$

Die in Abb. 20 dargestellte Abhängigkeit der Uranextraktion vom pH-Wert und vom Lösungsmittel ist in Abb. 21 als Graph $\log D_{\text{U}}$ über pH dargestellt.

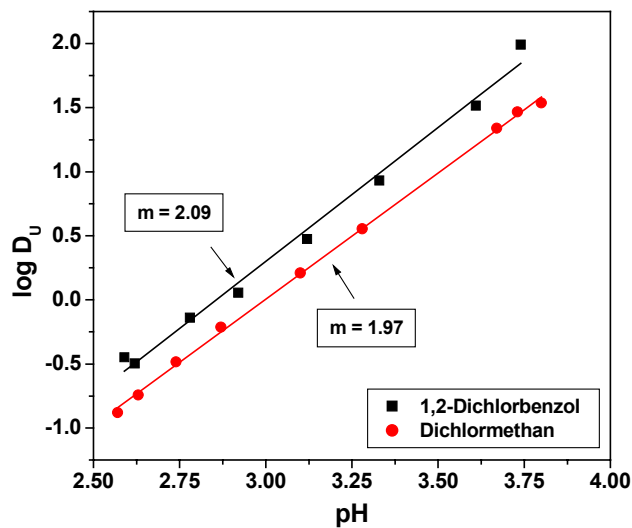


Abbildung 21: Uranylextraktion durch ^tOct[6]CH₂COOH (Nr. 10) in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Lösungsmittel. Wässrige Phase: [UO₂²⁺] = 1 × 10⁻⁵ M, organische Phase: [Calixaren] = 1 × 10⁻³ M, C₆H₄Cl₂ bzw. CH₂Cl₂.

Zwischen pH 2.6 und etwa 3.8 steigt die Uranylextraktion linear mit dem pH-Wert an. Der Anstieg der Geraden von etwa 2 zeigt, dass zwei Carboxylgruppen infolge der Uranylextraktion deprotoniert werden, wobei ein neutraler Komplex gebildet wird.

Die Stöchiometrie der Extraktionsspezies folgt aus Abb. 22, in der die Uranylextraktion durch ^tOct[6]CH₂COOH als Funktion der Uran- bzw. Ligandenkonzentration dargestellt ist. Beide Geraden zeigen einen Anstieg von 1. Dies bestätigt die Bildung von 1:1 Uran-Calixaren-Komplexen unter diesen experimentellen Bedingungen. Diese Ergebnisse bestätigen somit das in Gleichung (1) angegebene Extraktionsschema.

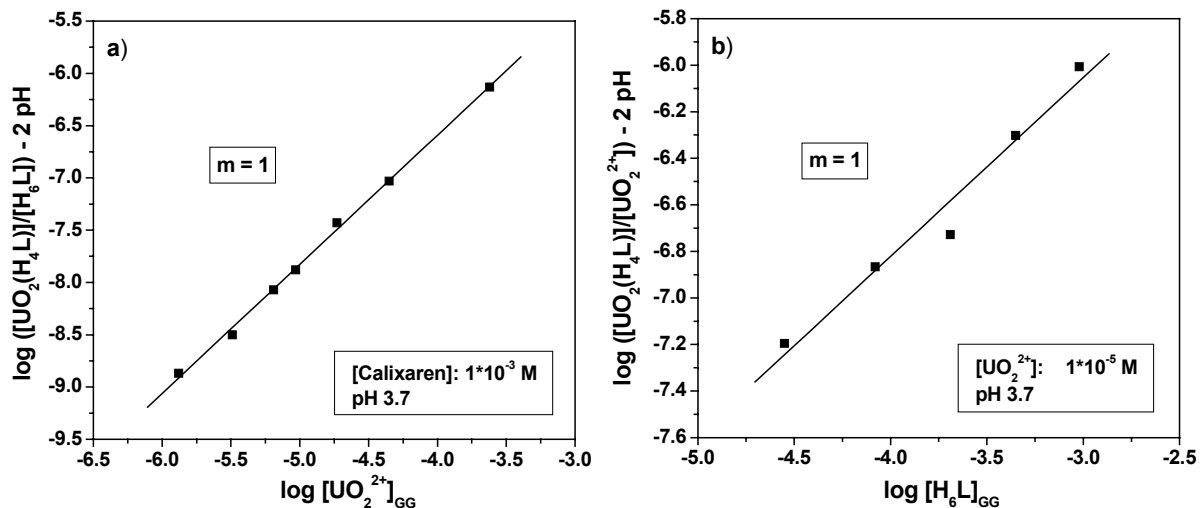


Abbildung 22: Uranylextraktion durch ¹⁰Oct[6]CH₂COOH (Nr. 10) als Funktion der Urankonzentration (a) und Ligandenkonzentration (b) bei pH 3.7. Lösungsmittel: CH₂Cl₂.

Für ¹⁰Oct[6]CH₂COOH (Nr. 10) wurden folgende Extraktionskonstanten bestimmt:

Für Abhängigkeit von der Uranylkonzentration:

$$\log K_{\text{ex}1,1} = -2.80 \pm 0.14 \quad (\text{Lösungsmittel: CH}_2\text{Cl}_2)$$

Für Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration:

$$\log K_{\text{ex}1,1} = -2.88 \pm 0.14 \quad (\text{Lösungsmittel: CH}_2\text{Cl}_2)$$

Für ¹⁰Oct[6]CH₂COOH (Nr. 10) wurde ein UO₂²⁺-Beladungstest unter Anwendung von variierenden Uranylkonzentrationen und unterschiedlichen Ligandenkonzentrationen durchgeführt (Abb. 23).

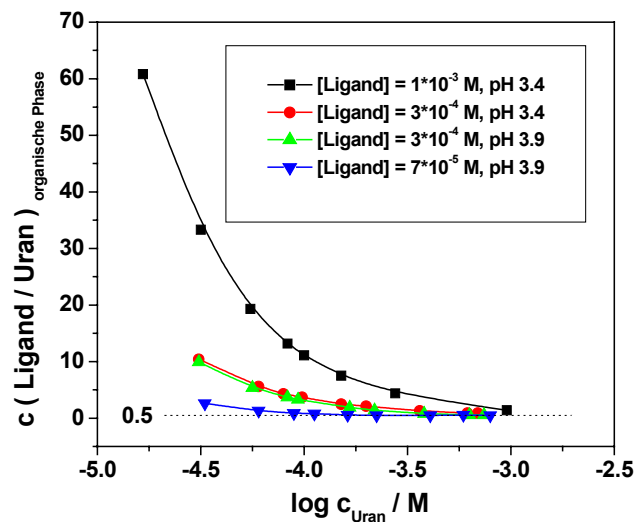


Abbildung 23: Beladung von ¹⁰Oct[6]CH₂COOH (Nr. 10) mit UO₂²⁺ für verschiedene Calixarenkonzentrationen. Lösungsmittel: CH₂Cl₂.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei hoher Beladung die Menge des unkomplexierten Liganden vernachlässigbar wird. Das Verhältnis der Ausgangskonzentration des Liganden zur Gleichgewichtskonzentration des Urans in der organischen Phase erreicht einen konstanten Wert von 0.5. Dies zeigt, dass bei hohem Metal:Ligand-Verhältnis ein 2:1-Komplex extrahiert wird.

In Abb. 24 ist die Uranylextraktion durch ^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 13) und durch Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16) als Funktion des pH-Wertes und der Ligandenkonzentration dargestellt. Der Vergleich beider Calixarene soll zeigen, ob eine weitere Substitution am upper rim, also der Austausch von mindestens einer tert-Butylgruppe gegen eine n-Nonylgruppe pro Calixarenmolekül, einen Einfluss auf die Uranylextraktion hat. Da Non^tBut[6]CH₂COOH für die Herstellung der calixarenmodifizierten Vliese eingesetzt wird, ermöglicht diese Information eine Abschätzung des Extraktionsvermögens der calixarenmodifizierten Vliese.

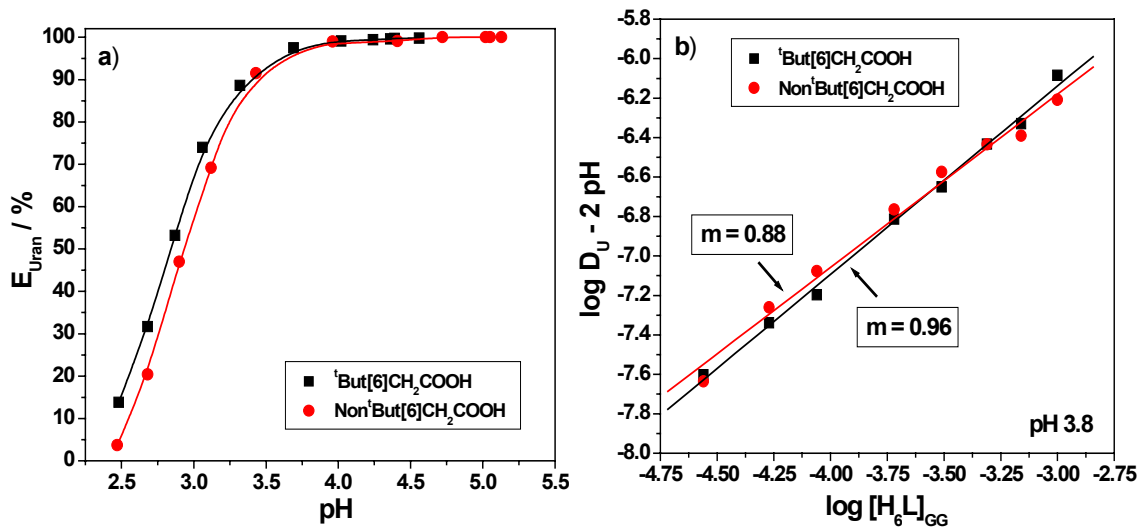


Abbildung 24: Uranylextraktion durch ^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 13) und Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16) in Abhängigkeit vom pH-Wert (a) und von der Ligandenkonzentration (b). Wässrige Phase: [UO₂²⁺] = 1 × 10⁻⁵ M, organische Phase: [Calixaren] = 1 × 10⁻³ M (a) bzw. [Calixaren] = 3,2 × 10⁻⁵ bis 1 × 10⁻³ M (b), CHCl₃.

Das generelle Extraktionsverhalten beider Calixarene in Abhängigkeit vom pH-Wert ähnelt dem von ^tOct[6]CH₂COOH (Nr. 10) (siehe Abb. 20). Die Uranylextraktion beginnt für die Calixarene Nr. 13 und Nr. 16 wiederum bereits bei sehr niedrigen pH-Werten in der wässrigen Phase. Zwischen pH 2,5 und pH 4,0 steigt die Extraktion mit dem pH-Wert an (Anstieg der Geraden $\log D_U$ über pH: annähernd 2). Maximale Extraktionswerte von etwa 99-100% werden bei pH-Werten größer 4,0 erreicht. Unterhalb von pH 3,5 ist die Uranylextraktion durch ^tBut[6]CH₂COOH etwas höher als die durch Non^tBut[6]CH₂COOH. Bei höheren pH-Werten ist das Extraktionsverhalten beider Calixarene gut miteinander vergleichbar. Die Kurven der Uranylextraktion in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration (Abb. 24b) sind fast identisch. Der Anstieg der Geraden ist annähernd 1.

Folgende Extraktionskonstanten wurden für die Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration bestimmt:

Für ^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 13):

$$\log K_{\text{ex}1,1} = -3,11 \pm 0,08 \quad (\text{Lösungsmittel: CHCl}_3)$$

Für Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16):

$$\log K_{\text{ex}1,1} = -3,09 \pm 0,17 \quad (\text{Lösungsmittel: CHCl}_3)$$

D.h., die Extraktionskonstanten der Calixarene ^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 13) und Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16) sind fast identisch. Auch für ^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 12) und Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 19) so-

wie für ^tBut[6]CH₂COOCH₃ (Nr. 14) und Non^tBut[6]CH₂COOCH₃ (Nr. 15) wurden identische Extraktionsdaten ermittelt. Eine endgültige Entscheidung, ob nach Austausch von mindestens einer tert-Butylgruppe gegen eine n-Nonylgruppe pro Calixarenmolekül die Extraktionskapazität des unfixierten Calixarens gegenüber Uranylionen unverändert hoch bleibt, kann dennoch nicht getroffen werden. Die Ursache dafür ist, dass das Calixaren Non^tBut[6]H (V923) nur 15 FI% des Zielproduktes enthält, im Gemisch hauptsächlich mit ^tBut[6]H (HPLC-Ergebnis) und somit im Calixaren Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16), als Folgeprodukt von Non^tBut[6]H, vermutlich ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Ein direkter Vergleich der Extraktionsdaten von ^tOct[6]CH₂COOH und ^tBut[6]CH₂COOH ist nicht möglich, da für die Extraktion unterschiedliche Lösungsmittel in der organischen Phase verwendet wurden. Bei Anwendung von Dichlormethan als organisches Lösungsmittel für ^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 12) kam es zu relativ starken Calixarenausfällungen an der Phasengrenzfläche. Somit wurde für die Versuchsreihen mit ^tBut[6]CH₂COOH und Non^tBut[6]CH₂COOH Chloroform angewandt.

5.5 Uranylextraktion in Anwesenheit von Konkurrenzionen

5.5.1 Einfluss von Erdalkalimetallionen (Mg, Ca, Ba) auf die Uranylextraktion

Es wurde der Einfluss von Konkurrenzionen (Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺) auf die Uranylextraktion aus wässriger Lösung durch ^tOct[6]CH₂COOH (Nr. 10, Nr. 20) in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Liganden- und Konkurrenzionenkonzentration untersucht. Die Konkurrenzionen wurden als Metallnitrate eingesetzt. Die Konzentration von Mg²⁺ und Ca²⁺ betrug 1×10⁻² M bzw. 5×10⁻³ M und entsprach in etwa der Konzentration dieser Metallionen im Grubenwasser Schlema (siehe Tabelle 1). Die Konzentration von Ba²⁺ betrug 5×10⁻³ M.

Abbildung 25 zeigt die Uranylextraktion durch ^tOct[6]CH₂COOH (Nr. 20) in Abwesenheit und Gegenwart von konkurrierenden Ionen (Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺) als Funktion des pH-Wertes.

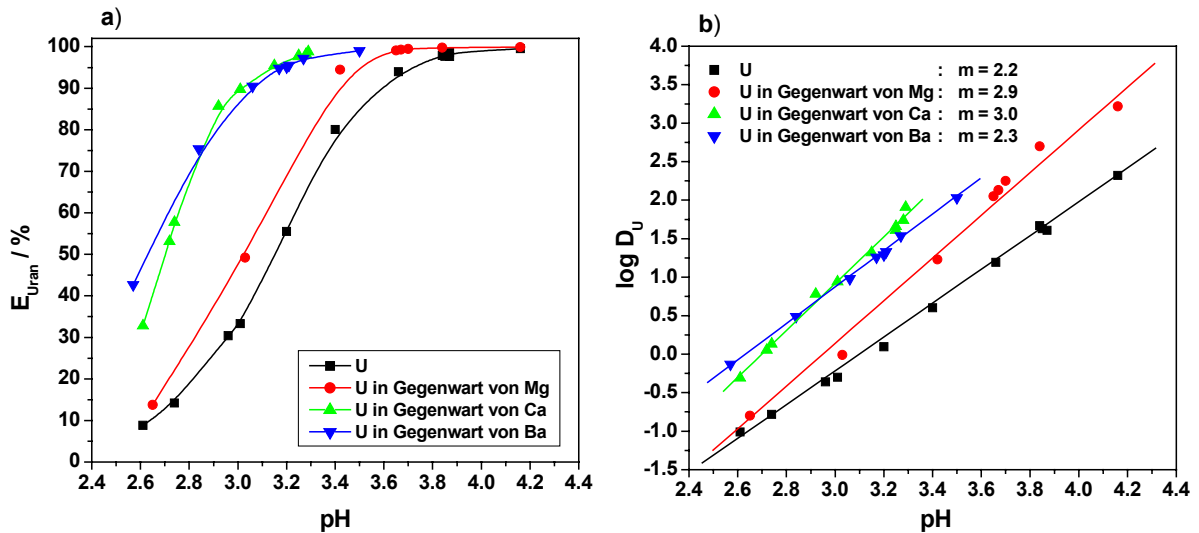


Abbildung 25: Uranylextraktion durch ${}^1\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ (Nr. 20) in Abwesenheit und Gegenwart von konkurrierenden Ionen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) als Funktion des pH-Wertes. Wässrige Phase: $[\text{UO}_2^{2+}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ba}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, organische Phase: $[\text{Calixaren}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, CH_2Cl_2 .

Die Kurven in Abb. 25a zeigen, dass es im untersuchten pH-Bereich in Gegenwart von Erdalkalimetallionen zu einer Erhöhung der Uranylextraktion aus wässriger Lösung kommt. Die Wirkung der Erdalkalimetallionen auf die Uranylextraktion steigt in der Reihenfolge $\text{Mg} < \text{Ca} \leq \text{Ba}$. In der Darstellung $\log D_U$ über pH (Abb. 25b) zeigt sich, dass der Kurvenanstieg von etwa 2 in Abwesenheit von konkurrierenden Ionen auf etwa 3 in Gegenwart von Mg und Ca erhöht wird. Der Kurvenanstieg der Versuche mit Ba beträgt 2.3. Ein Kurvenanstieg von 3 bedeutet, dass zusätzlich zu einem Uranylion ein Erdalkalimetallion sowie ein Nitration extrahiert werden. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass in der Darstellung $\log D_{\text{Mg,Ca,Ba}}$ über pH (Abb. 26) ein Kurvenanstieg von etwa 1 beobachtet wird, obwohl die Daten aufgrund von analytischen Schwierigkeiten (eine starke Verdünnung der Proben ist notwendig für ICP-MS und AAS) stark streuen.

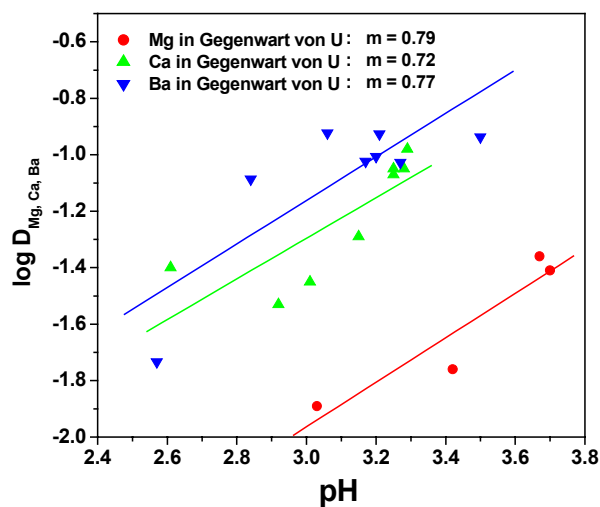


Abbildung 26: Extraktion von Mg, Ca bzw. Ba durch ${}^1\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ (Nr. 20) in Gegenwart von Uran als Funktion des pH-Wertes. Wässrige Phase: $[\text{UO}_2^{2+}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ba}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, organische Phase: $[\text{Calixaren}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, CH_2Cl_2 .

Die Extraktionsgrade der Erdalkalimetallionen in Gegenwart von Uran (Abb. 26) steigen in der Reihenfolge $Mg < Ca < Ba$. In Abb. 27 ist die Uranylextraktion durch ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ (Nr. 20) in Abwesenheit und Gegenwart von konkurrierenden Ionen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) als Funktion der Ligandenkonzentration dargestellt. Die Untersuchungen wurden bei $\text{pH}_{0.5}$ durchgeführt, dem pH-Wert bei dem die Uranylextraktion in die organische Phase 50% beträgt.

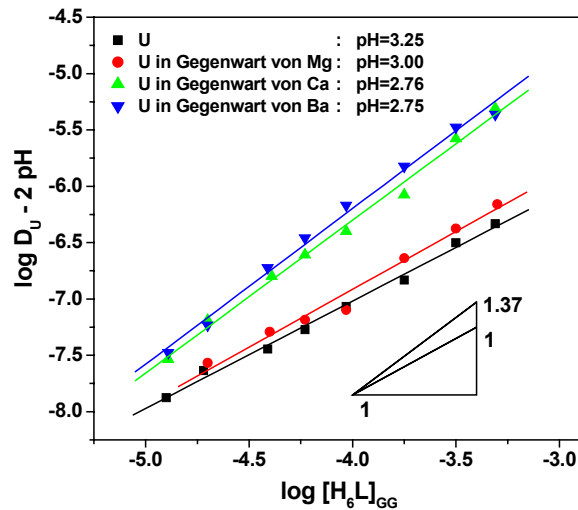


Abbildung 27: Uranylextraktion durch ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ (Nr. 20) in Abwesenheit und Gegenwart von konkurrierenden Ionen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) als Funktion der Ligandenkonzentration. Wässrige Phase: $[\text{UO}_2^{2+}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ba}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, organische Phase: $[\text{Calixaren}] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ bis } 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, CH_2Cl_2 .

Der Anstieg der Geraden für die Uranylextraktion in Abwesenheit von Konkurrenzionen und in Gegenwart von Mg beträgt etwa 1, d.h., pro Calixarenmolekül wird ein Uranylion gebunden. Der Anstieg der Geraden für die Uranylextraktion in Gegenwart von Ca und Ba ist mit 1.37 etwas höher. Vergleichbare Abweichungen werden bei Mehrelement-Extraktionen häufig beobachtet.

Als Ergebnis der oben dargestellten Ergebnisse wird beispielhaft für die Uranylextraktion durch ein Calix[6]aren in Gegenwart von Calciumionen folgende Komplexbildungsgleichung postuliert:



Die Berechnung der entsprechenden Komplexbildungskonstanten für die Uranylextraktion in Gegenwart von Mg, Ca bzw. Ba ist allerdings erst möglich, wenn die analytische Bestimmung der Magnesium-, Calcium- bzw. Bariumextraktion besser gelungen ist. Gegenwärtig werden Mikrowellenaufschlüsse der organischen Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktionen mit konzentrierter HNO_3 durchgeführt, um nachfolgend die in der organischen Phase enthaltenen Metallgehalte mittels ICP-MS und AAS direkt bestimmen zu können.

In Abb. 28 ist die Uranylextraktion durch ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ (Nr. 20) als Funktion der Konkurrenzionenkonzentration dargestellt. Mit steigender Calciumkonzentration in der Ausgangslösung ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{Start}} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ bis etwa $5 \times 10^{-3} \text{ M}$) wird die Uranylextraktion erst relativ stark und dann bei einer weiteren Erhöhung der Calciumkonzentration ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{Start}} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ bis $7 \times 10^{-2} \text{ M}$) weniger stark erhöht. Der Effekt von Barium ist bei Bariumkonzentrationen von $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ bis etwa $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ sogar noch stärker

ausgeprägt. Bei einer weiteren Erhöhung der Bariumkonzentration bleibt die Uranylextraktion relativ konstant. Steigende Magnesiumkonzentrationen in der Ausgangslösung haben einen viel geringeren Einfluss auf die Uranylextraktion. Erst ab einer Magnesiumkonzentration von etwa 5×10^{-2} M kommt es zu einer stärkeren Erhöhung der Uranylextraktion.

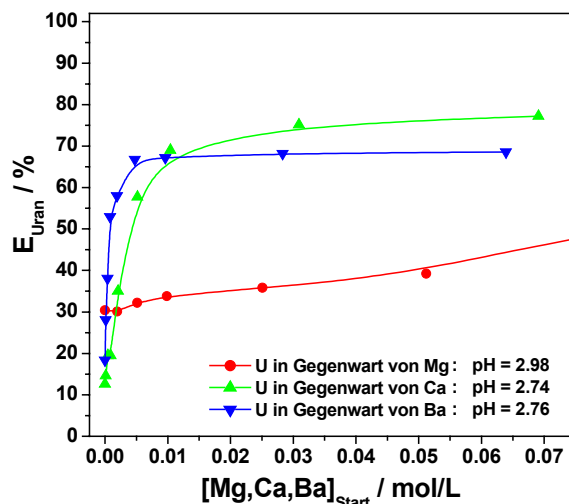


Abbildung 28: Uranylextraktion durch ^tOct[6]CH₂COOH (Nr. 20) in Gegenwart von konkurrierenden Ionen (Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺) als Funktion der Konkurrenzionkonzentration. Wässrige Phase: [UO₂²⁺] = 1×10^{-5} M, [Mg²⁺] = 2×10^{-3} bis 8×10^{-1} M, [Ca²⁺], [Ba²⁺] = 1×10^{-4} bis 7×10^{-2} M, organische Phase: [Calixaren] = 5×10^{-4} M, CH₂Cl₂.

Bezüglich der Wirkung der Erdalkalimetallionen auf die Uranylextraktion lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Extraktion von Erdalkalimetallionen (Mg, Ca, Ba) durch ^tOct[6]CH₂COOH und deren Einfluss auf die Uranylextraktion korreliert sowohl mit den Ionenradien der Erdalkalimetallionen als auch mit der Affinität der Erdalkalimetallionen zu den Carboxylgruppen des Calixarens.
 - Das Bariumion, als größtes der untersuchten Erdalkalimetallionen (1.35 Å), passt am besten in den Hohlraum der Calix[6]arene (2.1 bis 2.8 Å, [39]).
 - Die für die Extraktion von Mg, Ca, Ba durch ^tOct[6]CH₂COOH ermittelten Extraktionskonstanten steigen in der Reihenfolge Mg < Ca < Ba:

	K_{ex} / mM [40]
Mg ²⁺	2.7×10^{-8}
Ca ²⁺	7.8×10^{-6}
Ba ²⁺	1.1×10^{-4}

- Die Erdalkalimetallionen werden zusammen mit den Uranylionen nach einem Kationenaustauschmechanismus co-extrahiert.
- Die Aufnahme der Erdalkalimetallionen in das Calixarenmolekül verursacht möglicherweise Strukturveränderungen innerhalb des Calixarenmoleküls (z.B. eine Art molekulare Präorganisation).

Ein analoger Effekt, d.h. eine Erhöhung der Metallionenextraktion in Gegenwart von Konkurrenzionen, wurde für die Ln(III)- bzw. Cu-Extraktion durch Calix[4]arene in Gegenwart von Natrium beobachtet [41-43].

Im Vergleich zum Calixaren ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ (Nr. 20) wurden für ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ (Nr. 10) identische Ergebnisse für die pH-Abhängigkeit der Uranylextraktion in Abwesenheit und Gegenwart von Konkurrenzionen (Mg, Ca und Ba) erhalten. D.h., die Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Chargen der Extraktionsmittel (Nr. 10, Nr. 20) erhalten wurden, sind reproduzierbar, obwohl dieser Ligand-Typ gelegentlich etwas Lösungsmittelreste sowie Alkaliionen aus der Synthese enthält, die je nach Syntheseweg unterschiedlich sein können.

Der Einfluss der Konkurrenzionen Mg, Ca und Ba auf die Uranylextraktion durch ${}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ (Nr. 13) ist in Abb. 29 als Funktion des pH-Wertes und in Abb. 30 als Funktion der Calciumkonzentration dargestellt. Der Einfluss der Konkurrenzionen ist geringer als bei ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$, aber auch hier findet man eine Erhöhung der Uranylextraktion durch die Konkurrenzionen in der Reihenfolge Ba, Ca > Mg. Die Calixarenderivate ${}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ und ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ unterscheiden sich im wesentlichen in 2 Eigenschaften: der Hydrophobizität und Flexibilität der Makrozyklen. ${}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ ist flexibler und kann somit seine Konformation den Metallionen etwas besser anpassen. Andererseits sind ${}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ und dessen Komplexe weniger hydrophob und werden daher schlechter extrahiert. Möglicherweise ist dies die Ursache für die etwas niedrigeren Verteilungskoeffizienten von Uran in Anwesenheit von Erdalkalimetallionen. In Abwesenheit von Erdalkalimetallionen wird Uran durch ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ und ${}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ hingegen etwa gleich extrahiert.

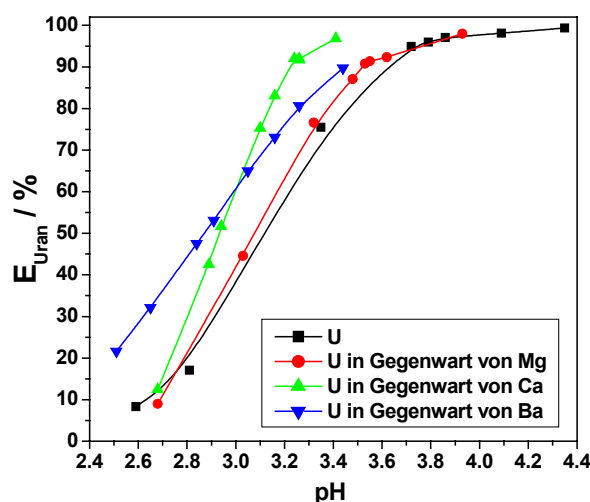


Abbildung 29: Uranylextraktion durch ${}^t\text{But}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ (Nr. 13) in Abwesenheit und Gegenwart von konkurrierenden Ionen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) als Funktion des pH-Wertes. Wässrige Phase: $[\text{UO}_2^{2+}] = 1 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-2}$ M, $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Ba}^{2+}] = 5 \times 10^{-3}$ M, organische Phase: $[\text{Calixaren}] = 5 \times 10^{-4}$ M, CHCl_3 .

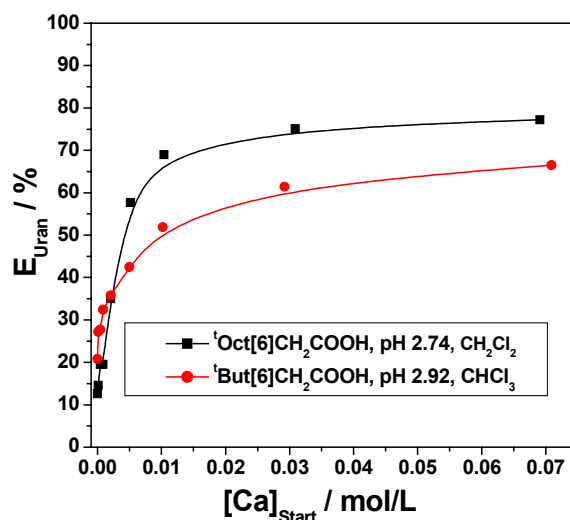


Abbildung 30: Uranylextraktion durch ¹But[6]CH₂COOH (Nr. 13) im Vergleich zu ¹Oct[6]CH₂COOH (Nr. 20) in Gegenwart von Calcium als Funktion der Calciumkonzentration. Wässrige Phase: [UO₂²⁺] = 1×10⁻⁵ M, [Ca²⁺] = 1×10⁻⁴ bis 7×10⁻² M, organische Phase: [Calixaren] = 5×10⁻⁴ M, CH₂Cl₂ bzw. CHCl₃.

5.5.2 Uranylextraktion aus synthetischen Grubenwässern

Um das Extraktionsvermögen der Calix[6]arene unter realen Umweltbedingungen zu testen, wurde die Uranylextraktion aus synthetischen Grubenwässern in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht und mit der Uranylextraktion aus einer Uranylösung ohne Konkurrenzen verglichen. In Tabelle 3 ist die Zusammensetzung der synthetischen Wässer bei pH 3 bis pH 7 angegeben.

Tabelle 3: Zusammensetzung der synthetischen Grubenwässer 1 und 2

Komponente	Grubenwasser 1	Grubenwasser 2
	Konzentration / mmol/L	
Na ⁺	19	19
K ⁺	1.3	1.3
Mg ²⁺	11	12.2
Ca ²⁺	2.3	-
UO ₂ ²⁺	0.01	0.01
HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	0.02 at pH 3; 0.2 at pH 5; 3 at pH 7	0.02 at pH 3; 0.4 at pH 5; 3 at pH 7
SO ₄ ²⁻	19	20

Die Uranspeziation synthetischer Grubenwässer mit fast identischer Zusammensetzung ist in Abschnitt 6.6 angegeben.

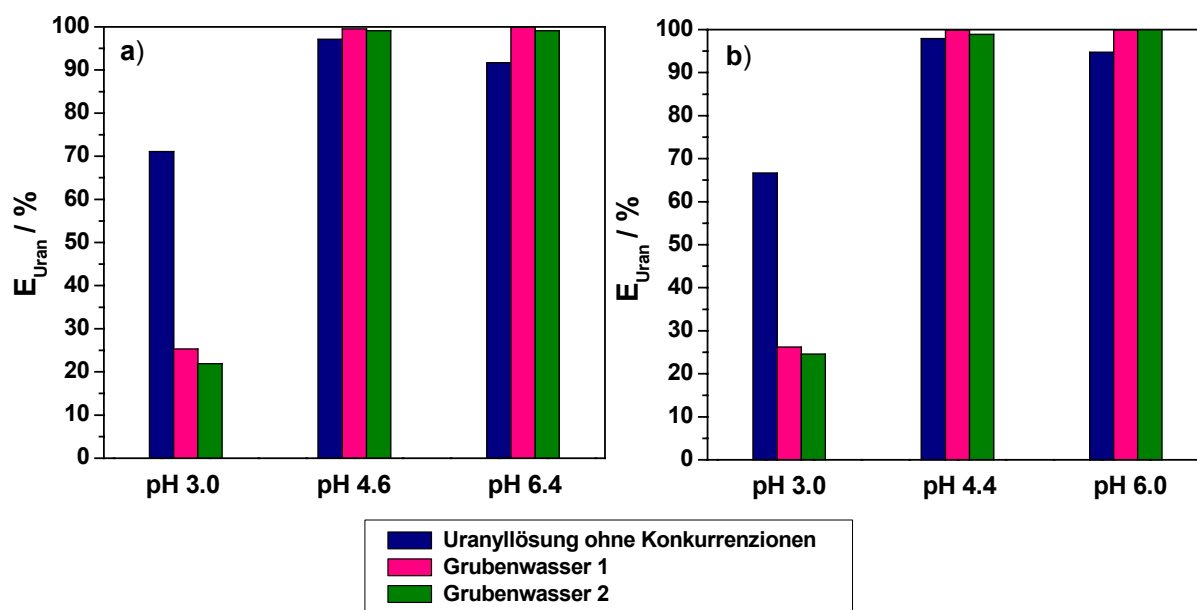


Abbildung 31: Vergleich der Uranylextraktion aus einer Uranylösung ohne Konkurrenzen und aus synthetischen Grubenwässern 1 und 2 durch a) ^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 13) und b) Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16).
 Wässrige Phase: [UO₂²⁺] = 1 × 10⁻⁵ M, organische Phase: [Calixaren] = 1 × 10⁻³ M, CHCl₃.
 (Die angegebenen pH-Werte sind jeweils Mittelwerte für 3 Extraktionen: Uranylösung ohne Konkurrenzen, Grubenwasser 1 und Grubenwasser 2.)

Abbildung 31 zeigt, dass im Vergleich zur Uranylösung ohne Konkurrenzen die Uranylextraktion mittels ^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 13) durch die Konkurrenzen im Grubenwasser 1 und 2 bei pH 3 verringert und bei pH 4.6 und 6.4 etwas erhöht wird. Die Erniedrigung der Uranylextraktion bei der Grubenwasserextraktion bei pH 3 ist wahrscheinlich auf eine Konkurrenz der Alkalisalze zurückzuführen. In diesem pH-Bereich ist der Ligand wenig dissoziiert. Die Säurestärke des Liganden entspricht in etwa der von Essigsäure, wobei die Makrozyklen eine abgestufte Säurestärke aufweisen, d.h., die COO-/COOH-Gruppen stabilisieren sich gegenseitig über Wasserstoffbrücken, so dass die Deprotonierung stufenweise erfolgt (obwohl alle Gruppen eigentlich gleich sind). Obwohl Calix[6]arene (im Gegensatz zu Calix[4]arenen) relativ unempfindlich auf Alkaliionen reagieren, könnten Alkaliionen im stärker sauren pH-Bereich den Liganden 'neutralisieren', da sie im 20-fachen Überschuss über dem Liganden vorliegen. Ab ca. pH 4 ist der Ligand ausreichend dissoziiert, um Uranylionen und Erdalkalimetallionen zu neutralisieren und zu extrahieren. In diesem pH-Bereich wird die Uranylextraktion durch die Konkurrenzen sogar noch etwas erhöht.

In Übereinstimmung mit den in Abwesenheit von Konkurrenzen erhaltenen Extraktionsergebnissen (siehe Abb. 24), ist die Extraktionskapazität von ^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 13) und von Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16) auch in Gegenwart von Konkurrenzen fast identisch (Abb. 31).

Mit den Calixarenen ^tOct[6]CH₂COOH (Nr. 10), ^tBut[6]CH₂COOCH₃ (Nr. 14) und Non^tBut[6]CH₂COOCH₃ (Nr. 15) wurden weitere Versuche zur Uranylextraktion aus dem Grubenwasser 1 bei pH_{Start} 5 durchgeführt. Die für ^tOct[6]CH₂COOH (Nr. 10) im Grubenwasser 1 bestimmte Extraktionskapazität ist vergleichbar mit der Extraktionskapazität in Abwesenheit von Konkurrenzen. Dagegen beträgt die Extraktionskapazität der Esterderivate ^tBut[6]CH₂COOCH₃ (Nr. 14) und Non^tBut[6]CH₂COOCH₃ (Nr. 15) in Gegenwart von Konkurrenzen deutlich niedriger.

^tBut[6]CH₂COOCH₃ (Nr. 15) in einer Uranylösung ohne Konkurrenzen nur etwa 15% und im Grubenwasser lediglich 5%. Dies zeigt erneut, dass dieser Calixaren-Typ für die Uranylabtrennung aus wässriger Lösung nicht geeignet ist.

5.6 TRLFS-Untersuchungen

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) wurde zur Untersuchung der Uranylkomplexierung durch Calixarene angewendet, da diese Methode den direkten Nachweis fluoreszierender Spezies in wässriger und organischer Lösung ermöglicht. Dabei wurde sowohl die 'normale' TRLFS angewendet, die zum Nachweis der Uranspezies in wässriger Lösung geeignet ist, als auch die FS-TRLFS, die zum Nachweis fluoreszierender Spezies in organischer Lösung geeignet ist.

Die Uranylextraktion durch ^tOct[6]CH₂COOH (Nr. 10) wurde in Abhängigkeit von der Uranylkonzentration (wässrige Phase: [UO₂²⁺] = 3×10⁻⁵ M bis 7×10⁻⁴ M, pH_{GG} 3.6 (pH_{Start} 4.0), organische Phase: [Calixaren] = 3×10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) sowie in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration (wässrige Phase: [UO₂²⁺] = 1×10⁻⁴ M, pH_{GG} 3.6 (pH_{Start} 4.0), organische Phase: [Calixaren] = 1×10⁻⁵ M bis 1×10⁻³ M, CH₂Cl₂) untersucht.

Ergebnisse der TRLFS-Messungen der wässrigen Phase:

Das Fluoreszenzsignal der freien Uranylionen in der wässrigen Phase sinkt mit steigender Ligandenkonzentration (Abb. 32). Dies bestätigt die Komplexbildung zwischen Uranylionen und ^tOct[6]CH₂COOH in der organischen Phase.

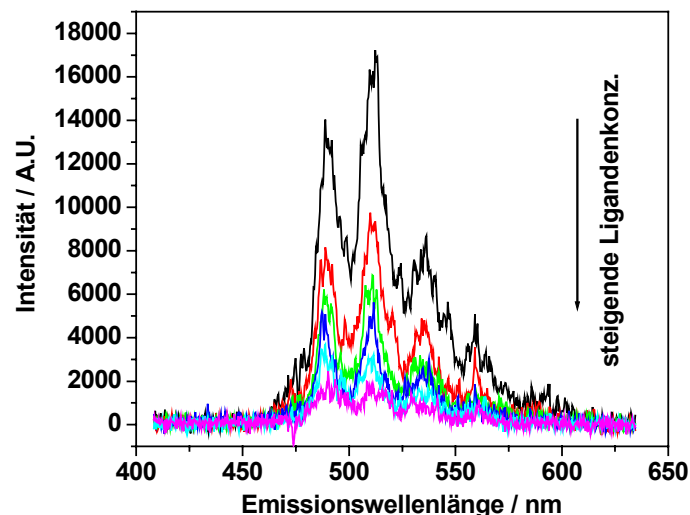


Abbildung 32: Fluoreszenzspektren der freien Uranylionen in der wässrigen Phase ([UO₂²⁺]_{Start} = 1×10⁻⁴ M).

Ergebnisse der FS-TRLFS-Messungen der organischen Phase:

Abbildung 33 zeigt die Fluoreszenzspektren des freien Calixarens (^tOct[6]CH₂COOH) in der organischen Phase als Funktion der Wellenlänge und der Verzögerungszeit. Die Spektren weisen bei 308±2 nm ein Emissionsmaximum auf. Da der in der organischen Phase gebildete Uran-Calixaren-Komplex nicht fluoresziert, kann dieser zur Auswertung nicht herangezogen werden.

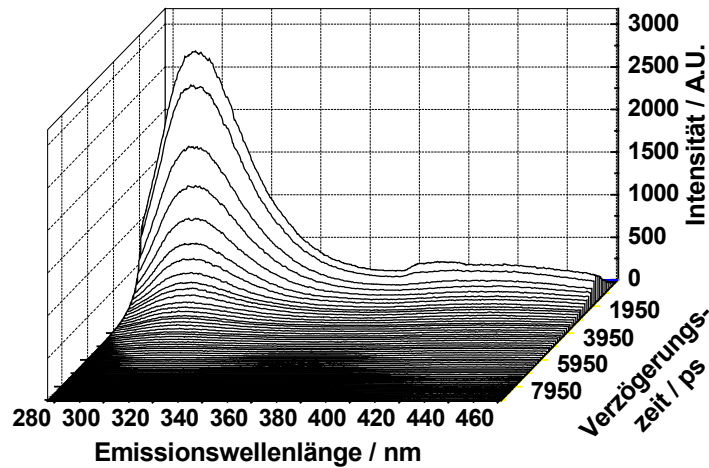


Abbildung 33: Fluoreszenzspektren des freien Calixarens in der organischen Phase.

Die Auswertung der Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzspektren des freien Calixarens zwischen 280 und 380 nm ergibt die Lifetimekurve des Calixarens (Abb. 34). Durch Auswertung der Lifetimekurve wurde eine kurze ($\tau_1 = 432 \pm 10$ ps) und eine lange ($\tau_2 = 1800 \pm 70$ ps) Fluoreszenzlebensdauer bestimmt. Da nur die Fluoreszenzintensität $A_0(1)$, nicht aber $A_0(2)$, von der Urankonzentration abhängig ist, wurde nur $A_0(1)$ zur Auswertung der Daten herangezogen.

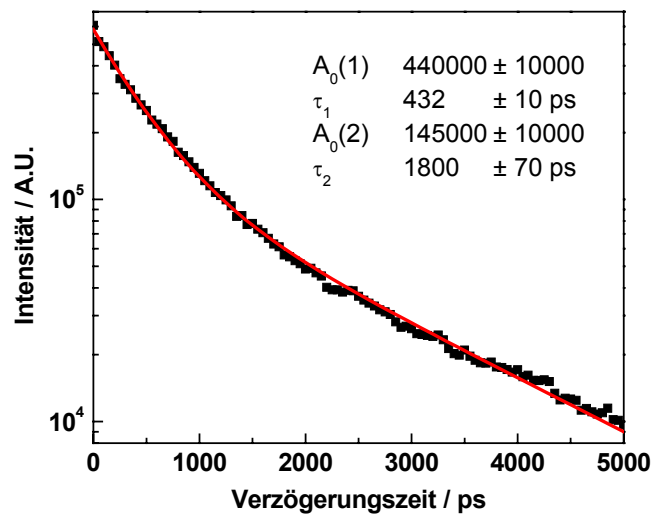


Abbildung 34: Fluoreszenzzerfall des freien Calixarens.

Der Stern-Volmer Plot ist in Abb. 35 dargestellt. Aus dessen Anstieg ergibt sich die Extraktionskonstante.

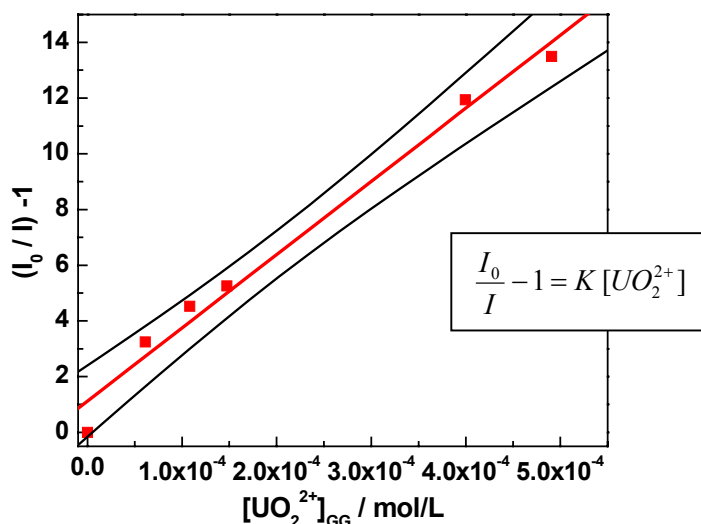


Abbildung 35: Stern-Volmer Plot.

Die Validierung (Abb. 36) ergibt einen Anstieg von 1.50 ± 0.74 . Dieser sollte eigentlich 1.0 sein, da unter den hier angewandten experimentellen Bedingungen 1:1 Komplexe gebildet werden (siehe Ergebnisse der Lösungsmittelextraktion). Folgende Ursachen kommen für die Abweichung in Betracht: eine Selbstabsorption des Calixarenmoleküls, oder auch das in der organischen Phase gelöste Wasser.

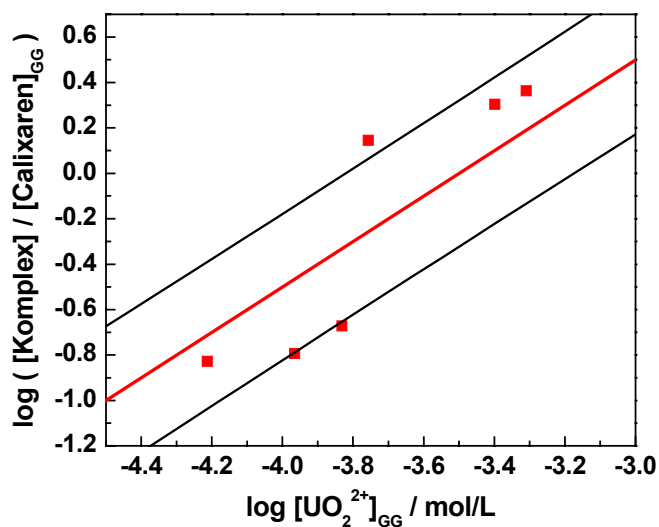


Abbildung 36: Validierungsplot.

Zusammenfassung der Ergebnisse aus den FS-TRLFS-Messungen:

Mittlere Fluoreszenzlebenszeit des freien Calixarens:	440 ± 60 ps
Emissionsmaximum:	308 ± 2 nm
log K (aus Validierungsplot):	-3.09 ± 0.54
log K (aus Stern-Volmer Plot):	-2.46 ± 0.06
<u>log K (aus Extraktionsdaten):</u>	<u>-2.53 ± 0.14</u>
log K (gewichteter Durchschnitt):	-2.48 ± 0.05 (CH ₂ Cl ₂)

5.7 Zusammenfassung: Eignung der untersuchten Calix[n]arene zur Uranylextraktion aus wässriger Lösung

In Tabelle 4 ist zusammengefasst, welche der untersuchten Calix[n]arene zur Abtrennung von Uranylionen aus wässriger Lösung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion geeignet sind und somit für eine Anbindung an Vliesmaterial prinzipiell in Frage kommen.

Tabelle 4: Eignung der untersuchten Calix[n]arene zur Uranylextraktion aus wässriger Lösung

Nr.	Abkürzung	Eignung
1	^t But[6]H	nein
3	Non ^t But[6]H	nein
2,11,14	^t But[6]CH ₂ COOCH ₃	nein
9,17	^t But[6]CH ₂ COOC ₂ H ₅	nein
5	Non ^t But[4]CH ₂ COOCH ₃	nein
15	Non ^t But[6]CH ₂ COOCH ₃	nein
18	Non ^t But[6]CH ₂ COOC ₂ H ₅	nein
4	^t But[6]CH ₂ COOH	nein
12,13	^t But[6]CH ₂ COOH	ja
10,20	^t Oct[6]CH ₂ COOH	ja
16,19	Non ^t But[6]CH ₂ COOH	ja

6 Uranylabtrennung aus wässriger Lösung mittels Festphasen-Extraktion

6.1 Übersicht der im FZR untersuchten calixarenmodifizierten Vliese

Calixarenmodifizierte Vliese und Referenzgewebe F1 bis F4

Durch das DTNW wurde das von SynTec hergestellte Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16) an Polyestervlies gebunden.

F1 Calixarenmodifiziertes Vlies

Ausrüstungsdurchgang 1

F2 Calixarenmodifiziertes Vlies

Ausrüstungsdurchgang 2 (Rest-Calixaren-Lösung des ersten Ausrüstungsdurchganges wurde für den Ausrüstungsdurchgang 2 genutzt.)

F3 Referenzgewebe nach Färbebehandlung ohne Calixaren

F4 Referenzgewebe aus Musterlager – unbehandelt

Typ 864.112

Calixarenmodifizierte Vliese und Referenzgewebe F5 bis F10

Durch die Heimbach GmbH & Co. wurde das von SynTec hergestellte Non^tBut[6]CH₂COOH (Nr. 16) an Polyestervlies gebunden.

F5 Calixarenmodifiziertes Vlies

Ausrüstungsversuch a) 0.8 g Calixaren, 100 °C, 1 h; Typ 864.112

F6 Calixarenmodifiziertes Vlies

Ausrüstungsversuch b) 0.8 g Calixaren, 100 °C, 2 h; Typ 864.112

F7 Calixarenmodifiziertes Vlies

Ausrüstungsversuch c) 1.6 g Calixaren, 100 °C, 1 h; Typ 864.112

F8 Calixarenmodifiziertes Vlies

Ausrüstungsversuch d) 0.8 g Calixaren, 130 °C, 1.5 h; Typ 864.112 (Bad ohne Bewegung)

F9 Referenzgewebe nach Färbebehandlung ohne Calixaren

Typ 864.112

F10 Referenzgewebe aus Musterlager – unbehandelt

Typ 864.112

Referenzgewebe F11 bis F13

Durch die Heimbach GmbH & Co. und das DTNW wurden die Referenzgewebe F11 bis F13 unter variierenden Bedingungen vorbehandelt.

F11 Referenzgewebe, vorbehandelt mit Dichlormethan und Aceton

Typ 864.112

F12 Referenzgewebe, vorbehandelt mit NaOH, pH 12

Typ 864.112

F13 Referenzgewebe, vorbehandelt mit NaOH
Typ 864.112

Calixarenmodifizierte Vliese und Referenzgewebe F14 bis F21

Durch die Heimbach GmbH & Co. wurde das von SynTec hergestellte Non¹But[6]CH₂COOH (Nr. 19) an Polyestervlies gebunden.

F14 Calixarenmodifiziertes Vlies

Versuch a) 0.8 g Calixaren, 2 g Dehydrol LT6, 100 °C, 1 h; Typ 864.112

F15 Calixarenmodifiziertes Vlies

Versuch b) 0.8 g Calixaren, 3 g Plantacare 2000 UP, 100 °C, 1 h; Typ 864.112

F16 Calixarenmodifiziertes Vlies

Versuch c) 1.6 g Calixaren, 4 g Dehydrol LT6, 100 °C, 1 h; Typ 864.112

F17 Calixarenmodifiziertes Vlies

Versuch d) 1.6 g Calixaren, 7.5 g Plantacare 2000 UP, 100 °C, 1 h; Typ 864.112

F18 Referenzgewebe

zu Versuch a), kein Calixaren, 2 g Dehydrol LT6, 100 °C, 1 h; Typ 864.112

F19 Referenzgewebe

zu Versuch b), kein Calixaren, 3 g Plantacare 2000 UP, 100 °C, 1 h; Typ 864.112

F20 Referenzgewebe

zu Versuch c), kein Calixaren, 4 g Dehydrol LT6, 100 °C, 1 h; Typ 864.112

F21 Referenzgewebe

zu Versuch d), kein Calixaren, 7.5 g Plantacare 2000 UP, 100 °C, 1 h; Typ 864.112

6.2 Experimentelles

In den Uranylabtrennungsversuchen wurden 0.5 g der calixarenmodifizierten Vliese (Quadrate mit ca. 1 cm Kantenlänge) mit 20 mL wässriger Uranyllösung in 50 mL Röhrchen (PP, Cellstar) mehrere Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Uranylausgangskonzentration betrug 1×10^{-6} M bzw. 5.2×10^{-8} M bis 2.2×10^{-4} M in Experimenten zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit, des Einflusses von Konkurrenzionen bzw. der Abhängigkeit von der Uranylkonzentration. Der pH-Wert der Lösungen wurde zu Beginn der Versuche eingestellt und im Verlauf der Experimente mit verd. NaOH bzw. verd. HClO₄ korrigiert. Der End-pH-Wert wurde nach Gleichgewichtseinstellung bestimmt. Die Lösungen wurden filtriert (450 nm, Minisart N, Sartorius, Göttingen, Deutschland) und nachfolgend wurde die Ausgangs- und Gleichgewichtskonzentration der Kationen und Anionen in wässriger Lösung durch induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS), Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Ionenchromatographie bestimmt. Aus diesen Daten wurde die Menge des gebundenen Urans berechnet (die Sorption von Uranylionen an die Wand der PP-Röhrchen wurde für alle Versuche bestimmt und die Ergebnisse diesbezüglich korrigiert).

In kinetischen Experimenten wurden 2 g der calixarenmodifizierten Vliese und 80 mL wässrige Uranyl-lösung (1×10^{-6} M) angewendet. In verschiedenen Zeitabständen zwischen 2.5 min und etwa 1600 min nach Zusammenfügen der Komponenten wurden Proben entnommen. Der pH-Wert der wässrigen Lösung wurde im Verlauf der Experimente nicht korrigiert. Bei jeder Probenahme wurde ein 3-mL Aliquot der kontinuierlich gerührten Lösung entnommen und filtriert. Mittels ICP-MS wurde der Urangehalt jeder Probe bestimmt. Aufgrund von experimentellen Gründen wurden die Ergebnisse nicht mit der Uransorption an der Behälterwand korrigiert.

In Remobilisierungsexperimenten wurden 0.2 g der uranbeladenen calixarenmodifizierten Vliese aus den Uranylabtrennungsversuchen 3 mal mit 7 mL Milli-Q Wasser (Millipore, Eschborn, Deutschland), nachfolgend 2-3 mal mit 7 mL 0.01 M HCl und schließlich 3 mal mit 7 mL 0.1 M HCl jeweils 2 h gewaschen. Der Urangehalt wurde in jeder Waschlösung mittels ICP-MS bestimmt.

6.3 Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch calixarenmodifizierte Vliese in Abhängigkeit vom pH-Wert

Calixarenmodifizierte Vliese und Referenzgewebe F1 bis F4

Bezüglich der Uranylabtrennung wurden zwei Chargen des calixarenmodifizierten Probenmaterials (F1 und F2) untersucht, welche in zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen ausgerüstet wurden (Rest-Calixaren-Lösung des ersten Ausrüstungsdurchganges wurde für die Ausrüstung der zweiten Charge genutzt). Es wurden weiterhin zwei Referenzgewebe (Polyestervliese, welche nicht mit Calixaren ausgerüstet wurden) bezüglich ihrer Uranylabtrennungskapazität untersucht: F3 – welches einer Färbebehandlung ohne Calixaren unterzogen wurde und F4 – welches keiner Vorbehandlung unterzogen wurde.

In Abb. 37 sind die Ergebnisse der Uranylabtrennung aus wässriger Lösung zusammengefasst. Alle dargestellten Ergebnisse sind jeweils die Mittelwerte der mit den beiden Chargen des Probenmaterials (F1 und F2) erhaltenen Ergebnisse, da sich die beiden in zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen ausgerüsteten Chargen des Probenmaterials bezüglich ihres Abtrennungsverhaltens gegenüber Uran nicht unterscheiden.

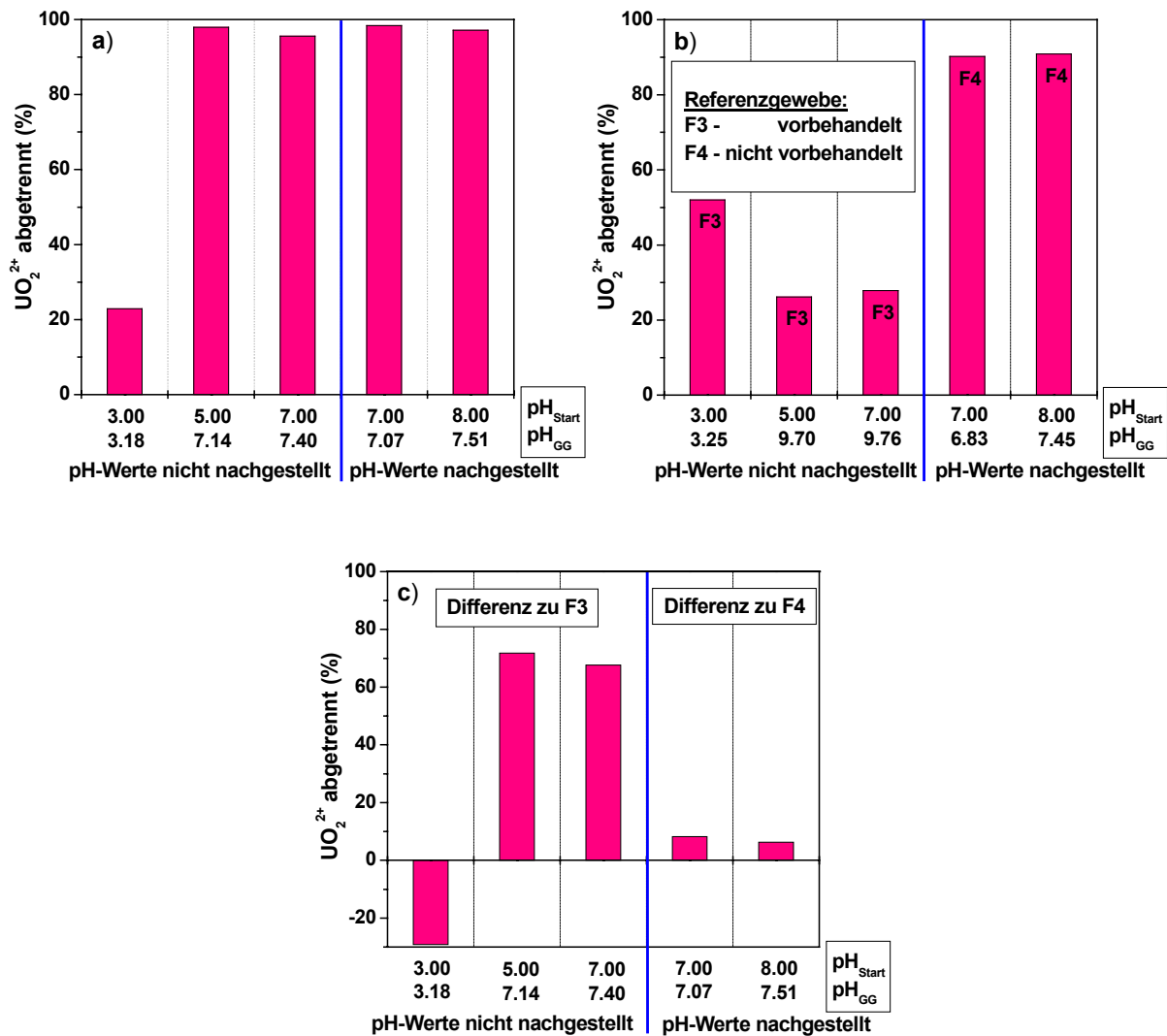


Abbildung 37: Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch a) calixarenausgerüstete Vliese (F1, F2), b) Referenzgewebe (F3 bzw. F4) in Abhängigkeit vom pH-Wert ($[UO_2^{2+}]_{\text{Start}} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$).
 c) Differenz der Uranylabtrennung durch calixarenausgerüstete Vliese zur Uranylabtrennung durch Referenzgewebe.

Abbildung 37a) zeigt, wieviel Uran an das calixarenausgerüstete Vlies insgesamt gebunden wird (entspricht Summe aus Uranylkomplexierung durch fixiertes Calixaren und Uranylsorption an Vlies). Abbildung 37b) zeigt, wieviel Uran von dem Referenzgewebe gebunden wird. Die in Abb. 37c) dargestellten Ergebnisse wurden als Differenz von Abb. 37a) und Abb. 37b) berechnet und sollen zeigen, um wieviel % die Uranylabtrennung durch das fixierte Calixaren erhöht oder erniedrigt wird.

In der ersten Versuchsreihe (pH_{Start} : 3, 5 bzw. 7) wurden die pH-Werte während der Versuche nicht korrigiert. Somit kam es in allen Probelösungen zu einer Erhöhung der pH-Werte. Diese pH-Wert-Erhöhung wird wahrscheinlich durch die alkalische Vorbehandlung der Vliese während des Ausrüstungsprozesses hervorgerufen. Die End-pH-Werte in Abb. 37a) sind niedriger als in Abb. 37b). Dies ist ein Hinweis auf die stattgefundenene Uranylkomplexierung durch fixiertes Calixaren, da sich die infolge des Kationenaustausches vom Calixaren abgespaltenen Protonen pH-erniedrigend auswirken. Im Vergleich zur Uranylabtrennung durch die Referenzgewebe (Abb. 37b) wird die Uranylabtrennung

durch die Modifizierung des Polyestervlieses mit Calixaren bei pH_{GG} 3.18 von 52% auf 23% erniedrigt und bei pH_{GG} 7.14 und pH_{GG} 7.40 von etwa 27% auf etwa 97% erhöht.

In der zweiten Versuchsreihe (pH_{Start} : 7 bzw. 8) wurden die pH-Werte während der Abtrennungsversuche korrigiert, um dem Ziel-pH-Wert näher zu kommen. Bei pH_{GG} 7.07 und 7.51 wurden etwa 98% des in der Lösung befindlichen Urans durch das calixarenausgerüstete Vlies abgetrennt. Die Ergebnisse sind somit sehr gut mit denen der ersten Versuchsreihe vergleichbar. Als Referenzgewebe musste bei diesen Versuchen allerdings die Probe F4 eingesetzt werden, welche nicht vorbehandelt worden war und welche somit aufgrund der noch enthaltenen Konservierungsstoffe andere Abtrennungseigenschaften aufweist, als die vorbehandelte Probe F3. Dies zeigt die Notwendigkeit der Vorbehandlung der Referenzgewebe. Eine weitere mögliche Ursache der stark unterschiedlichen Abtrennungsgrade könnten die unterschiedlichen End-pH-Werte der Abtrennungsversuche mit F3 (pH 9.73) im Vergleich zu F4 (pH 6.83 bzw. 7.45) sein.

In Abb. 37c) wird erneut deutlich, dass die mit F4 erhaltenen Ergebnisse nicht direkt mit den Ergebnissen in Abb. 37a) verglichen werden können. Setzt man jedoch für diese Berechnungen die mit F3 erhaltenen Ergebnisse (Uranyladsorption an F3: etwa 27%) ein, sind die für die zweite Versuchsreihe erhaltenen Ergebnisse sehr gut mit denen der ersten Versuchsreihe bei pH_{GG} 7.14 und 7.40 vergleichbar.

Zusammenfassung der Ergebnisse der vier Versuche mit pH_{GG} 7.07 bis 7.51:

- Durchschnittlich 97% des in der Ausgangslösung befindlichen Urans werden durch das calixarenmodifizierte Vlies abgetrennt. Pro 1g calixarenausgerüstetes Vlies werden durchschnittlich 3.0×10^{-8} mol Uran gebunden.
- Am Referenzgewebe werden nur etwa 27% des in der Ausgangslösung befindlichen Urans sorbiert (Ergebnis von F3).
- D.h., durch das fixierte Calixaren wird die Uranylabtrennung um etwa 70% erhöht.

Calixarenmodifizierte Vliese und Referenzgewebe F5 bis F10

Die pH-Werte wurden während der Uranylabtrennungsversuche mit verd. HClO_4 bzw. verd. NaOH korrigiert, um den Ziel-pH-Werten näher zu kommen. Die Versuchsdauer betrug bei pH 7 etwa 68 h und bei pH 5 etwa 184 h. Die längere Versuchsdauer bei pH 5 wurde dadurch verursacht, dass mehrere pH-Wert-Korrekturen notwendig waren.

In den Abb. 38 bis 41 sind die bei pH 7, pH 5, pH 3 bzw. pH 4 erzielten Ergebnisse (jeweils Mittelwerte aus Doppelbestimmungen) zusammengefasst. Die Abb. 38a) bis 41a) zeigen, wieviel Uran an das calixarenausgerüstete Vlies (F5 bis F8) bzw. an die nicht mit Calixaren ausgerüsteten Referenzgewebe (F9, F10) insgesamt gebunden wird. Die in den Abb. 38b) bis 40b) dargestellten Ergebnisse wur-

den als Differenz der Uranylabtrennung durch F5 bis F8 zur Uranylabtrennung durch F9 (vorbehandeltes Referenzgewebe) berechnet.

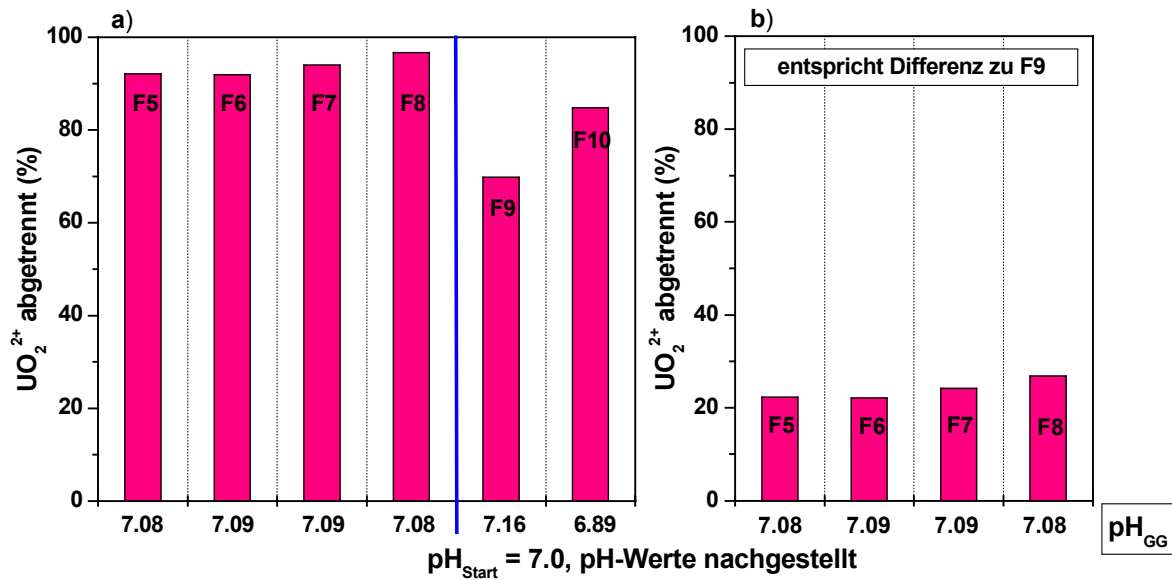


Abbildung 38: Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch a) calixarenausgerüstete Vliese (F5 bis F8) und durch Referenzgewebe (F9, F10) bei pH 7 ($[UO_2^{2+}]_{Start} = 1 \times 10^{-6}$ M). b) Differenz der Uranylabtrennung durch calixarenausgerüstete Vliese zur Uranylabtrennung durch Referenzgewebe (F9).

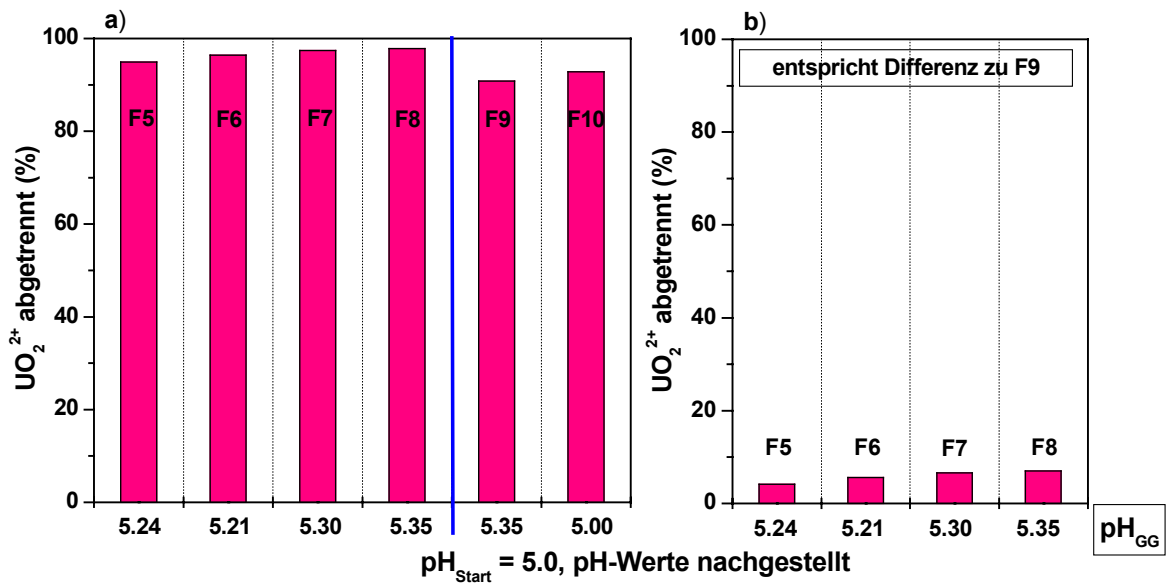


Abbildung 39: Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch a) calixarenausgerüstete Vliese (F5 bis F8) und durch Referenzgewebe (F9, F10) bei pH 5 ($[UO_2^{2+}]_{Start} = 1 \times 10^{-6}$ M). b) Differenz der Uranylabtrennung durch calixarenausgerüstete Vliese zur Uranylabtrennung durch Referenzgewebe (F9).

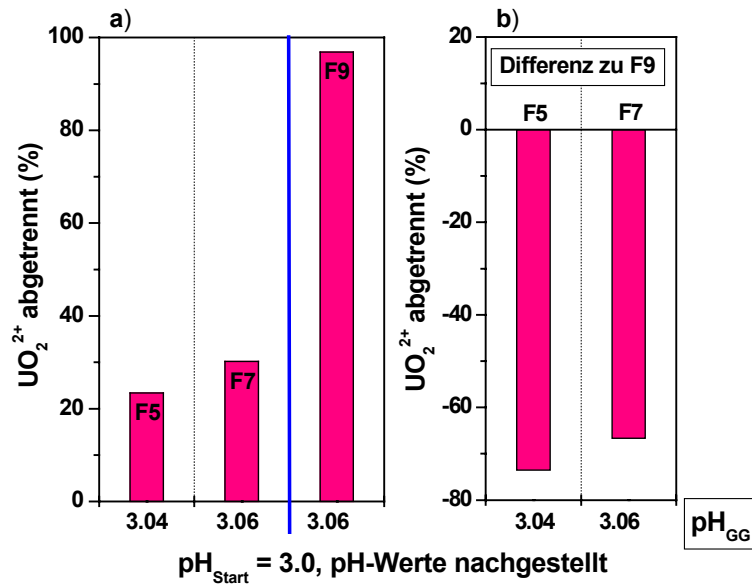


Abbildung 40: Uranylabbrennung aus wässriger Lösung durch a) calixarenausgerüstete Vliese (F5 und F7) und durch Referenzgewebe (F9) bei pH 3 ($[UO_2^{2+}]_{Start} = 1 \times 10^{-6}$ M). b) Differenz der Uranylabbrennung durch calixarenausgerüstete Vliese zur Uranylabbrennung durch Referenzgewebe (F9).

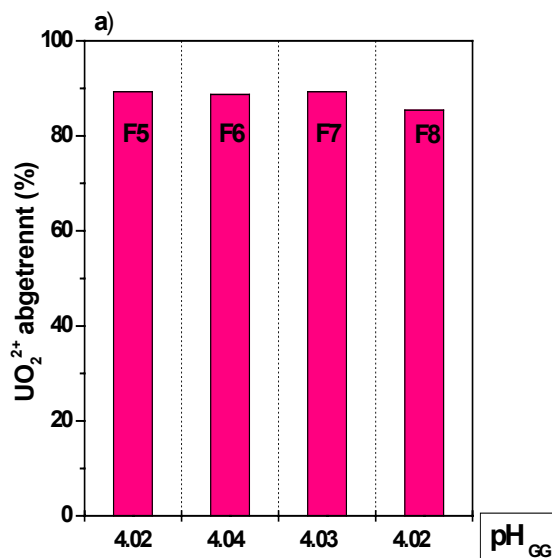


Abbildung 41: Uranylabbrennung aus wässriger Lösung durch a) calixarenausgerüstete Vliese (F5 bis F8) bei pH 4 ($[UO_2^{2+}]_{Start} = 1 \times 10^{-6}$ M).

Bei pH 7 (Abb. 38) werden durch die Proben F5 bis F8 91.9% bis 96.7% des in der Lösung befindlichen Urans abgetrennt. Allerdings werden auch schon durch das vorbehandelte Referenzgewebe F9 69.8% und durch das unbehandelte Referenzgewebe F10 sogar 84.8% des Urans abgetrennt. D.h., im Vergleich zur Uranylabbrennung durch F9 wird die Uranylabbrennung durch die Ausrüstung der Vliese mit Calixaren nur um 22.1% bis 26.8% erhöht.

Noch ungünstiger sind die Verhältnisse bei pH 5 (Abb. 39). Hier werden durch die Proben F5 bis F8 94.9% bis 97.8% des in der Lösung befindlichen Urans abgetrennt. Durch das vorbehandelte Referenzgewebe F9 werden allerdings schon 90.8% und durch das unbehandelte Referenzgewebe F10

sogar 92.8% des Urans abgetrennt. D.h., im Vergleich zu F9 wird die Uranylabtrennung durch die Ausrüstung der Vliese mit Calixaren lediglich um 4.1% bis 7.0% erhöht.

Am ungünstigsten sind die Verhältnisse bei pH 3 (Abb. 40). Hier werden durch die Proben F5 und F7 23.4% bzw. 30.2% des in der Lösung befindlichen Urans abgetrennt. Durch das vorbehandelte Referenzgewebe F9 werden allerdings 96.9% abgetrennt. D.h., im Vergleich zu F9 wird die Uranylabtrennung durch die Ausrüstung der Vliese mit Calixaren um 73.5% bzw. 66.7% erniedrigt.

Die unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen mit Calixaren ausgerüsteten Proben (F5 bis F8) unterscheiden sich bezüglich ihres Abtrennungsverhaltens gegenüber Uran nur wenig. D.h., durch eine Verlängerung der Ausrüstungsdauer, eine Verdopplung der eingesetzten Calixarenmenge bzw. eine Erhöhung der Temperatur während des Ausrüstungsprozesses wird der Uranylabtrennungsgrad nur geringfügig erhöht.

Zusammenfassung der Ergebnisse für F5 bis F9:

- Etwa 92-97% bzw. 95-98% des in der Ausgangslösung befindlichen Urans werden durch die calixarenmodifizierten Vliese bei pH 7 bzw. pH 5 abgetrennt. Pro 1g calixarenausgerüstetes Vlies werden durchschnittlich 3.4×10^{-8} mol Uran gebunden.
- Am Referenzgewebe werden bei pH 7 bzw. pH 5 etwa 70% bzw. 91% des in der Ausgangslösung befindlichen Urans sorbiert (Ergebnis von F9).
- D.h., durch das fixierte Calixaren wird die Uranylabtrennung im günstigsten Fall (F8) lediglich um etwa 27% bzw. 7% erhöht.

Für die geringen Unterschiede zwischen der Uranylabtrennung durch die calixarenausgerüsteten Vliese und der Uranylabtrennung durch das Referenzgewebe sind folgende Ursachen denkbar:

- Geringe Ausrüstung der Vliese mit Calixaren.
- Ungenügende Vorbehandlung des Referenzgewebes F9.
- Absättigung der fixierten Calixarene mit Ionen bzw. Lösungsmittelmolekülen bereits während des Ausrüstungsprozesses.
- Faltung zusätzlicher n-Nonylgruppen in den Hohlraum des Calixarenmoleküls (Selbstkomplexierung).

Referenzgewebe F11 bis F13

Um eine ungenügende Vorbehandlung des Referenzgewebes F9 als Ursache für die geringen Unterschiede zwischen der Uranylabtrennung durch die calixarenausgerüsteten Vliese und der Uranylabtrennung durch das Referenzgewebe auszuschließen, wurden die Referenzgewebe F11 bis F13 untersucht, die unter variierenden Bedingungen vorbehandelt wurden. Die Ergebnisse (Abb. 42) zeigen, dass auch durch diese intensiv vorbehandelten Referenzgewebe das Uran aus wässriger Lösung gut abgetrennt wird. Größere Unterschiede in der Uranylabtrennung treten lediglich bei pH 3 auf.

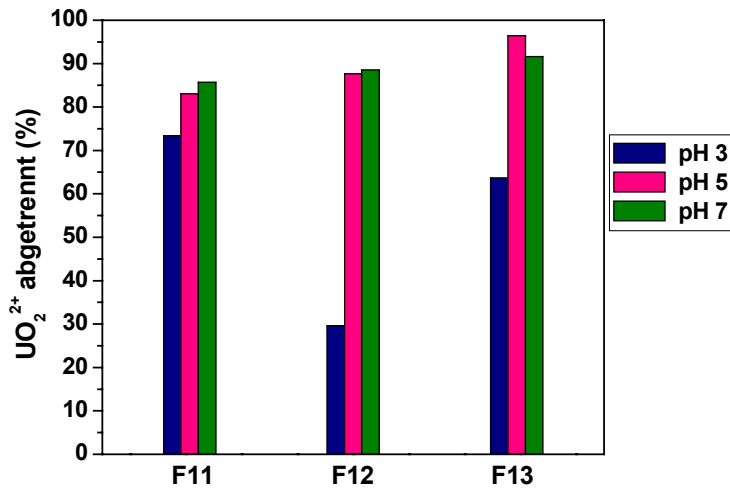


Abbildung 42: Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch unterschiedlich vorbehandelte Referenzgewebe (F11-F13) in Abhängigkeit vom pH-Wert ($[UO_2^{2+}]_{\text{Start}} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$).

Calixarenmodifizierte Vliese und Referenzgewebe F14 bis F21

Die Tenside (Dehydrol LT6 und Plantacare 2000 UP) wurden während des Ausrüstungsprozesses eingesetzt, um die Löslichkeit des Calixarens zu erhöhen.

Während der Uranylabtrennung durch die calixarenausgerüsteten Vliese (F14 bis F17) bei pH 5 bildete sich jedoch in den überstehenden Lösungen ein Niederschlag. Die in Abb. 43 für die unfiltrierten Lösungen dargestellten Ergebnisse zeigen einen geringen Uranylabtrennungsgrad (28% bis 34% für F14 bis F17). Im Vergleich zu den entsprechenden Referenzgeweben (F18 bis F21) wird die Uranylabtrennung durch Ausrüstung der Vliese mit Calixaren um 55% bis 68% erniedrigt.

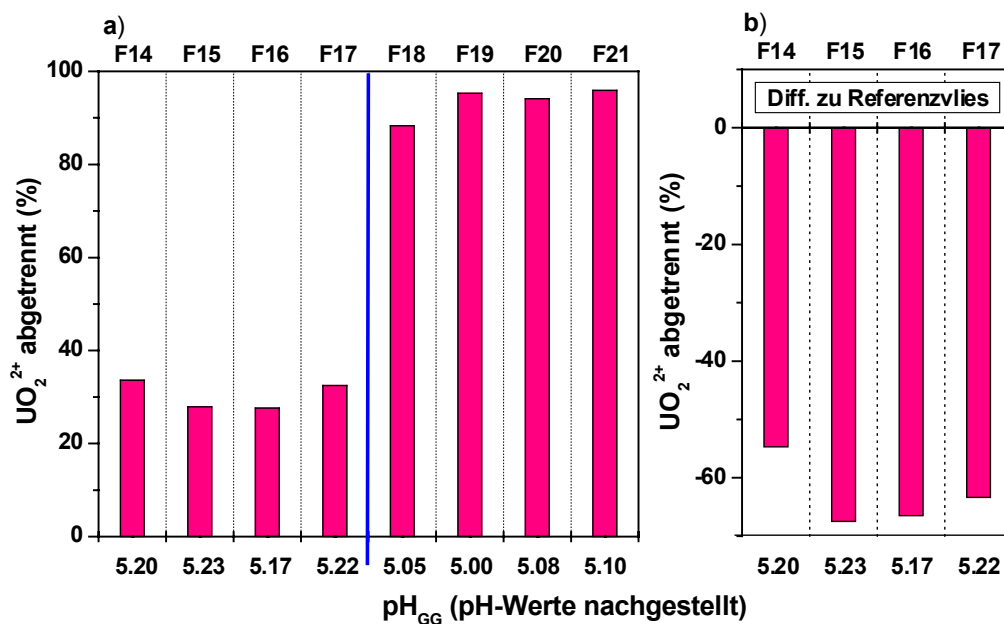


Abbildung 43: Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch a) calixarenausgerüstete Vliese (F14 bis F17) und durch Referenzgewebe (F18 bis F21) bei pH 5 ($[UO_2^{2+}]_{\text{Start}} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$). b) Differenz der Uranylabtrennung durch calixarenausgerüstete Vliese zur Uranylabtrennung durch Referenzgewebe. Ergebnisse der unfiltrierten Lösungen mit Niederschlag.

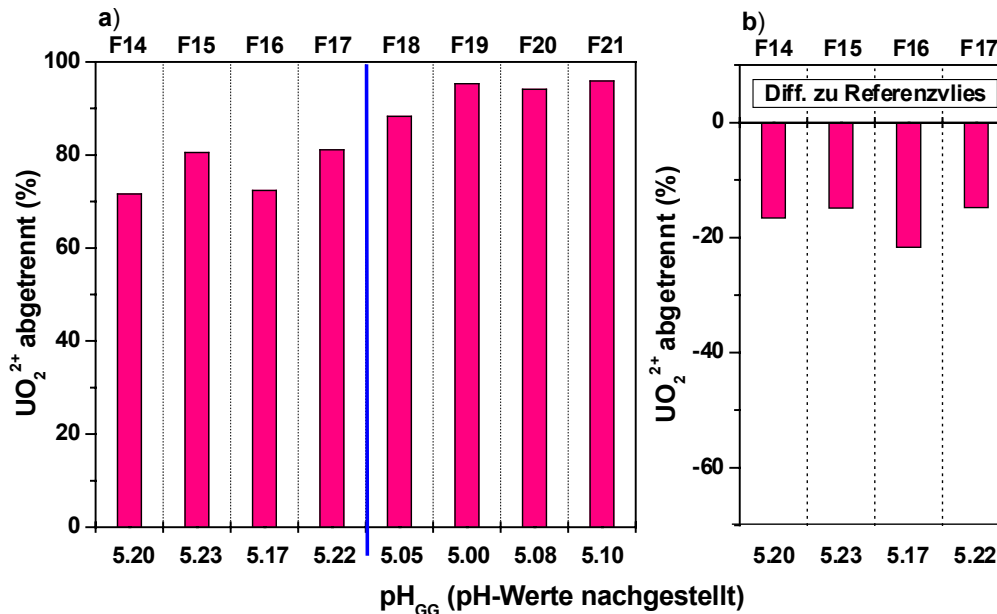


Abbildung 44: Uranylabbrennung aus wässriger Lösung durch a) calixarenausgerüstete Vliese (F14 bis F17) und durch Referenzgewebe (F18 bis F21) bei pH 5 ($[UO_2^{2+}]_{\text{start}} = 1 \times 10^{-6}$ M). b) Differenz der Uranylabbrennung durch calixarenausgerüstete Vliese zur Uranylabbrennung durch Referenzgewebe. Ergebnisse der filtrierten Lösungen (450 nm).

Die in Abb. 44 für die filtrierten Lösungen (450 nm, Minisart N, Sartorius) dargestellten Ergebnisse zeigen im Vergleich zu den unfiltrierten Lösungen (Abb. 43) einen scheinbar höheren Uranylabbrennungsgrad für F14 bis F17 (72% bis 81%). Dies zeigt, dass es sich bei dem in der Lösung befindlichen Niederschlag u.a. um Calixaren handelt, welches Uran komplexiert hat. D.h., die Affinität des Calixarens zur Vliesfaser wird durch die bei der Ausrüstung angewandten Tenside verringert.

6.4 Uranylabbrennung aus wässriger Lösung durch calixarenmodifizierte Vliese in Abhängigkeit von der Uranylkonzentration

Die Uranylabbrennung durch calixarenausgerüstete Vliese wurde in Abhängigkeit von der Uranylkonzentration ($[UO_2^{2+}] = 5.2 \times 10^{-8}$ M bis 2.2×10^{-4} M) bei pH 5 untersucht (Abb. 45). Bei Ausgangskonzentrationen bis zu $[UO_2^{2+}] = 9.8 \times 10^{-6}$ M werden dabei 92% bis 99% des in der Ausgangslösung befindlichen Urans durch die calixarenausgerüsteten Vliese abgetrennt. Unter diesen Bedingungen werden pro 1g des calixarenausgerüsteten Vlieses maximal 7.6×10^{-7} mol Uran gebunden. Bei höheren Uranylkonzentrationen werden die calixarenausgerüsteten Vliese uneffektiv, da das Uran nur noch teilweise aus der wässrigen Lösung abgetrennt wird.

Durch das Referenzgewebe F9 wird bis zu einer Uranylauflösungskonzentration von $[UO_2^{2+}] = 9.7 \times 10^{-7}$ M fast ebenso viel Uran gebunden, wie durch F6. Bei höheren Uranylkonzentrationen wird jedoch durch F9 prozentual weniger Uran gebunden.

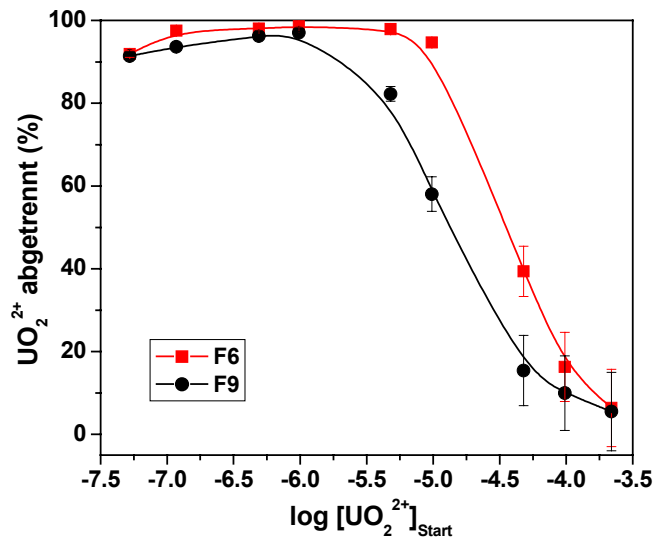


Abbildung 45: Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch calixarenausgerüstetes Vlies (F6) und durch Referenzgewebe (F9) in Abhängigkeit von der Uranylkonzentration (pH 5).

6.5 Kinetik der Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch calixarenmodifizierte Vliese

Die Kinetik der Abtrennung von Uran aus wässriger Lösung durch calixarenausgerüstete Vliese F1, F5 und F7 wurde mit der des nichtausgerüsteten Referenzgewebes F9 bei $\text{pH}_{\text{Start}} 7.0$ verglichen (Abb. 46).

Die Wandadsorption von Uranylionen konnte aufgrund von experimentellen Gründen während der Versuche nicht ermittelt werden und wurde deshalb erst nach Versuchsende bestimmt und zur Berechnung des Endwertes der Uranylabtrennung einbezogen. Außerdem ändern sich während des Versuches durch die kontinuierlichen Probenahmen die Verhältnisse zwischen calixarenmodifiziertem Vlies und dem Volumen der Uranylösung. Vermutlich sind deshalb die ermittelten Abtrennungsgrade nicht mit denen der Batch-Versuche mit Gleichgewichtseinstellung identisch.

Die Geschwindigkeit der Uranbindung an die Vliese unterscheidet sich. Die Uranbindung erfolgt hauptsächlich in den ersten Minuten. Das Gleichgewicht wird bei F1 und F9 nach etwa 30 bzw. 45 min erreicht, während bei F5 und F7 das Gleichgewicht erst nach etwa 165 bzw. 150 min erreicht wird.

Als Ursache für die unterschiedliche Kinetik der Uranbindung wird die unterschiedliche Hydrophobizität der Vliese angesehen. Während die Vliesstückchen F1 und F9 nach Kontakt mit der Uranylösung sofort vollständig mit Wasser benetzt wurden und zu Boden sanken, wurden die Vliesstückchen F5 und vor allem F7 nur sehr langsam mit wässriger Uranylösung benetzt (innerhalb von 30 min), d.h. die Hydrophobizität steigt in dieser Reihenfolge stark an. D.h., um die Geschwindigkeit der Uranylabtrennung zu erhöhen, müsste die Hydrophobizität der textilen Filtermaterialien verringert werden.

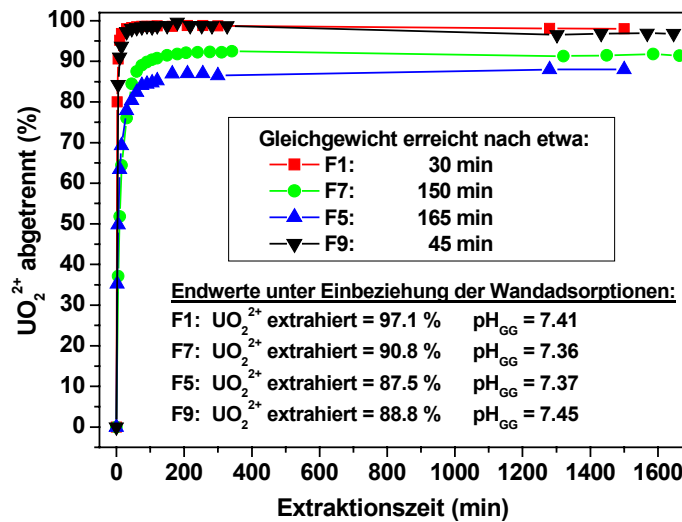


Abbildung 46: Kinetik der Uranylabtrennung durch calixarenausgerüstete Vliese (F1, F5, F7) und durch Referenzgewebe (F9) bei $\text{pH}_{\text{Start}} = 7.0$.

6.6 Einfluss von Konkurrenzionen auf die Uranylabtrennung aus wässriger Lösung durch calixarenmodifizierte Vliese

Um das Abtrennvermögen der calixarenmodifizierten Vliese unter realen Umweltbedingungen zu testen, wurde die Uranylabtrennung aus synthetischen Grubenwässern in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht und mit der Uranylabtrennung aus einer Uranyllösung ohne Konkurrenzionen verglichen. In Tabelle 5 und Tabelle 6 ist die Zusammensetzung bzw. die Uranspeziation der synthetischen Wässer bei pH 5 und pH 7 angegeben. Basierend auf der NEA TDDB [34] zuzüglich der Komplexe $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq) und $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ [44] und $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ [45] wurde die Uranspeziation mit dem Speziationsberechnungsprogramm EQ3/6 [33] berechnet.

Tabelle 5: Zusammensetzung der synthetischen Grubenwässer bei pH 5 und pH 7

Komponente	Grubenwasser 1	Grubenwasser 2		Grubenwasser 3
		Konzentration / mmol/L		
Na^+	20	20	20	20
K^+	1.1	1.1	1	1
Mg^{2+}	11	12.4	11	11
Ca^{2+}	1.4	-	1.4	1.4
UO_2^{2+}	0.001	0.001	0.001	0.001
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	0.3 at pH 5; 6 at pH 7	0.5 at pH 5; 5 at pH 7	*; 0.07 at pH 7	
SO_4^{2-}	19	19	21	21
Cl^-	-	-	2.8	2.8
Ionenstärke / mol/L	0.05	0.05	0.06	0.06

* nicht nachweisbar bei pH 5

Tabelle 6: Uranspeziation in einer Uranylösung ohne Konkurrenzionen und in synthetischen Grubenwässern bei pH 5 und pH 7 ($[UO_2^{2+}]_{\text{start}} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$)

Spezies	Uranylösung ohne Konkurrenzionen ^a		Grubenwasser 1 ^b		Grubenwasser 2 ^c		Grubenwasser 3 ^{a,d}	
	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7
	UO_2^{2+}	68.2%		18.1%		18.0%		18.0%
UO_2OH^+	19.3%	1.3%	5.0%		5.0%		4.9%	1.0%
$UO_2(OH)_2 \text{ (aq)}$	11.5%	75.7%	3.9%		3.9%		3.7%	77.8%
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	0.7%							
$UO_2(OH)_3^-$		1.2%						1.2%
$UO_2SO_4 \text{ (aq)}$			62.0%		61.2%		63.0%	
$UO_2(SO_4)_2^{2-}$			9.1%		8.8%		10.3%	
$(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$		18.2%						18.2%
$UO_2CO_3 \text{ (aq)}$		1.7%	1.8%		3.0%	0.8%		
$UO_2(CO_3)_2^{2-}$		1.8%		10.2%		50.4%		1.5%
$UO_2(CO_3)_3^{4-}$				11.7%		47.2%		
$Ca_2UO_2(CO_3)_3 \text{ (aq)}$				75.0%				
$CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$				2.7%				
$MgUO_2(CO_3)_3^{2-}$						1.0%		

- ^a $p_{CO_2}: 10^{-3.5} \text{ atm}$
^b mit Calcium, hoher Carbonatgehalt
^c ohne Calcium, hoher Carbonatgehalt
^d mit Calcium, niedriger Carbonatgehalt

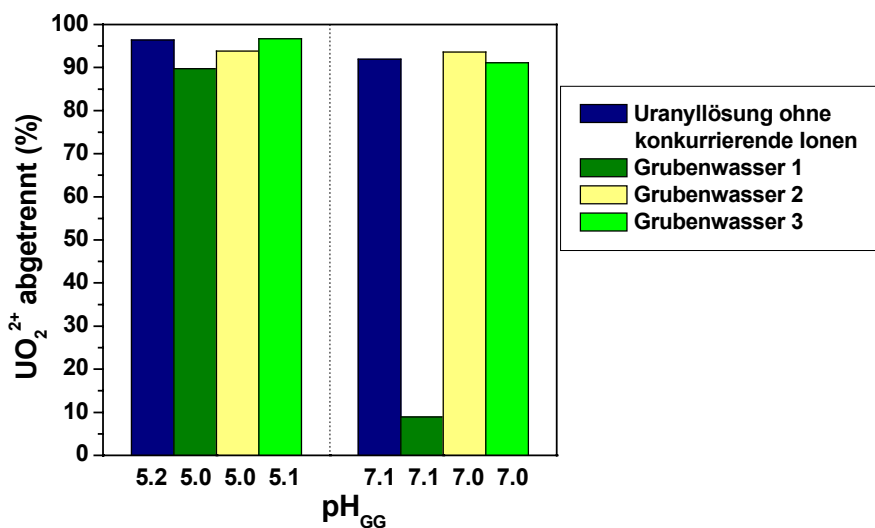


Abbildung 47: Uranylabtrennung aus einer Uranylösung ohne Konkurrenzionen und aus synthetischen Grubenwässern 1, 2 und 3 durch calixarenmodifiziertes Vlies (F6) als Funktion des pH-Wertes ($[UO_2^{2+}]_{\text{start}} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$).

Das Grubenwasser 1 enthält zusätzlich zu Uran die konkurrierenden Ionen Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Carbonat und Sulfat. Die chemische Zusammensetzung des Grubenwassers 1 gleicht der Zusammensetzung urankontaminierter Sickerwässer der ehemaligen Uranbergbaugebiete Ostdeutschlands. Abbildung 47 zeigt, dass bei pH 5 im Vergleich zur Uranabtrennung aus wässriger Lösung ohne konkurrierende Ionen diese durch die Gegenwart der konkurrierenden Ionen im Grubenwasser 1 lediglich um 6% reduziert wird. Das bedeutet, dass die Änderung der Uranspeziation von überwiegend UO_2^{2+} (68%) in Abwesenheit konkurrierender Ionen zu überwiegend $UO_2SO_4 \text{ (aq)}$ (62%)

in Gegenwart konkurrierender Ionen (siehe Tabelle 6) nur einen kleinen Effekt auf die Uranabtrennung hat. Dagegen wird die Uranabtrennung bei pH 7 durch die Gegenwart konkurrierender Ionen von 92% auf 9% stark reduziert. Dies wird auf den $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq) Komplex zurückgeführt, welcher im Grubenwasser 1 bei pH 7 mit 75% vorliegt. Um den Einfluss von Calcium- und Carbonationen auf die Uranabtrennung im Grubenwasser 1 zu bestätigen, wurde die Uranabtrennung aus den Grubenwässern 2 und 3 untersucht. Im Grubenwasser 2 wurden die Calciumionen durch Magnesiumionen ersetzt, der Carbonatgehalt ist vergleichbar mit dem im Grubenwasser 1. Bei pH 7 ist die Uranabtrennung aus dem Grubenwasser 2 vergleichbar mit der aus der Uranylösung ohne Konkurrenzionen. Für das Grubenwasser 3, welches wiederum Calciumionen enthält, jedoch nur einen geringen Carbonatgehalt aufweist (dieser ist vergleichbar mit dem Carbonatgehalt der Uranylösung ohne Konkurrenzionen und wird durch den CO_2 -Gehalt der Luft ($p_{\text{CO}_2}: 10^{-3.5}$ atm) hervorgerufen), wurden vergleichbare Ergebnisse gefunden. Für die hier angewandten experimentellen Bedingungen ($[\text{Ca}^{2+}]/[\text{UO}_2^{2+}] = 1400$), zeigen die Ergebnisse, dass die Calciumionen nur in carbonatreichen Wässern einen konkurrierenden Effekt haben. Bei pH 5 ist der Effekt der Calciumionen auf die Uranabtrennung vernachlässigbar. Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Sulfationen beeinflussen die Uranabtrennung durch calixarenmodifizierte Vliese weder bei pH 5 noch bei pH 7.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass eine Anwendung calixarenmodifizierter Vliese auch in calcium- und carbonatreichen Wässern theoretisch möglich ist, wenn vorher der pH-Wert auf pH 5 reguliert wird. Wird jedoch das Abtrennungsverhalten der calixarenmodifizierten Vliese mit dem der Referenzgewebe verglichen, dann werden folgende Uranylabtrennungsgrade erhalten:

Grubenwasser 1 bei pH 7:

F6: 8.9%

F9: 8.5% (Referenzgewebe)

Grubenwasser 1 bei pH 5:

F6: 89.7%

F11: 63.8% (Referenzgewebe)

F12: 83.9% (Referenzgewebe)

D.h., die Referenzgewebe trennen vergleichbare Mengen des in der Lösung befindlichen Urans ab. Demzufolge zeigt sich auch in Gegenwart von Konkurrenzionen kein deutlicher Vorteil der calixarenmodifizierten Vliese gegenüber den Referenzgeweben. Aufgrund dieser Tatsache und weil unfixierte Calixarene sogar in calcium- und carbonatreichen Wässern bei pH 6.4 hohe Uranylextraktionsgrade aufweisen (siehe Abb. 31) kann geschlussfolgert werden, dass die Ausrüstung der Vliese mit Calixaren nicht ausreichend ist und somit weitere Optimierungen der Calixarenanbindung an die Vliese notwendig sind.

6.7 Remobilisierbarkeit des gebundenen Urans von uranbeladenen calixarenmodifizierten Vliesen

Die Remobilisierbarkeit des gebundenen Urans von uranbeladenen calixarenausgerüsteten Vliesen sowie von den entsprechenden uranbeladenen nichtausgerüsteten Referenzgeweben wurde untersucht.

Ziel der Untersuchung ist die Beantwortung folgender Fragen:

- Wie fest ist das Uran gebunden? Wird es bereits unter umweltrelevanten Bedingungen (neutraler pH-Bereich) wieder abgelöst oder erst unter sauren pH-Bedingungen?
- Kann das Uran vom calixarenausgerüsteten Vlies wieder vollständig abgelöst werden?
- Unterscheidet sich die Bindungsstärke/Remobilisierbarkeit des Urans im Falle der Uranbindung durch das fixierte Calixaren bzw. durch das Vlies?

Die Ergebnisse für F1, F2 und F3 sind in Abb. 48 dargestellt. Es zeigt sich, dass von den calixarenausgerüsteten Vliesen (F1, F2) durch Spülen der Vliese mit Wasser lediglich etwa 1.0% des gebundenen Urans bzw. des Urans aus der noch am Vlies anhaftenden Uranylösung remobilisiert werden können. Erst durch Anwendung einer 0.01 M HCl wurden 73% bzw. 82% des gebundenen Urans abgetrennt. Etwa 9% des gebundenen Urans werden schließlich durch Anwendung der 0.1 M HCl remobilisiert. Von dem nichtausgerüsteten Referenzgewebe (F3) werden bereits durch Spülen des Vlieses mit Wasser 47% des sorbierten Urans remobilisiert. D.h., ein großer Teil des Urans ist hier nur schwach gebunden. Durch Anwendung einer 0.01 M HCl werden weitere 18% des gebundenen Urans abgetrennt. Weitere 31% des Urans werden durch 0.1 M HCl remobilisiert. Die für F1 bis F3 erhaltenen Ergebnisse, die durch Wiederholungsversuche bestätigt wurden, zeigen, dass die Bindungsstärke des Urans und damit auch dessen Remobilisierbarkeit durch die Ausrüstung der Vliese mit Calixarenen günstig beeinflusst wird.

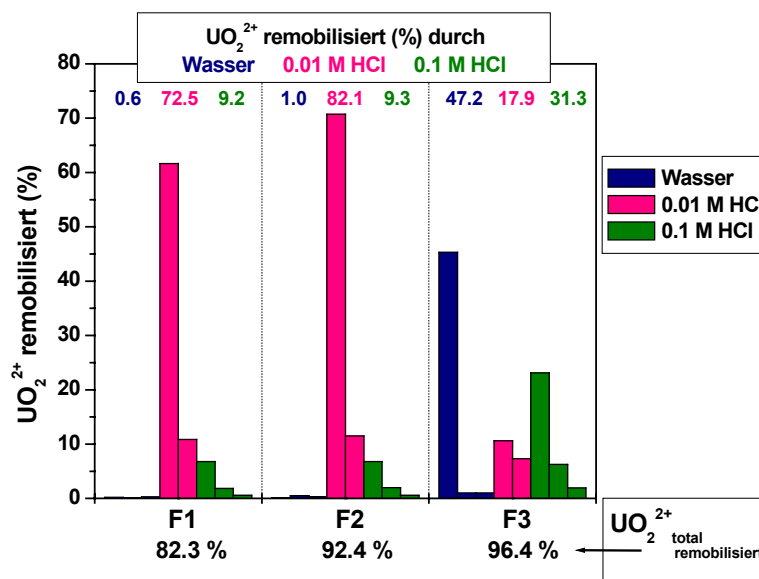


Abbildung 48: Remobilisierung von Uran von uranbeladenen calixarenausgerüsteten Vliesen (F1 und F2) und Referenzgewebe (F3) durch Milli-Q-Wasser, 0.01 M HCl bzw. 0.1 M HCl.

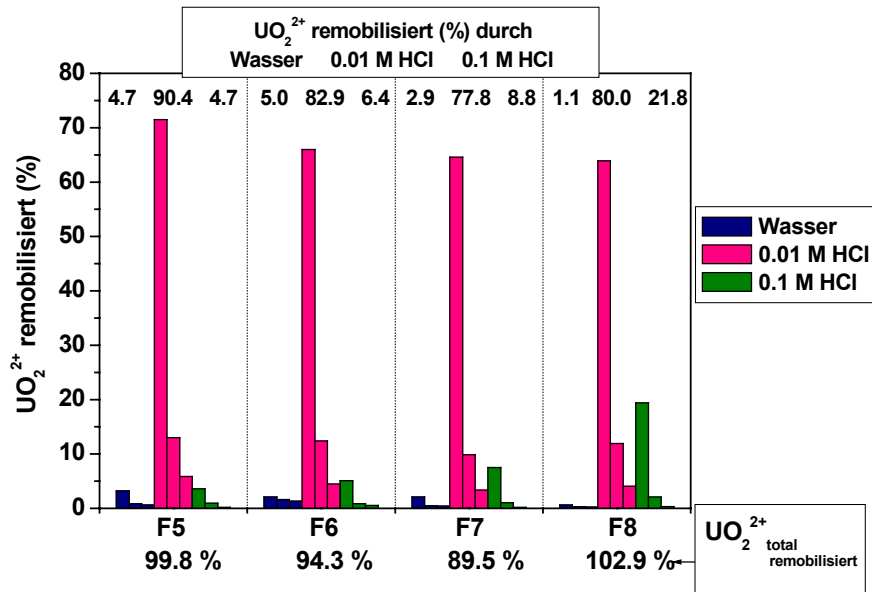


Abbildung 49: Remobilisierung von Uran von uranbeladenen calixarenausgerüsteten Vliesen (F5 bis F8) durch Milli-Q-Wasser, 0.01 M HCl bzw. 0.1 M HCl.

In Abb. 49 sind die Ergebnisse der Remobilisierungsversuche für F5 bis F8 dargestellt. Auch hier kann von den calixarenausgerüsteten Vliesen durch Spülen mit Wasser nur sehr wenig Uran (1-5%) remobilisiert werden. Durch Anwendung von 0.01 M HCl wird der größte Teil des gebundenen Urans (78-90%) remobilisiert. Der Anteil des gebundenen Urans der erst durch 0.1 M HCl remobilisiert werden kann, steigt in der Reihenfolge F5 < F6 < F7 < F8 an (5% bis 22%). Dies zeigt wiederum, dass die bei F8 angewandte Verlängerung der Ausrüstungsdauer bei gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur während des Ausrüstungsprozesses die Uranabtrennung günstig beeinflusst.

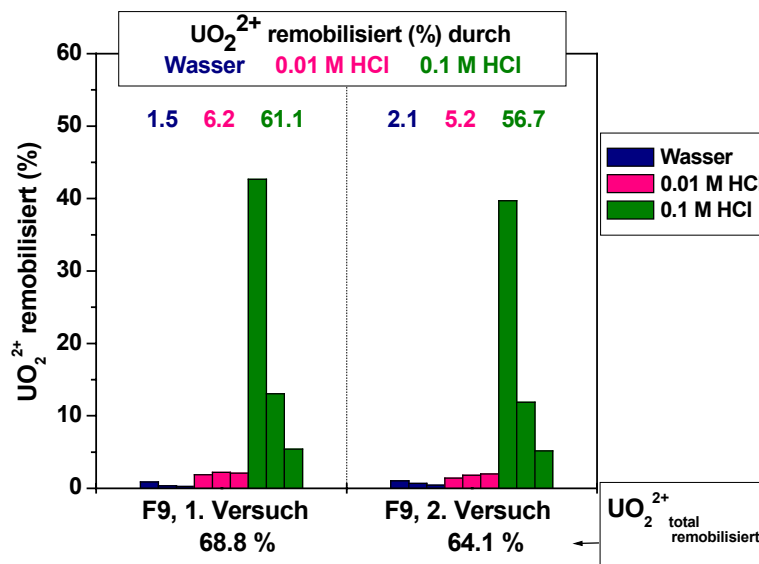


Abbildung 50: Remobilisierung von Uran vom uranbeladenen Referenzgewebe (F9) durch Milli-Q-Wasser, 0.01 M HCl bzw. 0.1 M HCl.

Im Gegensatz zu dem Referenzgewebe F3 (siehe Abb. 48) zeigt das Referenzgewebe F9 (Abb. 50) die Besonderheit, dass durch Spülen des Vlieses sowohl mit Wasser als auch mit 0.01 M HCl kaum

Uran remobilisiert werden kann. Selbst nach Anwendung der 0.1 M HCl konnten von F9 insgesamt nur etwa 70% des gebundenen Urans remobilisiert werden. Die starke Bindung von Uran an F9 selbst im stark sauren pH-Bereich deckt sich mit dem hohen Uranabtrennungsgrad durch F9 bei pH 3 (siehe Uranylabtrennungsversuche Abb. 40). Die Ergebnisse wurden durch einen Wiederholungsversuch bestätigt (Abb. 50).

Am Beispiel von F6 wurde die Eignung von regeneriertem calixarenmodifiziertem Vlies für weitere Uranylabtrennungszyklen untersucht. Die Ergebnisse (Abb. 51) zeigen, dass durch erneuten Einsatz des regenerierten calixarenmodifizierten Vlieses in einem zweiten und dritten Uranylabtrennungsschritt bei pH 7 wiederum 91.9% bzw. 88.7% des in der Lösung befindlichen Urans abgetrennt werden können. D.h., das textile Filtermaterial kann für mehrere Uranabtrennungs-/Remobilisierungszyklen eingesetzt werden.

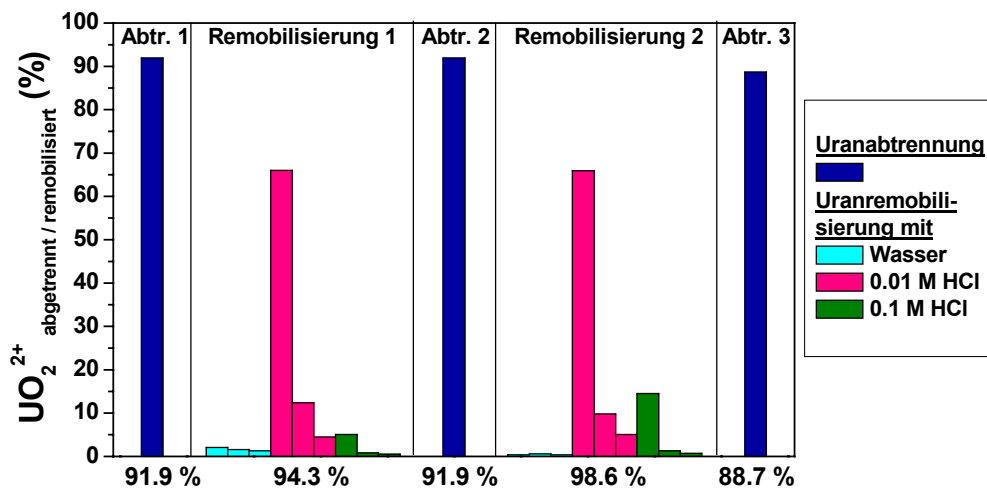


Abbildung 51: Anwendung der calixarenmodifizierten Vliese (F6) für mehrere Uranylabtrennungs- und Remobilisierungszyklen.

Die Remobilisierbarkeit des von den Referenzgeweben F11 bis F13 gebundenen Urans wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 52 bis 54 dargestellt (die in den Abbildungen angegebenen pH-Werte entsprechen den pH-Werten der Uranylabtrennungsversuche). Es wird deutlich, dass durch Spülen der Vliese mit Wasser wiederum kaum Uran (1-5%) remobilisiert werden kann. Durch Spülen der Vliese mit 0.01 M HCl wird jedoch im Gegensatz zu F9 der größte Teil des gebundenen Urans remobilisiert. Insgesamt wird von den Referenzgeweben F11 bis F13 weniger Uran remobilisiert als von den calixarenausgerüsteten Vliesen F5 bis F8. D.h., das Uran scheint hier stärker gebunden zu sein.

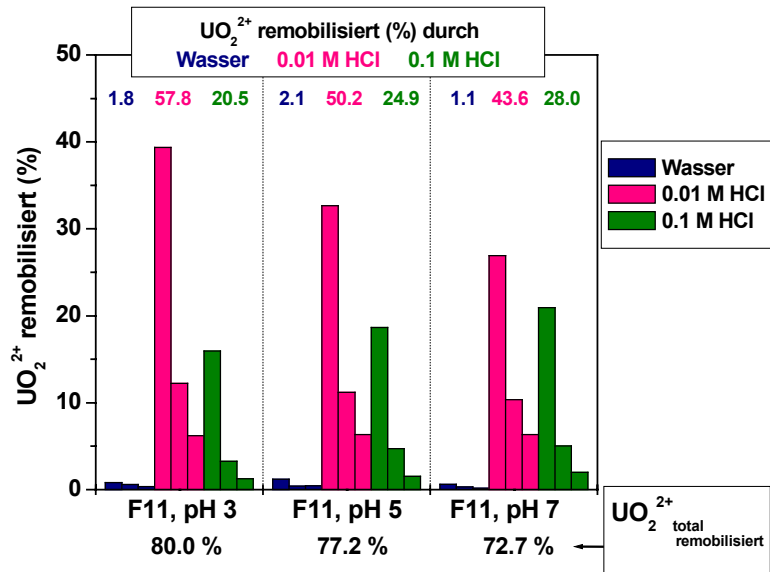


Abbildung 52: Remobilisierung von Uran vom uranbeladenen Referenzgewebe (F11) durch Milli-Q-Wasser, 0.01 M HCl bzw. 0.1 M HCl.

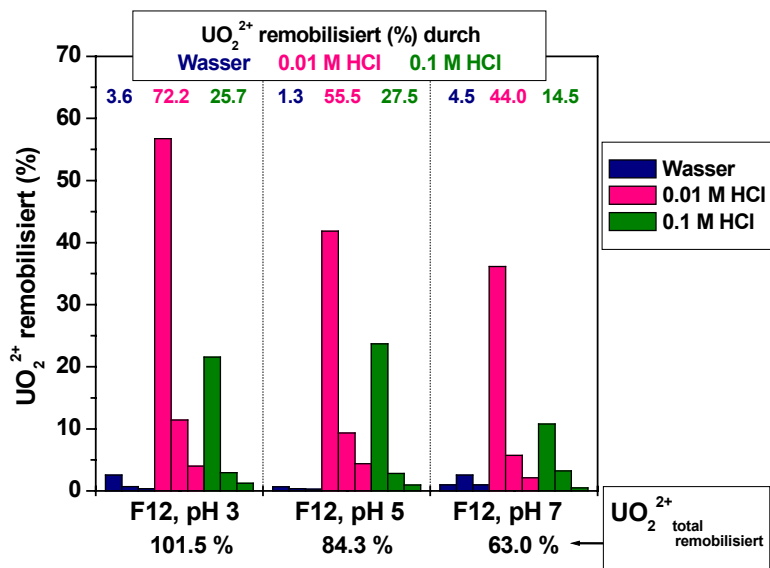


Abbildung 53: Remobilisierung von Uran vom uranbeladenen Referenzgewebe (F12) durch Milli-Q-Wasser, 0.01 M HCl bzw. 0.1 M HCl.

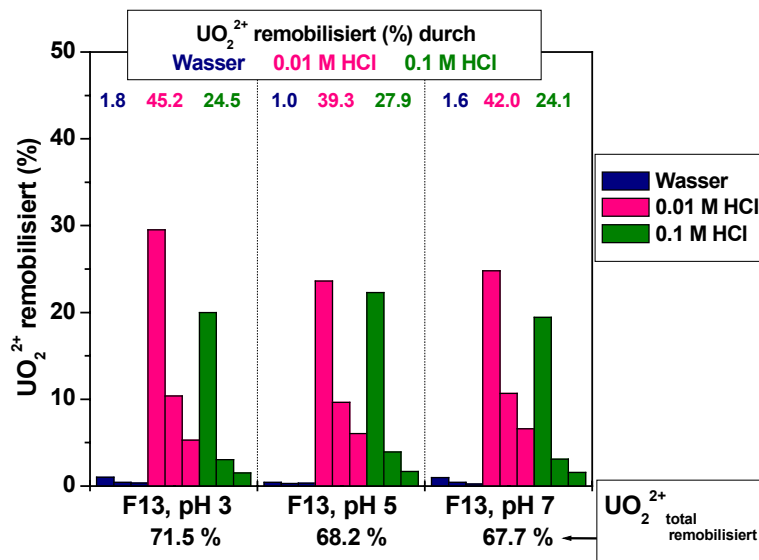


Abbildung 54: Remobilisierung von Uran vom uranbeladenen Referenzgewebe (F13) durch Milli-Q-Wasser, 0.01 M HCl bzw. 0.1 M HCl.

In Abb. 55 sind die Ergebnisse zur Remobilisierung des Urans von F17 dargestellt, welches unter Anwendung von Tensiden mit Calixaren ausgerüstet wurde. Scheinbar wird das Uran nur teilweise remobilisiert, allerdings bildete sich in allen Waschlösungen als Folge der geringen Affinität des Calixarens zur Vliesfaser wiederum ein Niederschlag, der das Ergebnis verfälscht. Von dem Referenzgewebe F21 kann das Uran komplett remobilisiert werden.

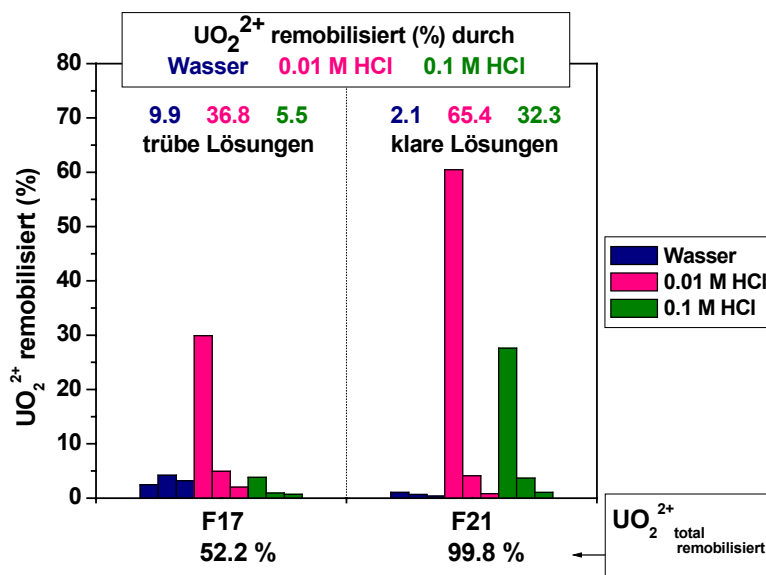


Abbildung 55: Remobilisierung von Uran vom uranbeladenen calixarenausgerüsteten Vlies (F17) und Referenzgewebe (F21) durch Milli-Q-Wasser, 0.01 M HCl bzw. 0.1 M HCl.

Die Remobilisierung des Urans von dem Vliesmaterial, welches bei pH 7 in Gegenwart konkurrierender Ionen (Grubenwasser 2) beladen wurde, ist ebenfalls quantitativ mit 98.9%. D.h., das Uran kann auch in Gegenwart von Konkurrenzionen vollständig wieder remobilisiert werden.

7 Schlussfolgerung

Durch das Forschungszentrum Rossendorf wurde die Uranspeziation in ausgewählten Sicker- und Grubenwässern des ehemaligen Uranbergbaus mittels spektroskopischer Methoden (TRLFS, LIPAS) untersucht. Deren Kenntnis in Abhängigkeit vom pH-Wert ermöglicht die Optimierung der Uranabtrennung mittels uranophiler Calixarene. Mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde gezeigt, dass COOH-derivatisierte Calix[6]arene als effektive Extraktionsmittel für die selektive Uranylabtrennung aus umweltrelevanten Wässern bei pH-Werten größer 4 geeignet sind und für Praxisanwendungen eingesetzt werden können. Extraktionskonstanten wurden bestimmt. Die durch Fixierung dieser Calixarenderivate auf Polyester dargestellten calixarenmodifizierten Vliese sind in der Lage Uranylionen aus synthetischen Grubenwässern in Anwesenheit von Konkurrenzionen abzutrennen [46]. Die Anbindung der uranophilen Calix[6]arene an die Vliese muss weiter optimiert werden. Die Untersuchungen zur Reversibilität der Uranbindung an calixarenausgerüsteten Polyestervliesen haben gezeigt, dass eine fast vollständige Regenerierung der calixarenmodifizierten Vliese mittels verdünnter Mineralsäuren möglich ist. Die regenerierten textilen Filtermaterialien können für weitere Uranabtrennungszyklen eingesetzt werden. Nach Auswahl geeigneter Calixarenderivate ist eine Übertragung des entwickelten Abtrennungsprinzipes auf weitere Actinide (z.B. Np, Pu) bzw. Schwermetall-Kontaminanten (z.B. As, Cd, Pb) prinzipiell möglich.

Das im Rahmen des Verbundprojektes entwickelte Verfahren zur Abtrennung von Uranylionen aus kontaminierten Sicker- und Grubenwässern mittels calixarenmodifizierter Vliese eignet sich insbesondere für kleinere Sanierungsobjekte und für Objekte mit kleineren Kontaminationsgraden ($[UO_2^{2+}] \leq 1 \times 10^{-6}$ M). D.h., es wird eine Sanierung von Schadensfällen ermöglicht, für die eine Anwendung von konventionellen Wasserbehandlungsmethoden (z.B. Anwendung von Ionenaustauschern, direkte Fällung, mikrobiologische Methoden) aus ökonomischen Gründen nicht sinnvoll ist.

8 Danksagung

Wir danken Herrn Dr. H.-J. Buschmann und Herrn Dr. K. Jansen (Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V., Krefeld), Herrn D. Keil und Herrn Dr. A.M. Richter (Sensient Imaging Technologies GmbH, SynTec Division, Wolfen), Herrn Dr. D. Praschak und Herrn Dr. W. Best (Thomas Josef Heimbach GmbH & Co., Düren) für die Zusammenarbeit innerhalb des Verbundprojektes ‚Integrierter Umweltschutz in der Textilindustrie: Abtrennung von Uranylionen aus Sicker- und Grundwässern mit uranophilen Calixarenen‘ (FKZ: 0339916/6 (DTNW), 0339917/3 (FZR), 0339918/5 (Sensient), 0339919/6 (Heimbach)).

Weiterhin danken wir Herrn Prof. K. Gloe und Herrn Dr. R. Ludwig für die Bereitstellung der Calixarene Nr. 10 und Nr. 20 sowie für hilfreiche Diskussionen und nützliche Anregungen. Frau B. Barz möchten wir für ihre Hilfe bei der Durchführung der Experimente, Herrn Dr. V. Brendler für Uranspeziationsberechnungen sowie Frau U. Schaefer und Herrn D. Birnstein für ICP-MS, AAS und Ionenchromatographie danken.

9 Literatur

- [1] Abschlußbericht des Förderprojektes 02-WA 9173/8: Entwicklung eines Verfahrens zur Uran- und Arsenabtrennung aus Bergbauabwässern. Band 1 bis 3.
- [2] Coleman, S.J., Coronado, P.R., Maxwell, R.S., Reynolds, J.G.: Granulated Activated Carbon Modified with Hydrophobic Silica Aerogel-Potential Composite Materials for the Removal of Uranium from Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2286 (2003).
- [3] Raff, J., Soltmann, U., Matys, S., Selenska-Pobell, S., Böttcher, H., Pompe, W.: Biosorption of Uranium and Copper by Biocers. *Chemistry of Materials* 15, 240 (2003).
- [4] Bender, J., Duff, M.C., Phillips, P., Hill, M.: Bioremediation and Bioreduction of Dissolved U(VI) by Microbial Mat Consortium Supported on Silica Gel Particles. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3235 (2000).
- [5] Yang, J.B., Volesky, B.: Biosorption of Uranium on Sargassum Biomass. *Water Research* 33, 3357 (1999).
- [6] Nevin, K.P., Finneran, K.T., Lovley, D.R.: Microorganisms Associated with Uranium Bioremediation in a High-salinity Subsurface Sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 3672 (2003).
- [7] González-Muñoz, M.T., Merroun, M.L., Omar, N., Arias, J.M.: Biosorption of Uranium by *Myxococcus xanthus*. *Internat. Biodeterioration & Biodegradation* 40, 107 (1997).
- [8] Smyth, P., Clark, P., Tolley, M.R.: Uranium Accumulation by Free and Immobilized Cells of a *Citrobacter* sp.: Implications for the Treatment of Metal-Bearing Liquid Wastes. *Environ. Sci. Health* 2, 533 (1992).
- [9] Omar, N.B., Merroun, M.L., González-Muñoz, M.T., Arias, J.M.: Brewery Yeast as a Biosorbent for Uranium. *J. of Applied Bacteriology* 81, 283 (1996).
- [10] Friis, N., Myers-Keith, P.: Biosorption of Uranium and Lead by *Streptomyces Longwoodensis*. *Biotech. Bioeng.* 18, 21 (1986).
- [11] Owen, D.E., Otton, J.K.: Mountain Wetlands: Efficient Uranium Filters – Potential Impacts. *Ecol. Eng.* 5, 77 (1995).
- [12] Dushenkov, S., Vasudev, D., Kapulnik, Y., Gleba, D., Fleisher, D., Ting, K.C., Ensley, B.: Removal of Uranium From Water Using Terrestrial Plants. *Env. Sci. Techn.* 31, 3468 (1997).
- [13] Burghardt, D., Kassahun, A.: Design of a Treatment Zone Technology for In-situ Immobilization of Uranium and Arsenic. In: *Wissenschaftliche Mitteilungen 25, GIS – Geoscience Applications and Developments / Treatment Technologies for Mining Impacted Water* (B. Merkel, H. Schaeben, Ch. Wolkersdorfer, A. Hasche, eds.). Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg 2004, p. 79-84.
- [14] Schöner, A., Sauter, M., Büchel, G.: Untersuchungen zur Rückhaltung von Uran in Wetlands. In: *Wissenschaftliche Mitteilungen 25, GIS – Geoscience Applications and Developments / Treatment Technologies for Mining Impacted Water* (B. Merkel, H. Schaeben, Ch. Wolkersdorfer, A. Hasche, eds.). Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg 2004, p. 141-146.
- [15] Shinkai, S., Koreishi, H., Ueda, K., Arimura, T., Manabe, O.: Molecular Design of Calixarene-based Uranophiles which Exhibit Remarkably High Stability and Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 6371 (1987).
- [16] Nagasaki, T., Shinkai, S.: Synthesis and Solvent Extraction Studies of Novel Calixarene-based Uranophiles Bearing Hydroxamic Groups. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1063 (1991).
- [17] Schmeide, K., Barz, B., Heise, K.H., Bernhard, G., Gloe, K.: Solvent Extraction of Uranium(VI) by Calix[6]arene, in: *FZR-318, Annual Report 2000*, Forschungszentrum Rossendorf, Institute of Radiochemistry, Dresden, 2001, p. 17.
- [18] Gutsche, C.D.: *Calixarenes. Monographs in Supramolecular Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1989).
- [19] Vicens, J., Böhmer, V.: *Calixarenes – A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*. Topics in Inclusion Science, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).

- [20] Ludwig, R.: Contributions to Supramolecular Chemistry. Selective Liquid-Liquid-Extraction of Heavy Metal Ions with Tailor-made Calixarenes and Investigations on Interfacial Phenomena. Habilitation, Freie Universität Berlin (1999).
- [21] Engrand, P., Regnouf-de-Vains, J.-B.: A Bifunctional Calixarene Designed for Immobilisation on a Natural Polymer and for Metal Complexation. *Tetrahedron Lett.* 43, 8863 (2002).
- [22] Sansone, F., Chierici, E., Casnati, A., Ungaro, R.: Thiourea-linked Upper Rim Calix[4]arene Neoglycoconjugates: Synthesis, Conformations and Binding Properties. *Org. Biomol. Chem.* 1, 1802 (2003).
- [23] Dondoni, A., Kleban, M., Hu, X.B., Marra, A., Banks, H.D.: Glycoside-clustering Round Calixarenes Toward the Development of Multivalent Carbohydrate Ligands. Synthesis and Conformational Analysis of Calix[4]arene O- and C-glycoconjugates. *J. Org. Chem.* 67, 4722 (2002).
- [24] Yan, Z., Xiangzhu, X., Yuqi, F., Silu, D., Jianqing, Q., Chaohui, Y.: Preparation and Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of a Silica-bound Calix[4]arene Stationary Phase. *Acta Physico-Chimica Sinica* 16, 65 (2000).
- [25] Katz, A., Da Costa, P., Lam, A.C.P., Notestein, J.M.: The First Single-step Immobilization of a Calix-[4]-arene onto the Surface of Silica. *Chem. Mater.* 14, 3364 (2002).
- [26] Shinkai, S., Kawaguchi, H., Manabe, O.: Selective Adsorption of UO_2^{2+} to a Polymer Resin Immobilizing Calixarene-based Uranophiles. *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett.* 26, 391 (1988).
- [27] Aihara, T., Goto, A., Kago, T., Kusakabe, K., Morooka, S.: Rate of Adsorption of Uranium from Seawater with a Calix[6]arene Adsorbent. *Sep. Sci. Technol.* 27, 1655 (1992).
- [28] Gravett, D.M., Guillet, J.E.: Synthesis and Photophysical Properties of a Novel Water-soluble, Calixarene-containing Polymer. *Macromol.* 29, 617 (1996).
- [29] Demirel, N., Merdivan, M., Pirinccioglu, N., Hamamci, C.: Thorium(IV) and Uranium(VI) Sorption Studies on Octacarboxymethyl-C-methylcalix[4]resorcinarene Impregnated on a Polymeric Support. *Anal. Chim. Acta* 485, 213 (2003).
- [30] Jansen, K., Buschmann, H.-J., Schollmeyer, E., Richter, A.M., Keil, D.: German-Patent No. 10210115.9 (08.03.2002).
- [31] Jansen, K.: Derivatisierung makrocyclischer Liganden zur Immobilisierung auf Oberflächen von Polymeren. Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2003).
- [32] Buschmann, H.-J., Jansen, K., Schmeide, K., Richter, A.M., Keil, D., Praschak, D., Best, W.: Integrierter Umweltschutz in der Textilindustrie: Abtrennung von Uranylionen aus Sicker- und Grundwässern mit uranophilen Calixarenen. Abschlussbericht zum Verbundprojekt 0339916-0339919, Forschungszentrum Jülich GmbH (2003).
- [33] Wolery, T.J.: EQ3/6. A Software Package for the Geochemical Modeling of Aqueous Systems. UCRL-MA-110662 Part I. Lawrence Livermore National Laboratory, California, USA (1992).
- [34] Grenthe, I., Fuger, J., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H.: *Chemical Thermodynamics of Uranium*, 1st ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1992).
- [35] Geipel, G., Brachmann, A., Brendler, V., Bernhard, G., Nitsche, H.: Uranium(VI) Sulfate Complexation Studied by Time-resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). *Radiochim. Acta* 75, 199 (1996).
- [36] Geipel G, Bernhard G, Brendler V, Nitsche H: Complex Formation Between UO_2^{2+} and CO_3^{2-} : Studied by Laser-induced Photoacoustic Spectroscopy (LIPAS). *Radiochim. Acta* 82, 59 (1998).
- [37] Acker, M.: Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie mit ultrakurzen Anregungsimpulsen und ihre Anwendung zur Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften von gelösten Huminstoffen, Protocatechusäure und deren Uran(VI)komplexen. Dissertation, TU Dresden (2003).
- [38] Ohto, K., Yano, M., Inoue, K., Yamamoto, T., Goto, M., Nakashio, F., Shinkai, S., Nagasaki, T.: Solvent Extraction of Trivalent Rare Earth Metal Ions with Carboxylate Derivatives of Calixarenes. *Analyt. Sci.* 11, 893 (1995).

- [39] Izatt, R.M., Lamb, J.D., Hawkins, R.T., Brown, P.R., Izatt, S.R., Christensen, J.J.: Selective M⁺-H⁺ Coupled Transport of Cations Through a Liquid Membrane by Macrocyclic Calixarene Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 1782 (1983).
- [40] Kakoi, T., Toh, T., Kubota, F., Goto, M., Shinkai, S., Nakashio, F.: Liquid-liquid Extraction of Metal Ions with a Cyclic Ligand Calixarene Carboxyl Derivative. *Analyt. Sci.* 14, 501 (1998).
- [41] Ludwig, R., Inoue, K., Yamato, T.: Solvent Extraction Behaviour of Calixarene-type Cyclophanes Towards Trivalent La, Nd, Eu, Er, and Yb. *Solv. Extr. Ion Exch.* 11, 311 (1993).
- [42] Ohto, K., Shiratsuchi, K., Inoue, K., Goto, M., Nakashio, F., Shinkai, S., Nagasaki, T.: Extraction Behavior of Copper(II) Ion by Calixarene Carboxylate Derivatives Preorganized by Sodium Ion. *Solv. Extr. Ion Exch.* 14, 459 (1996).
- [43] Ohto, K., Yano, M., Inoue, K., Nagasaki, T., Goto, M., Nakashio, F., Shinkai, S.: Effect of Coexisting Alkaline Metal Ions on the Extraction Selectivity of Lanthanide Ions with Calixarene Carboxylate Derivatives. *Polyhedron* 16, 1655 (1997).
- [44] Bernhard, G., Geipel, G., Brendler, V., Reich, T., Amayri, S., Nitsche, H.: Uranyl(VI) Carbonate Complex Formation: Validation of the Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq.) Species. *Radiochim. Acta* 89, 511 (2001).
- [45] Amayri, S.: Synthese, Charakterisierung und Löslichkeit von Erdalkaliuranylcarbonaten M₂[UO₂(CO₃)₃]·xH₂O; M: Mg, Ca, Sr, Ba. *Wissenschaftlich-Technische Berichte, FZR-359, Forschungszentrum Rossendorf, Dresden* (2002).
- [46] Schmeide, K., Heise, K.H., Bernhard, G., Keil, D., Jansen, K., Praschak, D.: Uranium(VI) Separation from Aqueous Solution by Calix[6]arene Modified Textiles. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261 (1), 61 (2004).