

Zur Wechselwirkung von Uran mit den
Bioliganden Citronensäure und Glucose

Robin Steudtner

**Zur Wechselwirkung von Uran mit den Bioliganden Citronensäure und
Glucose**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

Diplom-Chemiker (FH) Robin Steudtner

geboren am 27.10.1981 in Zittau

Eingereicht am 25.04.2010

Die Dissertation wurde in der Zeit von Mai 2006 bis
August 2009 im Institut für Radiochemie, Forschungszentrum Dresden-
Rossendorf angefertigt.

*„Was wir alleine nicht schaffen
Das schaffen wir dann zusammen
Dazu brauchen wir keinerlei Waffen
Unsere Waffe nennt sich unser Verstand“*

Xavier Naidoo

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----|
| I. | Zusammenfassung | XI |
| II. | Summary | XV |
| III. | Danksagung | XIX |
| 1. | Motivation und Zielstellung..... | 1 |
| 2. | Grundlagen..... | 2 |
| 2.1. | Zur Chemie des Urans..... | 2 |
| 2.1.1. | Uran im aquatischen System | 2 |
| 2.1.2. | Redoxchemie des Urans | 7 |
| 2.2. | Citronensäure..... | 10 |
| 2.3. | Glucose..... | 16 |
| 2.4. | Komplexbildungskonstanten | 22 |
| 3. | Spektroskopie | 28 |
| 3.1. | Spektroskopie des Urans | 30 |
| 3.1.1. | UV/VIS-Spektroskopie | 30 |
| 3.1.2. | Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie..... | 32 |
| 3.1.3. | Infrarot-Spektroskopie | 36 |
| 3.1.4. | Spektroskopie bei tiefen Temperaturen | 38 |
| 3.2. | Spektroskopie organischer Verbindungen | 40 |
| 4. | Ergebnisse und Diskussion | 43 |
| 4.1. | Zur Fluoreszenz des Urans | 43 |
| 4.1.1. | Uran(V)-Fluoreszenz | 43 |
| 4.1.1.1. | Nachweis der Uran(V)-Fluoreszenz | 43 |
| 4.1.1.2. | Mikroskopische Visualisierung der Uran(V)-Fluoreszenz | 47 |
| 4.1.1.3. | Verifizierung der Anregungswellenlänge 408 nm..... | 50 |
| 4.1.2. | Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz des freien Uranyl(VI)-Ions | 52 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 4.2. | Wechselwirkung von Uran mit Citronensäure | 54 |
| 4.2.1. | Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure | 54 |
| 4.2.1.1. | Photochemische Stabilität | 54 |
| 4.2.1.2. | Spektroskopische Untersuchung zur Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure..... | 55 |
| 4.2.1.3. | Bestimmung der Komplexbildungskonstanten..... | 63 |
| 4.2.2. | Uran(IV)-Komplexierung mit Citronensäure | 68 |
| 4.2.2.1. | Spektroskopische Untersuchung zur Uran(IV)-Komplexierung durch Citronensäure..... | 68 |
| 4.2.2.2. | Bestimmung der Komplexbildungskonstanten zwischen Uran(IV) und Citronensäure..... | 69 |
| 4.2.3. | Uran(VI)-Reduktion durch Citronensäure..... | 72 |
| 4.3. | Wechselwirkung von Uran mit Glucose | 79 |
| 4.3.1. | Komplexierung von Uran(VI) mit Glucose..... | 79 |
| 4.3.1.1. | Photochemische Stabilität | 79 |
| 4.3.1.2. | pH-Abhängigkeit der Komplexierung | 82 |
| 4.3.1.3. | Bestimmung der Komplexbildungskonstante..... | 89 |
| 4.3.2. | Reduktion von Uran(VI) durch Glucose | 92 |
| 4.3.2.1. | pH-Abhängigkeit | 92 |
| 4.3.2.2. | Identifizierung der Reaktionsprodukte der Redoxreaktion | 94 |
| 4.3.2.3. | Reduktion durch verschiedene Zuckerderivate | 97 |
| 4.3.2.4. | Reduktion im gepufferten System | 99 |
| 4.4. | Zur Bestimmung der Uranspeziation in natürlichen Proben | 101 |
| 5. | Anwendung der Erkenntnisse auf die zukünftige Betrachtung uranhaltiger Umweltsysteme..... | 108 |
| 5.1. | Komplexbildungsreaktionen..... | 108 |
| 5.2. | Redoxreaktionen | 112 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6. | Experimenteller Teil | 115 |
| 6.1. | Chemikalien..... | 115 |
| 6.2. | Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten von Uran(IV) | 116 |
| 6.3. | Uran(V)-Fluoreszenz | 119 |
| 6.4. | Temperaturabhängigkeit der Uranyl(VI)-Fluoreszenz..... | 120 |
| 6.5. | Stabilität citronensäurehaltigen Uranyl(VI)-Lösungen..... | 120 |
| 6.6. | Komplexierung zwischen Uran(VI) und Citronensäure | 121 |
| 6.7. | Komplexierung zwischen Uran(IV) und Citronensäure | 122 |
| 6.8. | Reduktion von Uran(VI) durch Citronensäure | 122 |
| 6.9. | Stabilität glucosehaltigen Uranyl(VI)-Lösungen..... | 122 |
| 6.10. | Komplexierung zwischen Uran(VI) und Glucose | 123 |
| 6.11. | Reduktion von Uran(VI) durch Glucose | 124 |
| 6.12. | Uran in natürlichen Proben..... | 125 |
| 7. | Geräte | 127 |
| 7.1. | Lasersysteme | 127 |
| 7.2. | UV/VIS-System..... | 129 |
| 7.3. | IR-Systeme | 129 |
| 7.4. | Neonlicht | 131 |
| 7.5. | Elementaranalysen | 131 |
| 7.6. | pH-Wert-Messung..... | 132 |
| 7.7. | Experimente unter Inertgas..... | 132 |
| 7.8. | Proben schütteln..... | 132 |
| 7.9. | Probenzentrifugation..... | 132 |
| 8. | Literaturverzeichnis | 133 |
| 9. | Abkürzungen und Symbole..... | 147 |
| 10. | In Verbindung mit dieser Arbeit entstandene Publikationen | 151 |

I. Zusammenfassung

Um das Verhalten von Actiniden im Menschen (Stoffwechsel), in geologischen und in biologischen Systemen vorherzusagen, ist es erforderlich deren Speziation genau zu kennen. Zur Bestimmung dieser wird das chemische Verhalten des Urans hinsichtlich Komplexbildungsreaktionen und Redoxreaktionen in Modellsystemen untersucht. Anhand der gewonnenen thermodynamischen Konstanten und dem Redoxverhalten können Risikoabschätzungen für das jeweilige untersuchte System getroffen werden.

Das umweltrelevante Uran(IV)-Uran(VI)-Redoxsystem besitzt mit der metastabilen fünfwertigen Oxidationsstufe einen zumeist kurzlebigen Zwischenzustand. Innerhalb dieser Arbeit gelang es erstmalig die Uran(V)-Fluoreszenz mittels Laserspektroskopischer Methoden nach zu weisen. Beispielsweise konnte das Bandenmaximum von aquatischem Uranyl(V) im perchlorhaltigem Medium ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$) mit 440 nm , bei einer Fluoreszenzlebensdauer von $1,10 \pm 0,02 \text{ } \mu\text{s}$ bestimmt werden. Die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung eines aquatischen $[\text{U(V)O}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$ -Komplexes ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$ und 408 nm) zeigte bei Raumtemperatur keine Fluoreszenz. Durch Anwendung der Tieftemperaturtechnik wurden bekannte Quencheffekte des Carbonats unterdrückt, so dass bei beiden Anregungswellenlängen ein für Uran(V) typisches Fluoreszenzspektrum im Bereich von 375 nm bis 450 nm , mit Bandenmaxima bei $401,5 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$) und $413,0 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 408 \text{ nm}$) detektiert werden konnte. Darüber hinaus konnte bei 153 K ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$) eine Fluoreszenzlebensdauer von $120 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{s}$ bestimmt werden. Untersetzt wurden diese fluoreszenzspektroskopischen Nachweise durch mikroskopische Studien verschiedener Uran(IV)-Festphasen (Uraninit... UO_2 , Uran(IV)-Tetrachlorid... UCl_4) und einer sulfathaltigen Uran(IV)-Lösung ($\text{U}^{\text{IV}}\text{SO}_4$). Diese wurden durch kontinuierliche Sauerstoffzufuhr zu Uran(VI) oxidiert. Die ablaufende Oxidation wurde mit dem konfokalen Laser Scanning Mikroskop (CLSM) verfolgt, wobei die Proben mit einer Wellenlänge von 408 nm zur Fluoreszenz angeregt wurden. Die auftretenden Bandenmaxima bei $445,5 \text{ nm}$ (UO_2), bei $445,5 \text{ nm}$ (UCl_4) und bei $440,0 \text{ nm}$ ($\text{U}^{\text{IV}}\text{SO}_4$) konnten eindeutig der Uran(V)-Fluoreszenz zugeordnet werden.

Zur Bestimmung thermodynamischer Konstanten mit Hilfe der Tieftemperaturfluoreszenz wurde zunächst der Einfluss der Temperatur auf das Fluoreszenzverhalten des freien Uranyl(VI)-Ions näher betrachtet. Es zeigte sich, dass mit Erwärmung der Probe ($T > 298 \text{ K}$) die Fluoreszenzlebensdauer von $1,88 \text{ } \mu\text{s}$ (298 K) deutlich absinkt. Die Fluoreszenzintensität verringerte sich dabei um $2,3 \%$ pro 1 K zwischen 273 K und 313 K . Im Gegensatz dazu,

steigt die Fluoreszenzlebensdauer um das 150-fache auf 257,9 μs bei einer Verminderung der Temperatur ($T < 298 \text{ K}$) auf 153 K. Das weitere Absenken der Temperatur ($T < 153 \text{ K}$) zeigte keinen Einfluss auf die Fluoreszenzlebensdauer. Die Lage der Hauptemissionsbanden des freien Uranyl(VI)-Ions (488,0 nm, 509,4 nm, 532,4 nm, 558,0 nm, 586,0 nm) zeigte bei diesen Untersuchungen keine temperaturabhängige Verschiebung.

Die Validierung der Tieftemperaturtechnik zur Bestimmung thermodynamischer Konstanten mittels zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie erfolgte anhand des Uran(VI)-Citrat-Systems. Im Gegensatz zu bisherigen fluoreszenzspektroskopischen Betrachtungen bei Raumtemperatur wurde das Fluoreszenzsignal bei tiefen Temperaturen mit einsetzender Komplexbildung nicht gequenchet, woraus die Ausprägung einer gut interpretierbaren Fluoreszenz resultierte. Die Analyse der spektralen Daten mit SPECFIT ergaben mit $\log \beta_{101} = 7,24 \pm 0,16$ für den $[\text{UO}_2(\text{Cit})]$ -Komplex und $\log \beta_{202} = 18,90 \pm 0,26$ für den $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$ -Komplex exakt die in der Literatur angegebenen Stabilitätskonstanten. Zudem konnten Einzelkomponentenspektren mit Bandenmaxima bei 475,3 nm, 591,8 nm, 513,5 nm, 537,0 nm und 561,9 nm für den 1:0:1-Komplex und 483,6 nm, 502,7 nm, 524,5 nm, 548,1 nm und 574,0 nm für den 2:0:2-Komplex und Fluoreszenzlebensdauern von $79 \pm 15 \mu\text{s}$ (1:0:1) und $10 \pm 3 \mu\text{s}$ (2:0:2) bestimmt werden.

Zur Modellkomplexbildung des Uran-Citrat-Systems wurde in dieser Arbeit auch das Komplexbildungsverhalten von U(IV) in Gegenwart von Citronensäure untersucht. Hierbei wurden über den gesamten pH-Wertbereich gelöste Uran-Citrat-Spezies spektroskopisch nachgewiesen und die Stabilitätskonstanten sowie die Einzelkomponentenspektren für die neu gebildeten Uran(IV) und (VI)-Spezies bestimmt. Für die neu gebildeten Citrat-Komplexe des sechswertigen Urans wurden Komplexbildungskonstanten von $\log \beta_{203} = 22,67 \pm 0,34$ ($[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_3]^{5-}$) und $\log \beta_{103} = 12,35 \pm 0,22$ ($[\text{UO}_2(\text{Cit})_3]^{7-}$) und für die Komplexe des vierwertigen Urans von $\log \beta_{1-21} = -9,74 \pm 0,23$ ($[\text{U}(\text{OH})_2\text{Cit}]^-$) und $\log \beta_{1-31} = -20,36 \pm 0,22$ ($[\text{U}(\text{OH})_3\text{Cit}]^{2-}$) bestimmt.

Untersuchungen zum Redoxverhalten von Uran in Gegenwart von Citronensäure zeigten unter aeroben und anaeroben Versuchsbedingungen eine photochemische Reduktion vom U(VI) zu U(IV), welche spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Dabei zeigt speziell die Reaktion unter oxidierenden Bedingungen, welchen großen Einfluss vor allem organischen Liganden auf das chemische Verhalten des Urans haben können. Sowohl die Reduktion unter O_2 - als auch die unter N_2 -Atmosphäre, weisen ein Maximum bei einem

pH-Wert von 3,5 bis 4 auf. Unter anaeroben Bedingungen reduziert die Citronensäure mit ca. 66 %, 14 % mehr Uran(VI) zu Uran(IV) als unter anaeroben Bedingungen mit ca. 52 %. Ab einem pH-Wert von 7 konnte eine Reduktion nur unter sauerstofffreien Bedingungen festgestellt werden.

Die Wechselwirkung von U(VI) in Gegenwart von Glucose wurde hinsichtlich Reduktion und Komplexierung des Uran(VI) betrachtet. Mit Hilfe der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen wurde dabei ein Uranyl(VI)-Glucose-Komplex nachgewiesen. Die Komplexierung wurde lediglich bei pH 5 beobachtet und weist eine Komplexbildungskonstante von $\log \beta_{I=0,1 M} = 15,25 \pm 0,96$ für den $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)]^{2+}$ -Komplex auf. Mit einer Fluoreszenzlebensdauer von $20,9 \pm 2,9 \mu\text{s}$ und den Hauptemissionsbanden bei 499,0 nm, 512,1 nm, 525,2 nm, 541,7 nm und 559,3 nm konnte der Uranyl(VI)-Glucose-Komplex fluoreszenzspektroskopisch charakterisiert werden. Unter reduzierenden Bedingungen wurde, ab pH-Wert 4 eine auftretende Umwandlung vom sechswertigen zum vierwertigen Uran durch Glucose in Gegenwart von Licht beobachtet. Der Anteil an gebildetem Uran(IV) steigt asymptotischen bis zu einem pH-Wert von 9, wo das Maximum mit 16 % bestimmt wurde. Als Reaktionsprodukt der Redoxreaktion wurde eine Uran(VI)-Uran(IV)-Mischphase mit der Summenformel $[\text{U}^{\text{IV}}(\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2)_5(\text{OH})_2]^{12+}$ identifiziert.

Mit Hilfe der cryo-TRLFS wurde, durch Verminderung von Quencheffekten die Uranspeziation in natürlichen Medien (Urin, Mineralwasser) direkt bestimmt. Proben mit Uran-Konzentrationen von $< 0,1 \mu\text{g/L}$ konnten dadurch analysiert werden. In handelsüblichen Mineralwässern wurde die zu erwartende Komplexierung durch Carbonat nachgewiesen. Im Urin zeigte sich in Abhängigkeit vom pH-Wert eine unterschiedliche Uranspeziation. Die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung wies bei niedrigerem pH-Wert ($\text{pH} < 6$) eine Mischung aus Citrat- und Phosphat-Komplexierung des U(VI) und bei höheren pH-Wert ($\text{pH} > 6$) eine deutliche Beteiligung von Carbonat an der Komplexierung auf. Diese Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit theoretischen Modellrechnungen zur Uranspeziation im Urin.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass für eine zuverlässigere Prognose des Urantransportes in Geo- und Biosphäre in Zukunft nicht nur Betrachtungen zur Komplexchemie, sondern auch zum Redoxverhalten des Urans nötig sind, um die Mobilität in der Natur richtig abschätzen zu können.

II. Summary

For a better understanding of the actinide behaviour in human (in term of metabolism, retention, excretion) and in geological and biological systems, it is of prime importance to have a good knowledge of the relevant speciation. In model systems the chemical behaviour of uranium regarding complex formation and redox reaction were investigated. On this basis determinates thermodynamics constants and redox behaviour are used to prognoses a safety assessment for the respective system.

The pentavalent uranium(V) is a metastable intermediate in natural redox system between uranium(IV) and uranium(VI). In this study the uranium(V) fluorescence was detected by laser spectroscopic methods ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$) for the first time. The peak maxima ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$) of luminescence spectrum of the photo reduced U(V) in aqueous perchlorate/2-propanol solution was detected at 440 nm and a fluorescence lifetime of $1.1 \pm 0.02 \mu\text{s}$ was calculated. The stable aqueous uranyl(V)-tricarbonate complex was characterized by fluorescence spectroscopy ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$ and 408 nm). The known quench effects of carbonate could be minimized by coupling the laser fluorescence system with the low temperature technique. The resulting U(V) fluorescence emission bands were detected between 375 nm and 445 nm. The peak maxima were identified at 401.5 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$) and 413.0 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 408 \text{ nm}$). The fluorescence lifetime of the uranyl(V)-carbonate species was determined at 153 K as $120 \pm 0.1 \mu\text{s}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 255 \text{ nm}$). In addition the fluorescence of uranium(V) was verifies by confocal laser scanning microscopy. The oxidation process from uranium(IV) to uranium(VI) was investigated on solid uraninite (UO_2) and uranium(IV) tetra chloride (UCl_4) and a $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ uranium(IV) sulphate ($\text{U}^{\text{IV}}\text{SO}_4$) solution. By continuous oxygen transfer the uranium(IV) was oxidized slowly to uranium(VI). The temporal process was studied by the confocal laser scanning microscopy using an excitation wavelength of 408 nm. The respective peak maxima of the uranium(V) fluorescence were detected at 445.5 for UO_2 , at 445.5 nm for UCl_4 and at 440.0 nm for $\text{U}^{\text{IV}}\text{SO}_4$.

To use the cryogenic technique for the determination of thermodynamic constants the influence of the temperature on the fluorescence behaviour of the free uranyl(VI)-ion was studied first. With increase of the temperature the fluorescence lifetime of $1.88 \mu\text{s}$ at 298 K decreases significantly. An increase of the temperature of about 1 K decreases the fluorescence intensity about 2.3 % between 273 K and 313 K. In contrast to measurement at room temperature the fluorescence lifetime increases to $257.9 \mu\text{s}$ at low temperature

(153 K). Further decrease of the sample temperature has non influence on the fluorescence lifetime of the uranyl(VI)-ion. The emission band position of the free uranyl(VI)-ion are temperature independent. At room temperature and also at low temperature the main emission band were detected at 488.0 nm, 509.4 nm, 532.4 nm, 558.0 nm and 586.0 nm.

The time resolved laser induced fluorescence spectroscopy at low temperature was verifies for determination of thermodynamic constant by investigation of the uranium(VI) citrate system. In contrast to measurement at room temperature the forming uranium(VI) citrate complexes showed a typical uranyl (VI) fluorescence spectrum at 153 K. The fluorescence signal was not quenched at the low temperature measurements. SPECFIT was used as calculation program for thermodynamic constants from spectroscopic data. The complex formation constant of $\log \beta_{101} = 7.24 \pm 0.16$ for the $[\text{UO}_2(\text{Cit})]^-$ -complex and of $\log \beta_{202} = 18.90 \pm 0.26$ for the $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$ -complex are corresponding exact with the data from the literature. The detected uranyl(VI) citrate complexes were characterized by five emission bands at 475.3 nm, 591.8 nm, 513.5 nm, 537.0 nm and 561.9 nm for the 1:0:1-complex and at 483.6 nm, 502.7 nm, 524.5 nm, 548.1 and 574.0 nm for the 2:0:2-complex. The respective fluorescence lifetimes determined at 153 K were $79 \pm 15 \mu\text{s}$ (1:0:1) and $10 \pm 3 \mu\text{s}$ (2:0:2).

In this work not only the model complexation of the hexavalent uranium but also the complex behaviour of the tetravalent uranium in presence of citric acid were studied. In all samples the uranium citrate complexes were detected as dissolved species. In addition to the spectroscopy detection of the new forming uranium citrate species the complex formation could be analyzed the complex formation constant and the single component spectrum for all complexes. Complex formation constant for the citrate species of the hexavalent uranium of $\log \beta_{203} = 22.67 \pm 0.34$ ($[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_3]^{5-}$) and of $\log \beta_{103} = 12.35 \pm 0.22$ ($[\text{UO}_2(\text{Cit})_3]^{7-}$) and for the complexes of the tetravalent uranium of $\log \beta_{1-21} = -9.74 \pm 0.23$ ($[\text{U}(\text{OH})_2\text{Cit}]^+$) und $\log \beta_{1-31} = -20.36 \pm 0.22$ ($[\text{U}(\text{OH})_3\text{Cit}]^{2-}$) were calculated for the first time.

Also to the complex behaviour and the redox behaviour of uranium in presence of citric acid were investigated. The photochemical reduction of uranium(VI) by citric acid at aerobic and anaerobic conditions was detected by UV-Vis spectroscopy. The reaction at aerobic conditions showed which unknown influence organic ligands can have on the chemical behaviour of uranium. The highest reduction rate could be determinate between pH 3.5 and 4 with 52 % at aerobic conditions and 66 % at anaerobic conditions.

With increase of the pH the amount of reduced uranium(VI) decreases. In the oxygen system a reduction above pH 7 wasn't detectable.

The interaction of uranium in presence of glucose was studied regarding the complexation and reduction behaviour of hexavalent uranium by glucose. An uranyl(VI) glucose complex was spectroscopically identified by cryo-TRLFS measurements only at pH 5. The uranyl(VI) glucose complex formation constant was calculated for the first time to be $\log \beta_{I=0.1 M} = 15.25 \pm 0.96$. The detected uranyl(VI) glucose complex was characterized by five emission bands at 499.0 nm, 512.1 nm, 525.2 nm, 541.7 nm, and 559.3 nm. The respective fluorescence lifetime determined at 153 K was $20.9 \pm 2.9 \mu\text{s}$. At reducing conditions was observed that uranium(VI) was reduced to uranium(IV) by constantly irradiating an uranium(VI) glucose solution with light. Such uranium(VI) redox reactions occurred in the in the pH range from 4 to 9. The amount of newly-formed U(IV) increased in an asymptotic fashion over the pH range of 4 to 9 and reached its reduction capacity maximum of 16 % at pH 9. The reaction product of the redox reaction was identified as a mixed U(IV) – U(VI) compound with a postulated molecular formula of $[\text{U}^{\text{IV}}(\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2)_5(\text{OH})_2]^{12+}$.

The uranium speciation in natural media (urine, mineral water) could be investigated directly by application of the cryogenic technique. Samples with an uranium concentration of $< 0.1 \mu\text{g/L}$ could be analyzed unproblematically. The estimated complexation of uranium by carbonate in commercial mineral waters could be detected. In urine various uranium speciation were identified in dependence of the pH. Up to pH value of 6 the uranium(VI) speciation is defined mostly by organic ligands. At higher pH the uranium(VI) speciation should be dominated by inorganic phosphate complexes or carbonate complexes. The fluorescence spectroscopic analysis showed a mixture of complexation by citrate and phosphate at lower pH (< 6) and at higher pH (> 6) a dominance of complexation by carbonate. These results are in a very good correspondence with model calculation of the uranium(VI) speciation in urine.

The results represent that for reliable prognosis of the uranium transport in geo- and biosphere in the future the complex behaviour and also to redox behaviour of uranium must be investigated.

III. Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Radiochemie des Forschungszentrums Rossendorf e.V. angefertigt. An dieser Stelle sei es mir gestattet, mich bei Herrn Prof. Dr. Gert Bernhard für die Gesamtbetreuung dieser interessanten Arbeit zu bedanken.

Herrn Professor Dr. Klaus Seibt von der Fachgruppe Chemie der Hochschule Zittau/Görlitz (FH) danke ich für die externe Betreuung meiner Arbeit sowie für seine Bereitschaft zur Durchführung eines kooperativen Promotionsverfahrens zwischen der Technischen Universität Dresden und der Hochschule Zittau/Görlitz (FH).

Meinem direkten Betreuer Herrn Dr. Gerhard Geipel danke ich sehr für die interessante Aufgabenstellung zu dieser Arbeit, die Vielzahl an wertvollen Hinweisen und Diskussionen und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, der zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen hat.

Ein ganz besonderer Dank geht an Herrn Thuro Arnold für seine Unterstützungen und Anregungen bei der Erstellung der Publikationen.

Meinen Praktikanten Ines Gründig, Maria Meurich und Kathrin Schleith danke ich für ihre Mitarbeit. Ihre Ergebnisse trugen zum Erkenntnisstand dieser Doktorarbeit bei.

Gedankt sei auch den Doktoranden unseres gemeinsamen Schreibraums: Dr. Kay Großmann, Katharina Müller, Dr. Maja Glorius, Bo Li, Christian Lucks und Sandra Lehmann für die vielen gewinnbringenden Diskussionen. Insbesondere möchte ich mich dabei bei Dr. Kay Großmann und Katharina Müller, die zu zwei guten Freunden geworden sind, für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Alix Günther, Manuela Eilzer, Nadine Galfe, Claudia Kirmes, Paul Trepte, den Laboranten Genia Grambole, Sylvia Heller, Heidrun Neubert, Christa Müller und Anette Rumpel, dem Werkstattteam Dirk Falkenberg, Bernd Hiller und Steffen Henke, dem Analytikteam Carola Eckardt, Aline Ritter und Ursula Schäfer. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Mein Dank gilt auch den nicht namentlich genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Radiochemie für ihre stets freundliche und hilfsbereite Zusammenarbeit.

Meinen Eltern (und Deren Nachbarin) möchte ich von Herzen danken, dass sie den Schubs in die richtige Richtung gegeben haben und mir bei Problemen jeglicher Art immer zur Seite stehen.

Der allergrößte Dank gilt aber meiner Freundin Ina Faltin, die mir jederzeit und in jeder Lebenslage zur Seite gestanden hat, mir einen wunderschönen Sohn schenkte, meine doch zumeist extravaganten Geistesblitze mit einem bezaubernden Lächeln erträgt und mich bis zuletzt fortlaufend ermuntert diese Doktorarbeit fertig zu stellen.

1. Motivation und Zielstellung

Um potentielle Risiken einer Schwermetallkontamination in der Umwelt einschätzen und vorhersagen zu können, ist es wichtig, detaillierte Informationen über die Speziation (Bindungsform) des betrachteten Schwermetalls zu besitzen. Die Speziation von Schwermetallen in Böden umfasst sowohl deren chemische Zustandsform als auch deren Feststoffbindung. Schwermetalle können im Boden elementar, als metallorganische Verbindungen, als Salze oder komplexgebunden und zudem in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Uran ist ein radioaktives und toxisches Schwermetall, welches Bestandteil von vielen Gesteinen und Mineralen ist und dabei in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen kann. Durch Kontakt mit dem zirkulierenden Grundwasser kann Uran insbesondere unter hydrogencarbonatischen und oxidativen Bedingungen aus dem Gestein oder dem Mineral gelöst werden und gelangt als sechswertige Spezies in Grundwasser, Flüsse und Seen. Dieser Uran-Wasserkreislauf wird nach Moore und DiCristina (2002) in drei Zonen unterteilt; die oxische Zone nahe der Wasseroberfläche, die anoxische Zone und das Sediment [1]. In der oxischen Zone bildet Uran(VI) Komplexe mit anorganischen (Sulfat, Carbonat, Phosphat) und organischen Liganden (z.B. Huminstoffen). Des Weiteren kann Uran(VI) als kolloidale Phase, sekundäres Uranmineral oder als an Oberflächen absorbierte Spezies ins Sediment absinken. Der Anteil an Uran(IV) wird in den Risikoabschätzungen meist vernachlässigt, weil die in der Natur auftretenden vierwertigen Verbindungen der Urans (Uraninit, Coffinit) eine äußerst geringe Wasserlöslichkeit besitzen und damit im Sediment weitgehend immobilisiert werden. Dennoch gibt es eine Reihe von potentiellen Elektronendonoren, welche eine aerobe oder anaerobe Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) durch chemische oder mikrobielle Prozesse in diesen drei Zonen des Uran-Wasserkreislaufes auslösen können.

Für die direkte Bestimmung der Speziation in Umweltkompartimenten werden im Labor neben natürlichen Proben meist Modellsysteme mittels verschiedenster spektroskopischer Methoden untersucht, um die benötigten thermodynamischen Daten für die Risikoabschätzung zu ermitteln. Mittels der UV/VIS-Spektroskopie und der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) ist es speziell beim Uran möglich, Komplexbildungsreaktionen und Redoxprozesse zu betrachten. Die bei der Bestimmung für Komplexbildungskonstanten angewendeten Modelle spiegeln durch ihr eingeschränktes pH-Wert-Intervall von pH 1 bis pH 4,5 kaum umweltrelevante Bedingungen wieder.

Dennoch werden die Betrachtungen in diesem pH-Wert-Intervall durchgeführt, weil in diesem Bereich das vier- und das sechswertige Uran als freie Ionen vorliegen und somit der Ausgangszustand einer möglichen Komplexierung einfacher zu beschreiben ist. Mögliche Redoxreaktionen im neutralen pH-Wertbereich werden kaum betrachtet. Dabei besitzen die vier-, fünf- und sechswertige Oxidationsstufe absorptionsspektroskopische, aber nur Uran(IV) und Uran(VI) fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften. Anhand der bestimmten Komplexbildungskonstanten und dem bekannten Redoxverhalten können thermodynamische Berechnungen zur Modellierung des Urantransportes in Geo- und Biosphäre durchgeführt werden, aus welchen eine Mobilisierung oder eine Immobilisierung des Urans hervorgeht.

Ein erstes Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Existenz einer Uran(V)-Fluoreszenz. Im Anschluss an den Nachweis sollen die fluoreszenzspektroskopischen Randbedingungen erstmals charakterisiert werden. Des Weiteren soll der Einfluss der Temperatur auf das Fluoreszenzverhalten von Uran(VI) untersucht werden. Im Fokus der Untersuchungen steht dabei die Kombination aus cryo-Technik und Fluoreszenzspektroskopie. Die gekoppelte Technik der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen (cryo-TRLFS) soll hinsichtlich der Sensitivität des Messsignals und der Selektivität bei der Bestimmung der Uranspeziation und Komplexbildungskonstanten quantifiziert und qualifiziert werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die Wechselwirkungen von Uran speziell mit einfachen organischen Liganden in naturnahen Modellsystemen ($\text{pH} > 4$) zu untersuchen. Dabei sollen neben einer möglichen Komplexbildung durch diese Substanzen auch deren Reduktionseigenschaften auf das Uran unter variierenden Bedingungen betrachtet werden. Anhand der bestimmten Komplexe und der möglichen Redoxreaktionen sollen Aussagen zum Einfluss des Migrationverhaltens des Urans in Bio- und Geosphäre getroffen werden.

2. Grundlagen

2.1. Zur Chemie des Urans

2.1.1. Uran im aquatischen System

Das radioaktive Schwermetall Uran gehört zu den Elementen der 7. Periode und somit zu den Actiniden (Elemente der Ordnungszahl 89-103) [2]. Wie alle Actinide unterliegt auch Uran dem radioaktiven Zerfall. Von den 23 existierenden Isotopen sind 20 künstlicher und drei natürlicher Herkunft ($U_{nat.}$) (Tabelle 2-1) [3].

Tabelle 2-1: Isotopenzusammensetzung und Halbwertszeiten des natürlichen Urans [4]

| Natürliche Nuklide | ^{238}U | ^{235}U | ^{234}U |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Rel. Häufigkeit an $U_{nat.}$ (%) | 99,275 | 0,720 | 0,005 |
| Halbwertszeit (a) | $4,468 \cdot 10^9$ | $7,038 \cdot 10^8$ | $4,468 \cdot 10^5$ |

Uran ist in der Erdkruste mit $3,2 \cdot 10^{-4}$ Masseprozent [4] ein weit verbreitetes, sehr schweres, relativ weiches und reaktionsfreudiges Metall, welches in der Natur nicht als reines Metall vorkommt [5]. In natürlichen Systemen kommen chemische Verbindungen der Oxidationsstufen +IV und +VI am häufigsten vor. Während die vierwertige reduzierte Form (U(IV)) schwerlösliches Urandioxid (UO_2 , Uraninit) bildet, kommt die oxidierte Form (U(VI)) in stabilen und zumeist wasserlöslichen Uranyl(VI)-Komplexen (UO_2^{2+} -Komplexe) vor [6].

Aufgrund seiner doppelt toxischen Wirkung (radiotoxisch und chemotoxisch) spielt die Ausbreitung des Urans in der Natur für den Menschen eine gewichtige Rolle [7]. So kann Uran sowohl über direkte als auch über indirekte Wirkungspfade den menschlichen Stoffwechsel beeinflussen [8]. Direkte Wege sind zum Beispiel Inhalation, Ingestion (vor allem bei Kindern) und Hautkontakt, während es indirekt über die Nahrungskette oder den Wasserkreislauf eingetragen werden kann (Abbildung 2-1).

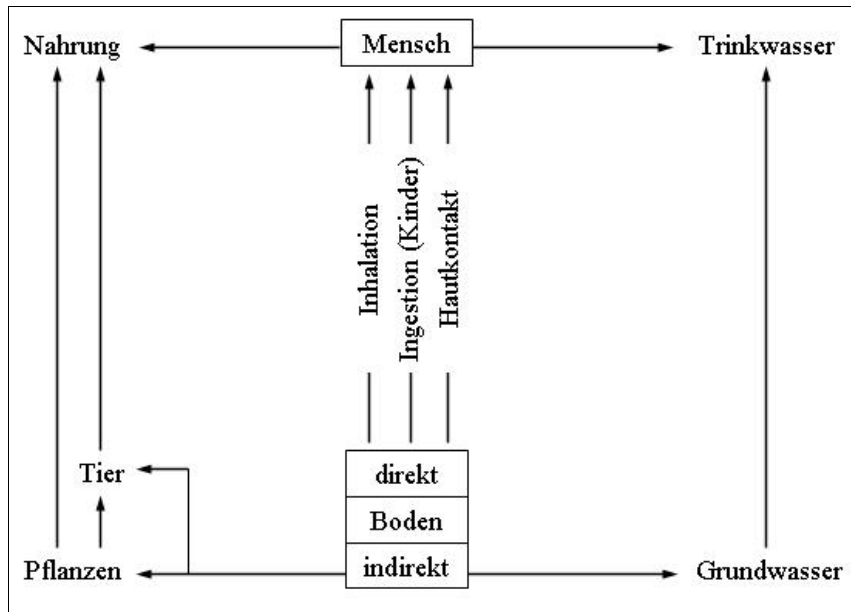


Abbildung 2-1: Direkte und indirekte Wirkungspfade von Bodenkontaminationen auf den Menschen [8]

Über den Wasserkreislauf gelangt das Uran durch Verwitterung von Gesteinen und Mineralen in die wässrige Phase, wo es als gelöste Uranyl(VI)-Verbindung oder als absorbierte Uranyl(VI)-Spezies weiter transportiert wird. Typische Urangelhalte für die in Abbildung 2-1 aufgeführten einzelnen Bestandteile der Wirkungspfade sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

Tabelle 2-2: Typische Urangelhalte in Teilen des direkten und indirekten Wirkungspfadens (MW...Mittelwert, FM...Feuchtmasse, TM...Trockenmasse)

| | Urangelhalt | Literatur |
|---------------------------|----------------------|--------------|
| Lichtenauer Mineralquelle | 0,16 µg/L | [9] |
| Grundwasser | 1 µg/L (MW) | [10] |
| Urin des Menschen | 2,02 µg/L | diese Arbeit |
| Elbe | 0,2 – 5 µg/L | [10] |
| Nürtinger Heinrichsquelle | 474 µg/L | [9] |
| Sandstein | 0,5 – 4 ppm | [11] |
| Braunkohle | 10 – 2500 ppm | [11] |
| Erdbeeren | 0,35 ± 0,02 µg/kg FM | [12] |
| Fleisch von Kaltblütern | 1,67 ± 0,54 µg/kg FM | [13] |
| Produkte von Haustieren | 1,97 ± 0,72 µg/kg FM | [13] |
| Fleisch vom Wild | 2,76 ± 0,70 µg/kg FM | [13] |
| Blätter der Eiche | 49,0 ± 3,35 µg/kg TM | [12] |

Im Boden und verschiedenen Gesteinsarten kann der Urangehalt von bis zu 2500 ppm erreichen. In verschiedenen Gewässern beträgt er teilweise nur noch max. 5 ppm. Extremwerte wie die Nürtinger Heinrichsquelle sind selten. In den Teilen des Nahrungsmittelweges liegt die Urankonzentration bei max. 3 µg/kg (3 ppm). Die tägliche durchschnittliche Aufnahme von Uran durch einen Erwachsenen beträgt ungefähr 1 µg/L [14]. Dabei gelangen ca. 80 % durch Trink- bzw. Mineralwasser und ca. 20 % durch die Nahrung in den Menschen. Der menschliche Körper absorbiert und bindet davon maximal 5 % [15]. Im Zeitraum eines Lebens reichert sich das Uran vor allem im Skelett, in der Niere und der Leber an. In Summe entspricht dies durchschnittlich 7 µg Uran für einen 75-jährigen Mann [14]. Der Transport des Urans ist jedoch nicht nur vom Oxidationszustand abhängig, sondern auch von verschiedenen anderen Parametern, wie zum Beispiel dem pH-Wert, dem Redoxpotential und der Konzentration an komplexierenden Stoffen, die in verschiedenen Bindungsformen in der Natur vorkommen. Unter atmosphärischen Bedingungen steht das in der wässrigen Umgebung gelöste Uran im Gleichgewicht mit der Atmosphäre. Das in der Luft enthaltene CO₂ (0,034 Volumenprozent [16]) bildet mit dem freien Uranyl(VI)-Ion und dessen Hydrolyse-Produkten das UO₂²⁺-H₂O-CO₂-System, welches durch die Bildung von Carbonat-Komplexen bei höheren pH-Werten charakterisiert ist (Abbildung 2-2 a). Diese Komplexe bilden sich, weil ständig neues Kohlendioxid aus der Atmosphäre in das Wasser diffundiert, sich löst und in Kohlensäure umgewandelt wird. Diese dissoziiert wiederum in Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen, welche mit dem Uranyl(VI)-Ion komplexieren können. Die Komplexbildungskonstanten für diese Uranyl(VI)-Carbonat-Komplexe sind größer als die für die Uranyl(VI)-Hydrolyse-Spezies [17]. Somit sind die gebildeten Komplexe thermodynamisch stabiler und verdrängen die Hydrolyse-Spezies mit steigendem pH-Wert. In natürlichen Gewässern stehen dem Uran neben den Hydroxid- und den Carbonat-Ionen noch eine Vielzahl anderer Liganden zur Verfügung. Somit kann das Uranyl(VI)-Ion mit Halogenen, Phosphaten und Sulfaten oder organischen Komplexpartnern komplexieren.

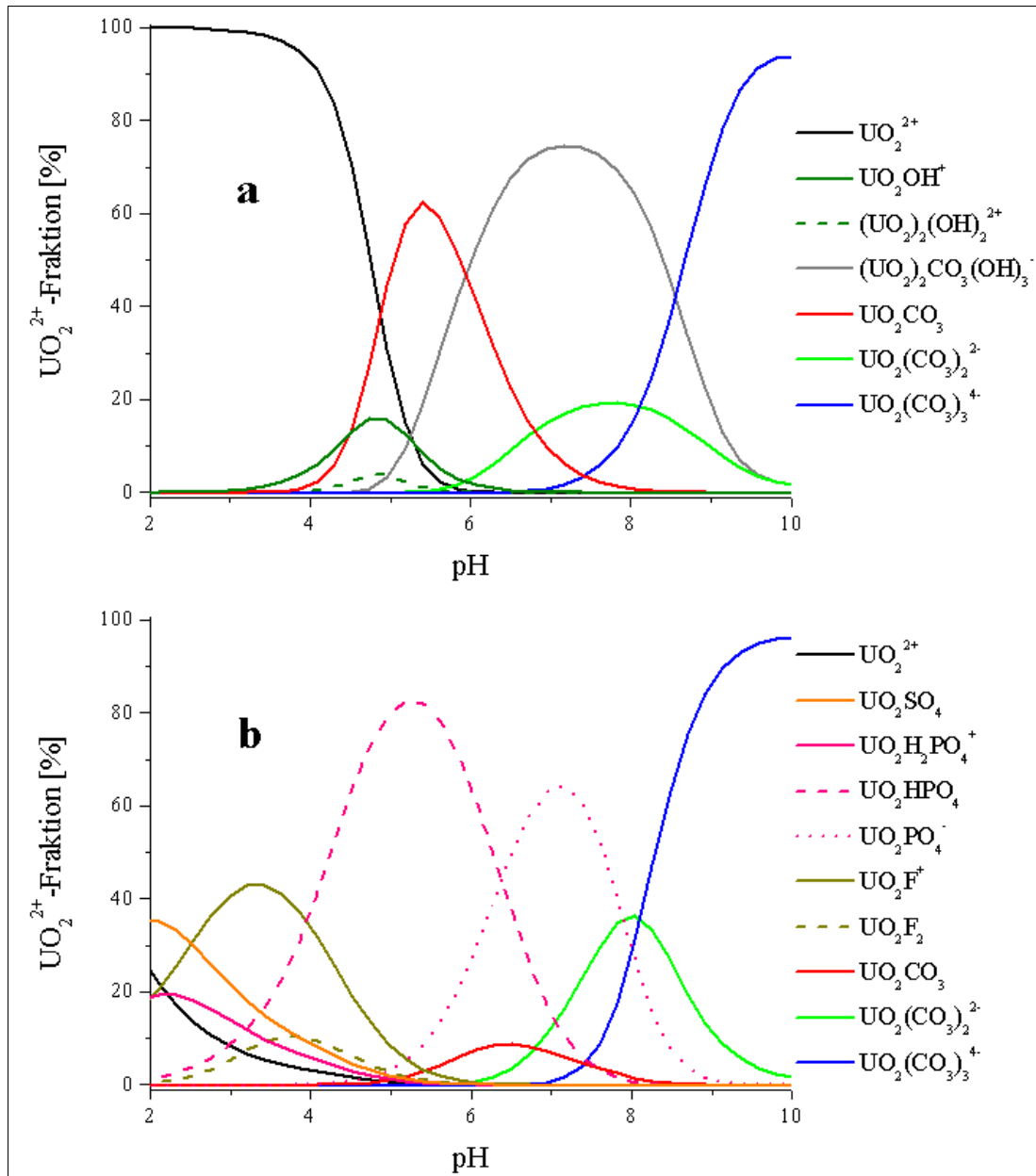


Abbildung 2-2: Uran(VI)-Speziesverteilung **a**) im pH-Wertbereich von 2 bis 10 bei einer Urankonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ M U(VI) und einer Ionenstärke von 0,1 M unter atmosphärischen Bedingungen. Die Berechnung der Speziesverteilung erfolgte mit Hilfe des Speziationsprogrammes Medusa [18] unter der Einbeziehung der Komplexbildungskonstanten nach Guillaumont et al. (2003) [17] **b**) im natürlichen Gewässer nach Tripathi (1979) [19]

Abbildung 2-2 b zeigt das Speziationsdiagramm eines natürlichen Systems [19]. Die auftretenden Spezies sind von ihrer chemischen Zusammensetzung sehr unterschiedlich und in Summe mehr als im UO_2^{2+} - H_2O - CO_2 -System. Wird die Verteilung im sauren Milieu noch von freien Uranyl(VI)-Ionen, Sulfat- und Fluorid-Komplexen bestimmt, so dominieren den neutralen Bereich die Uranyl(VI)-Phosphat-Komplexe.

Ab dem leicht alkalischen Bereich ($\text{pH} > 7,5$) bilden sich erste Carbonat-Komplexe, welche ab $\text{pH} 9$ in Form des Tricarbonato-Komplexes als einzige Spezies die Speziation bestimmt. Die Dominanz der Uranyl(VI)-Phosphat-Komplexe und der Uranyl(VI)-Carbonat-Komplexe zeigt sich auch beim Transport des Urans über die Nahrungsketten und den Wasserkreislauf. So bindet das Uran in Pflanzen vorwiegend an anorganischen oder organischen Phosphatgruppen [20] und in verschiedenen Wässern wurde das Uran als Carbonat-Komplex in Form des Dicalciumuranyltricarbonato-Komplexes $[\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 (\text{aq.})]$ identifiziert [21, 22].

2.1.2. Redoxchemie des Urans

Die bekannten Oxidationsstufen des Urans sind U(II) [23], U(III), U(IV), U(V) und U(VI) [4]. Deren Farbe und ihre Standardpotentiale sind in Abbildung 2-3 zusammengefasst. Die einzelnen Oxidationsstufen unterscheiden sich deutlich in ihren Farben. In Lösung wurde Uran bisher in der drei- bis sechswertigen Oxidationsstufe beobachtet. Ein Nachweis über gelöstes Uran(II) ist nicht existent [24].

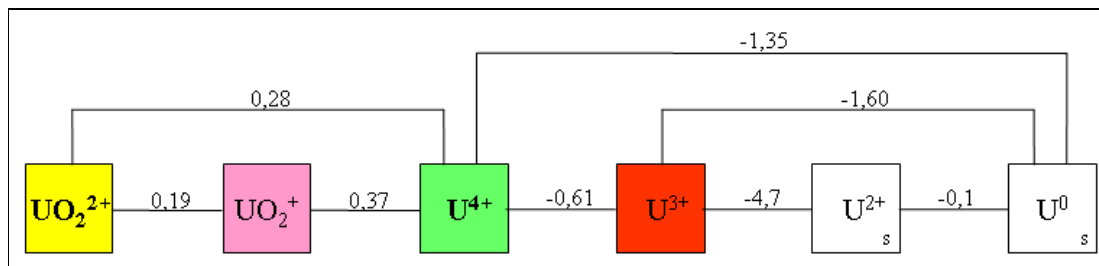


Abbildung 2-3: Farbe (wässrige Lösung) [4] und Standardpotentiale E^0 in V [25] der verschiedenen Uranoxidationsstufen; in **fett** Oxidationsstufen von umweltrelevanter Bedeutung [26]

Durch Übertragung der Standardpotentiale aus der LATIMER-Darstellung (Abbildung 2-3) in ein FROST-Diagramm (Abbildung 2-4) lassen sich die stabilsten Oxidationsstufen des Urans ableiten. Die im FROST-Diagramm am tiefsten gelegenen Oxidationsstufen sind die stabilsten eines Elementes. Die von der Theorie stabilste Oxidationsstufe ist das vierwertige Uran in Form des U^{4+} -Kation. Dennoch kommt das Uran in Natur meist in der sechswertigen Oxidationsstufe vor.

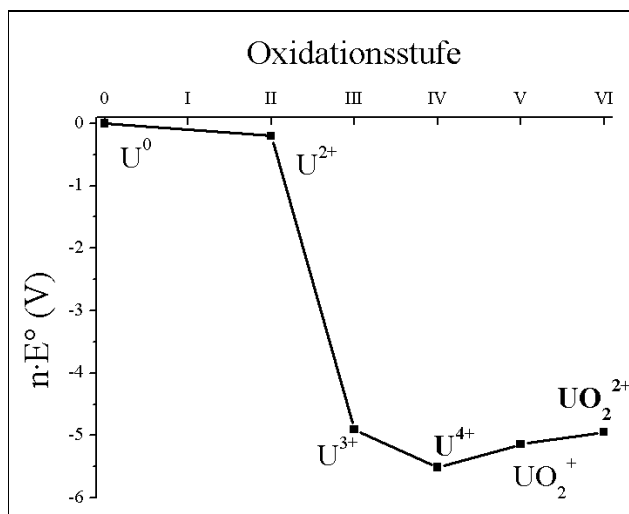


Abbildung 2-4: FROST-Diagramm des Urans bei pH 0

Durch die reduzierenden und oxidierenden Bedingungen im Bio- und im Geosystem kann es zu Redoxreaktionen kommen. Diese Redoxvorgänge werden beim Uran in reversible und kinetisch gehemmte Vorgänge unterschieden (Abbildung 2-5 (1) und (2)), wobei sich die kinetisch gehemmten durch die Übertragung von Sauerstoff von den reversiblen Reaktionen unterscheiden. Die Spaltung und die Bildung von U-O-Bindungen erfolgen nur sehr langsam und sind pH-abhängig [4]. Für die Reduktion und Oxidation der zwei umweltrelevanten Spezies +4 und +6 zwischen einander (Abbildung 2-3; fett), liegt eine Kombination aus einem reversiblen und einem kinetisch gehemmten Vorgang vor. Zuerst erfolgt die Reduktion von Uran(VI) zu Uran(V). Das metastabile fünfwertige Uran disproportioniert sehr schnell. Ausgenommen ist der pH-Wertbereich 2 bis 4 [2]. Die Disproportionierung erfolgt parallel in einem reversiblen Schritt, der Oxidation von UO_2^+ zu UO_2^{2+} , und einem kinetisch gehemmten Schritt, der Reduktion von UO_2^+ zu U^{4+} . Zusammengefasst ist dieser Prozess in der Formel (3) der Abbildung 2-5 [27].

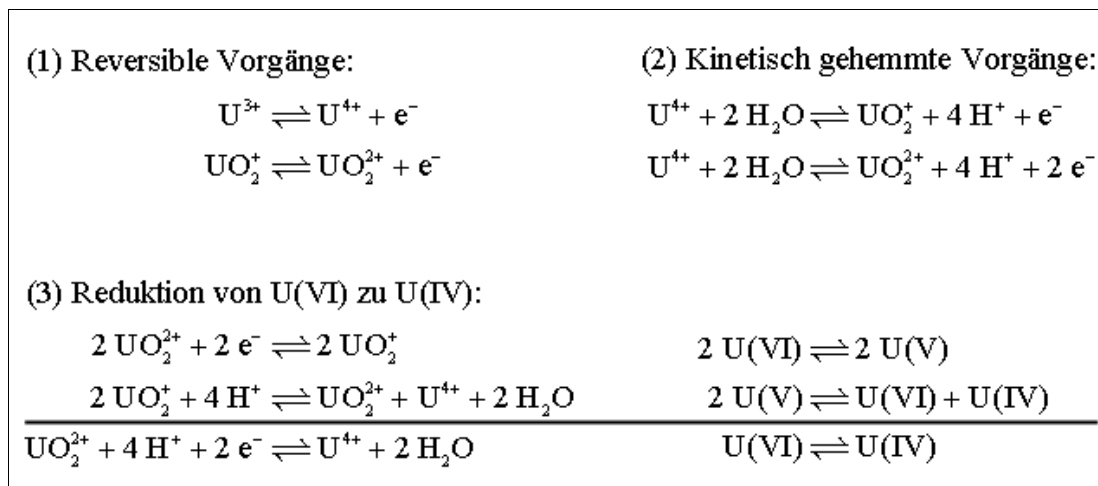


Abbildung 2-5: Redoxvorgänge des Urans

Für den Urankreislauf in der Natur bedeutet dies folgendes. Wenn Uran(IV) durch Redoxprozesse entsteht und die Möglichkeit besitzt mit den verschiedenen Liganden Komplexe zu bilden, führt es auf Grund der geringen Löslichkeiten der Uran(IV)-Verbindungen zu einer Immobilisierung des Urans [25, 28]. In der wässrigen Umgebung, welche aus einer oxischen und einer anoxischen Zone in der Wasserphase und dem Sediment besteht [1], gibt es eine Vielzahl von möglichen Redoxpartnern die zu einer Reduktion des natürlich vorkommenden Urans(VI) führen können.

So können zum Beispiel metallreduzierende Bakterien das Uran(VI) reduzieren [29] oder es kommt zur Reduktion durch vorhandene Redoxpartner wie Eisen(II) [30]. Aber auch eine Kombination aus beiden Prozessen ist in der anoxischen Zone oder im Sediment zu beobachten [31]. Auf Systeme zur Redoxchemie im Bereich der oxischen Zone nahe der Wasseroberfläche wurde in Literatur nicht weiter eingegangen, da in dieser Zone die Komplexbildung des Urans(VI) vorherrscht und somit die Reduktion zu Uran(IV) unterdrückt sein sollte. Obwohl schon 1908 C. Neuberg eine katalytische Wirkung des Sonnenlichtes auf Uran in wässrigen organischen Lösungen beschrieben hat [32]. Neben den Reduktionsprozessen wurden auch die umgekehrte mikrobiologische Oxidation des amorphen Uraninit zu gelöstem Uran(VI) unter anderem in der Arbeit von Wan et al. (2005) beschrieben [33]. Die chemischen Eigenschaften und die daraus resultierenden Einflüsse von organischen Säuren (Citronensäure) und Zuckern (Glucose) auf die Komplexbildung oder das Redoxsystem des Urans sollen in den nächsten Kapiteln betrachtet werden.

2.2. Citronensäure

Biologische Bedeutung

Die Citronensäure ($C_6H_8O_7$) ist eine Tricarbonsäure und kommt in vielen Früchten (u. a. in Zitronen, Orangen, Erdbeeren), in der Milch und im Blut vor [34]. Neben weiteren Mono-, Di- und Tricarbonsäuren und substituierten Benzoe- und Zimtsäuren gehört sie zur Gruppe der Carbonsäuren mit niedrigem Molekulargewicht (<300 g/mol). Die Gehalte an diesen ubiquitär vorkommenden, organischen Säuren können in Wäldern bis in den millimolaren Konzentrationsbereich reichen [35]. Die Konzentration an organischen Säuren in der Natur nimmt nach folgendem Verlauf zu:

bebautes Land $<$ Weideland $<$ Laubwald \leq Heide \approx Nadelwald [35].

Citronensäure spielt bei Stoffwechselfvorgängen in der Natur eine wichtige Rolle. So werden über den Citronensäurezyklus bei einem erwachsenen Menschen täglich ca. 2000 g Citronensäure gebildet und wieder abgebaut [36]. Neben dem Einsatz als Säuerungsmittel in der Lebensmittelindustrie haben vor allem die Citrate (Salze der Citronensäure) ein großes Anwendungsgebiet [36]. Die Fähigkeit stabile Citrate zu bilden besitzen neben den Alkali-Ionen auch ein Vielzahl von toxischen Metallen und Radionukliden [37]. Durch diese Salzbildung wird sowohl das Verhalten der Citronensäure als auch das Verhalten des Metalls verändert. Dabei können die Änderungen der biologischen Abbaubarkeit und die daraus resultierende chemische Veränderung der Metalle Einfluss auf die Migration haben [38].

Oxidation

Die Oxidation von Citronensäure ist ein sehr wichtiger Bestandteil des Citronensäurezyklus. Zu Beginn des Zyklus erfolgt die enzymatisch katalysierte Isomerisierung des Citrat-Ions durch das Enzym Aconitase. Es bildet sich ein Isomerengemisch aus Citrat (91 %), Aconitat (3 %) und Isocitrat (6 %). Anschließend wird durch die Isocitrat-Dehydrogenase die Hydroxylgruppe des Isocitrats zu einer Ketogruppe oxidiert. Das entstandene Oxalsuccinat wird in Gegenwart von zweiwertigen Kationen (Mn^{2+} oder Mg^{2+}) decarboxyliert. Dabei wird CO_2 freigesetzt und es entsteht das Oxidationsprodukt Ketoglutarat [39]. Zusammengefasst ist der erste Schritt des Citronensäurezyklus in Abbildung 2-6.

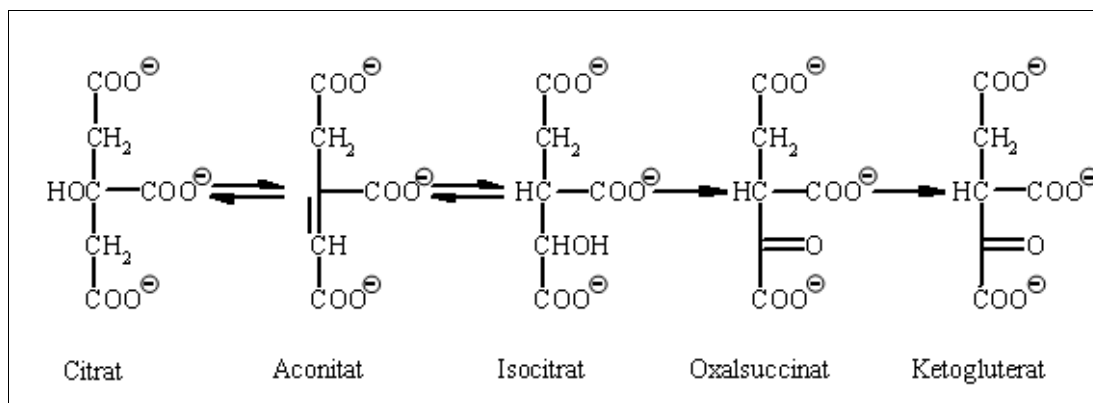


Abbildung 2-6: Oxidation der Citronensäure im Citronensäurezyklus [39]

Die Beteiligung der Citronensäure als Reduktionsmittel in Redoxreaktionen zeigen die Arbeiten zur Reduktion von Vanadium(V) [40] und zur Photoreduktion von Eisen(III) [41]. Die dabei entstandenen Oxidationsprodukte wurden als Aceton und Kohlestoffdioxid identifiziert [40].

Uran-Komplexierung

Das Uran-Citronensäure-System ist eines der am meisten untersuchten Modelle für die Uran(VI)-Komplexierung. Mittels verschiedenster Methoden wurden eine Vielzahl von Komplexbildungskonstanten zwischen Uran(VI) und Citronensäure (Cit) bestimmt. Der größte Teil wurde dabei mittels potentiometrischer Titration (POT) und spektroskopischen Methoden (UV/VIS) ermittelt, aber auch Kationenaustauschreaktionen und Flüssigextraktion kamen zu Anwendung. Zusammengefasst und bewertet wurden die Konstanten im Sammelwerk „Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands“ [42].

Tabelle 2-3: Validierte Komplexbildungskonstanten für Uran(VI)-Citrat-Spezies für unendliche Verdünnung und bei 25 °C [42]

| Komplexbildungsreaktion | Komplexbildungskonstante $\log_{10} \beta^0$ |
|--|--|
| $\text{UO}_2^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons [\text{UO}_2(\text{Cit})]^-$ | $8,96 \pm 0,17$ |
| $2 \text{UO}_2^{2+} + 2 \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons [(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$ | $21,3 \pm 0,5$ |
| $\text{UO}_2^{2+} + \text{HCit}^{2-} \rightleftharpoons [\text{UO}_2(\text{HCit})(\text{aq.})]$ | $5,0 \pm 1,0$ |

Die validierten Komplexbildungskonstanten für die Bildung von Komplexen zwischen dem sechswertigen Uranyl(VI)-Ion und der Citronensäure sind in Tabelle 2-3 für die unendliche Verdünnung einer Lösung genannt. Das daraus resultierende Speziationsdiagramm ist in Abbildung 2-7 dargestellt.

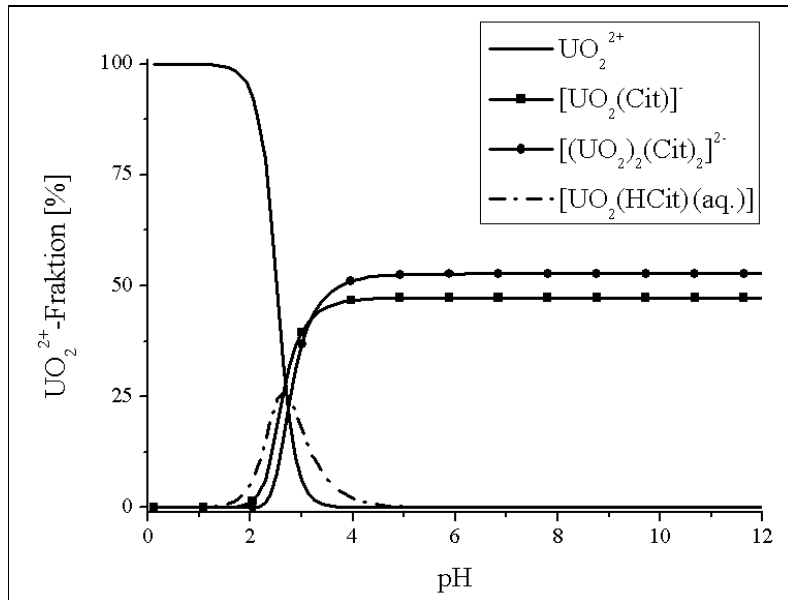


Abbildung 2-7: Speziationsdiagramm des Uran(VI)-Citrat-Systems ($c(\text{U})=1 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\text{Cit})=0,01$ M, $I=0,1$ M) berechnet mit HySS2006 [43]

Bis zu einem pH-Wert von 2 liegt das freie Uranyl(VI)-Ion als einzige Spezies in Lösung vor. Ab einem pH-Wert von 2 bilden sich dann die drei bekannten Uranyl(VI)-Citrat-Spezies, wobei der gemischte Uranyl(VI)-Hydrogencitrat-Komplex rasch auf sein Maximum von 25 % bei pH 3 ansteigt und bis pH 4,5 wieder vollständig aus dem System verschwindet. Oberhalb eines pH-Wertes von 4,5 liegen der 1:1-Komplex (47,3 %) und 2:2-Komplex (52,7 %) als dominante Spezies bis zu einem pH 12 vor. Dass die Deprotonierung der Citronensäure erst ab einem pH-Wert von 7 komplett abgeschlossen ist, lässt auf die Bildung weiterer Komplexe bei höheren pH-Werten schließen. Das zeigen auch neueste Untersuchungen. In den Arbeiten von Pasilis et al. (2003) und Suzuki et al. (2006) wird die Existenz von weiteren Uranyl(VI)-Citrat-Spezies bei höheren pH-Werten beschrieben [44, 45]. Sie verwendeten in ihren Studien Raman-Spektroskopie, ATR FT-IR Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und UV/VIS-Spektroskopie. Die drei folgenden Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe wurden von ihnen postuliert, ohne jedoch Komplexbildungskonstanten zu bestimmen (Tabelle 2-4).

Tabelle 2-4: Mögliche existierende Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe bei einem pH-Wert größer 4,5

| Uranyl(VI)-Citrat-Spezies | c_U [mM] | c_{Cit} [mM] | pH | Literatur |
|------------------------------------|------------|----------------|-------|-----------|
| $[(UO_2)_3(Cit)_3]^{3-}$ | 100 | 100 | > 6,5 | [44] |
| $[(UO_2)_3(Cit)_2]^0$ | 100 | 100 | > 6,5 | [44] |
| $[(UO_2)_6(OH)_{10}(Cit)_6]^{16-}$ | 1 | 20 | 5-7 | [45] |

Die Komplexierung des vierwertigen Urans mit Citronensäure ist weniger intensiv erforscht als die des Uran(VI). Die Arbeiten vor 2005 sind in Hummel et al. (2005) zusammengefasst [42]. Die neueste Arbeit von Bonin et al. (2008) [46] beschreibt unterschiedliche 1:1-Komplexe und 1:2-Komplexe zwischen Uran(IV) und Citronensäure, wobei der Protonierungsgrad der Citronensäure variiert.

Tabelle 2-5: Komplexbildungskonstanten für Uran(IV)-Citrate (RT...Raumtemperatur)

| Methode der Bestimmung | Medium | T (°C) | log β | Literatur |
|---|-------------------------------|--------|----------------|-----------|
| $U^{4+} + Cit^{3-} \rightleftharpoons [UCit]^+$ | | | | |
| UV/VIS | 0,1 M (H, Na)ClO ₄ | RT | 9,72 (pH 1,50) | [47] |
| | | | 3,93 (pH 4,50) | |
| POT | 0,5 M HNO ₃ | | 11,53 | [48] |
| UV/VIS | 0,8 M HNO ₃ | | 12,8 ± 0,5 | [46] |
| $U^{4+} + 2 Cit^{3-} \rightleftharpoons [U(Cit)_2]^{2-}$ | | | | |
| POT | 0,5 HNO ₃ | | 19,46 | [48] |
| UV/VIS | 0,8 M HNO ₃ | | 11,3 ± 0,7 | [46] |
| $U^{4+} + HCit^{2-} \rightleftharpoons [U(HCit)]^{2+}$ | | | | |
| UV/VIS | 0,8 M HNO ₃ | | 7,1 ± 0,5 | [46] |
| $U^{4+} + 2 HCit^{2-} \rightleftharpoons [U(HCit)_2]^0$ | | | | |
| UV/VIS | 0,8 M HNO ₃ | | 6,2 ± 0,7 | [46] |
| $U^{4+} + H_2Cit^- \rightleftharpoons [U(H_2Cit)]^{3+}$ | | | | |
| UV/VIS | 0,8 M HNO ₃ | | 3,1 ± 0,5 | [46] |
| $U^{4+} + 2 H_2Cit^- \rightleftharpoons [U(H_2Cit)_2]^{2+}$ | | | | |
| UV/VIS | 0,8 M HNO ₃ | | 2,2 ± 0,7 | [46] |
| $U^{4+} + H_3Cit^- \rightleftharpoons [U(HCit)]^{2+} + 2 H^+$ | | | | |
| POT | 4 M (H, Na)ClO ₄ | 22 | 0,85 ± 0,03 | [49] |

Die in Tabelle 2-5 angegebenen $\log \beta$ -Werte zeigen nur einen Wert oder eine große Streuung innerhalb der Werte für die Bildung der jeweiligen Komplexe. Dies weist auf eine Instabilität der gebildeten Uran(IV)-Komplexe hin. Ein möglicher Grund dafür ist die photochemische Wechselwirkung zwischen dem Uran und der Citronensäure, welche in der Literatur wie folgt beschrieben sind.

Uran-Reduktion

Der Einfluss von Citronensäure auf den Oxidationszustand des Urans wird erstmalig in Ohyoshi et al. (1974) beschrieben. In dieser Studie wurde die photochemische Reduktion von Uran(VI)-Citrat durch sichtbares Licht unter anaeroben Bedingungen mit UV/VIS-Spektroskopie [50] untersucht. Es konnte eine pH-Abhängigkeit der Reduktion mit einem Maximum bei pH 3,5 festgestellt werden. Bis zu diesem Maximum wurde eine Steigerung des Reduktionsvermögens beobachtet. Ab einem pH-Wert von 3,5 bis zu einem pH-Wert von 7 fiel das Reduktionsvermögen auf 33 %. Als mögliche Reaktionsmechanismen gab Ohyoshi in seiner Studie zwei verschieden ablaufende Prozesse ausgehend von einer unterschiedlichen Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure im sauren pH-Wertbereich ($\text{pH} < 3,5$) an.

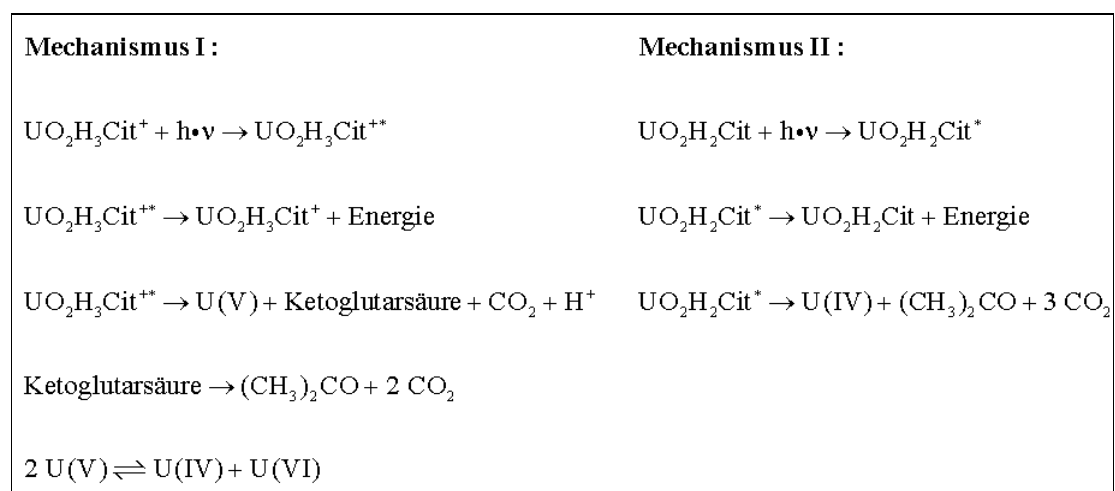


Abbildung 2-8: Mögliche Reaktionsmechanismen der photochemischen Uran(VI)-Reduktion in Gegenwart von Citronensäure nach Ohyoshi et al. (1974) [50]

Wie Abbildung 2-8 zeigt, erfolgt zuerst eine photochemische Aktivierung der gebildeten Uran(VI)-Citrat-Spezies und anschließend die Reduktion des angeregten Komplexes. Nach Mechanismus I wird das Uran(VI) über die metastabile Oxidationsstufe (V) zu Uran(IV) reduziert. Nach Mechanismus II findet die direkte Reduktion des Uranyl(VI)-Citrat-Komplexes durch einen Zwei-Elektronen-Transfer zu Uran(IV) statt. Als Oxidationsprodukte der Citronensäure wurden Aceton ((CH₃)₂CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) nachgewiesen. Neuere Untersuchungen zeigen Ergebnisse zur Photoreduktion von Eisen(III)-Uran(VI)-Citrat-Komplexen bei pH 3,5 [51], zur Bioreduktion von Uran(VI) komplexiert mit Citronensäure [38], zum Redoxverhalten von Uran(VI) in Anwesenheit von Citronensäure durch Elektrolyse im pH-Wertbereich von 2 bis 7 [45] und zur elektrochemischen Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) durch Citronensäure unter Bildung von Uran(V)-Zwischenprodukten [52]. Dabei postuliert Francis et al. (2008) in seiner Arbeit zur Bioreduktion von Uran(VI)-Citrat durch Clostridien und die Reaktion eines zweikernigen 2:2-U(VI)-Citrat-Komplexes zu einem einkernigen 1:2-U(IV)-Citrat-Komplex (Abbildung 2-9).

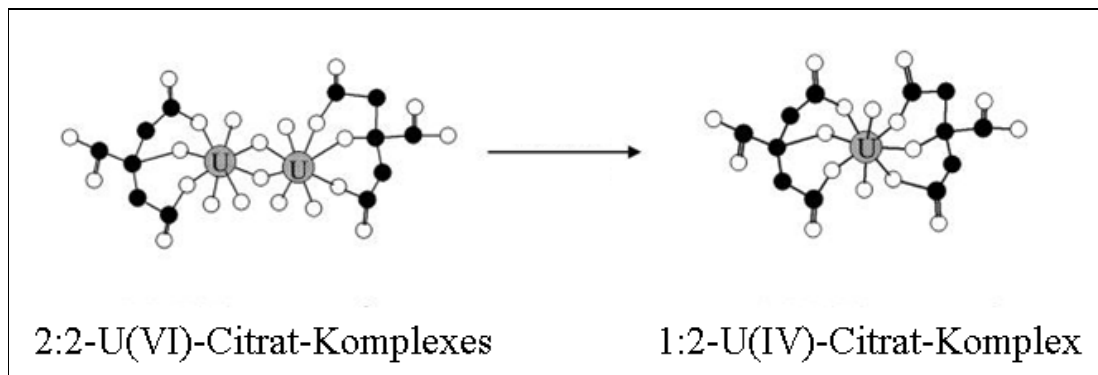


Abbildung 2-9: Reaktionsmechanismus der Uranyl(VI)-Citrat Biotransformation durch das anaerobe Bakterium Clostridia nach Francis et al. (2008) [38]

2.3. Glucose

Biologische Bedeutung

Glucose ($C_6H_{12}O_6$) oder auch umgangssprachlich Traubenzucker oder Dextrose genannt, ist das häufigste Monosaccharid. Einzelzucker lassen sich nicht in einfachere Kohlenhydrate zerlegen und bilden somit das Grundgerüst für die Saccharide. Die Einteilung der Saccharide erfolgt nach Anzahl der Kohlenhydratreste. Neben den Monosacchariden gibt es die Gruppe der Oligosaccharide (2 bis 6 Einheiten) und die der Polysaccharide (100 bis mehrere 1000 Einheiten). Innerhalb der Einfachzucker wird zusätzlich nach Funktionalität in Aldosen und Ketosen und nach Anzahl der Kohlenstoffatome in Hexosen, Pentosen, Tetrosen usw. unterschieden [34]. Glucose gehört damit zu den Aldohexosen. Aldose, da sie eine Aldehyd-Funktionalität enthält und Hexose, weil sie ein Zucker mit 6 C-Atomen ist. Glucose kommt frei in vielen Früchten, im Blut (als Blutzucker), im Honig und chemisch gebunden in der Saccharose, Maltose, Lactose, Cellulose, Stärke und vielen anderen Kohlenhydraten vor. Die Konzentration von Zuckern in natürlichen Gewässern liegt im $\mu\text{g/L}$ -Bereich [53]. In wässriger Lösung befindet sich die Glucose ständig im Gleichgewicht zwischen offenkettiger Aldehydform und geschlossener Ringform (Abbildung 2-10) [54]. Bei der Ausbildung der Ringform kann ein Sechsringsystem (Pyranoseform) oder ein Fünfringsystem (Furanoseform) entstehen. Das Gleichgewicht befindet sich mit 99,75 % deutlich auf der Seite der Pyranoseform gegenüber dem offenkettigen Zustand [55].

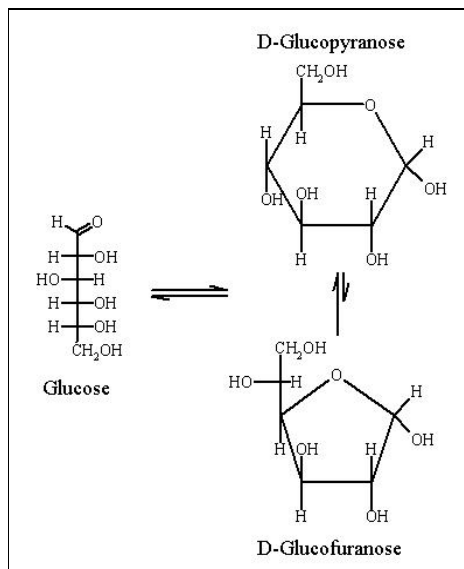


Abbildung 2-10: Gleichgewicht der Glucose in wässriger Lösung

Der Auf- und Abbau von Sacchariden erfolgt immer über die Zwischenstufe der Glucose. Beim Abbau von Polysacchariden werden zum Beispiel Stärke oder Cellulose durch hydrolytische Spaltung erst zu kleineren Einheiten, wie Dextrinen oder Maltosen, und diese dann zu Glucose abgebaut [34]. Die abschließende Degradation erfolgt durch den Citronensäurezyklus und die Glykolyse zu Pyrovat (Salz der Brenztraubensäure) und Kohlenstoffdioxid. Der Aufbau oder die Aufnahme von Glucose erfolgt in den Pflanzen über Photosynthese und bei den Menschen und Tieren durch die Synthese in Leber und Niere oder die Aufnahme von Nahrung [54]. Die Eigenschaft von Glucose als reduzierender Zucker zu wirken, wird im folgenden Abschnitt separat behandelt.

Oxidation

Die Fähigkeit zur reduzierenden Wirkung von Glucose entsteht durch die im Molekül enthalten Aldehyd-Funktionalität, durch die eine primäre Alkoholgruppe oxidiert werden kann. Sie reagiert damit genauso positiv wie Aldehyde auf die Reaktion mit Fehling'scher Lösung und ammoniakalischen Silbersalzlösungen (Tollens-Reagenz) [34, 54]. Die leichte Oxidierbarkeit und die Selektivität der Oxidation findet vor allem in der großtechnischen Herstellung weiterer Verbindungen großes Interesse [56]. Mikrobielle, katalytische, chemische und enzymatische Verfahren werden dabei eingesetzt. Eine Zusammenfassung der produzierten Verbindungen durch Oxidation von Glucose und die Methode der Oxidation ist in Tabelle 2-6 zusammengefasst.

Tabelle 2-6: Oxidationsprodukte der Glucose [57]

| Methode \ Produkt | mikrobiell | katalytisch | chemisch | enzymatisch |
|--------------------------|------------|-------------|----------|-------------|
| 2-Keto-D-Glucose | x | | | x |
| 6-Aldehydo-D-Glucose | | | | x |
| Gluconsäure | x | x | x | x |
| Glucuronsäure | x | x | | |
| Glucarsäure | | x | x | |
| 2-Keto-D-Gluconsäure | x | x | | |
| 5-Keto-D-Gluconsäure | x | | | |
| 2,5-Diketo-D-Gluconsäure | x | | | |
| 3-Keto-D-Glucose | x | | x | |
| Vitamin C | x | x | | |

Von biologischer Bedeutung sind dabei die Oxidationen zu Gluconsäure, Glucuronsäure und Glucarsäure, bei denen die Glucose unter milden Bedingungen zur Carbonsäure oxidiert wird. Die Reaktionsgleichungen der Oxidationen sind in Abbildung 2-11 dargestellt. Bei der Oxidation zu Gluconsäure wird die Aldose am C₁-Atom zur Carbonsäure überführt [58]. Bei der Reaktion zur Glucarsäure erfolgt zusätzlich zur Umwandlung am C₁-Atom die Oxidation der primären Alkohol-Funktionalität zur Carboxyl-Funktionalität am C₆-Atom [59]. Biologisch am wichtigsten ist die Oxidation zur Glucuronsäure, bei welcher die Aldehydgruppe erhalten bleibt und nur die primäre Alkoholgruppe zur Carbonsäure oxidiert wird [60].

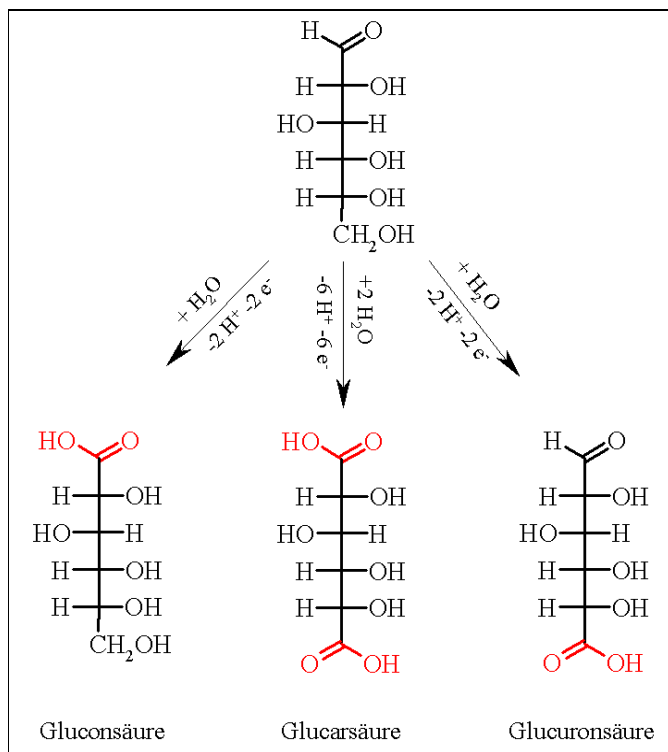


Abbildung 2-11: Oxidationsprodukte der Glucose

Wechselwirkung mit Uran

Der Einfluss von Glucose auf die Chemie des Urans wurde schon zu Beginn des letzten Jahrhunderts in Studien von Neuberg (1908) und Hatt (1918) untersucht und beschrieben [32, 61]. Beide untersuchten das Verhalten von uranylhaltigen Zuckerlösungen unter Lichtbestrahlung. Die Uranyl(VI)-Lösungen zeigten schon nach einigen Stunden braune Ausfällungen. Bei stärkerem Alkaligehalt bleiben diese Präzipitationen aus [61] und bei der Reaktion wird die Glucose zu d-Glucoson oxidiert [32]. Weitere Betrachtungen und Untersuchungen dieser Reaktionen erfolgten von den Wissenschaftlern jedoch nicht.

Die Bestimmung der stöchiometrischen Verhältnisse bei einer Komplexierung zwischen Uran und Glucose wurde bisher nur auf synthetischem Wege erarbeitet und mit IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Tajmir-Riahi lieferte in seinen Arbeiten (1987, 1988) mehrere Modellvorschläge zur möglichen Anbindung des Uranyl(VI)-Ions an verschiedene Zuckermoleküle [62, 63].

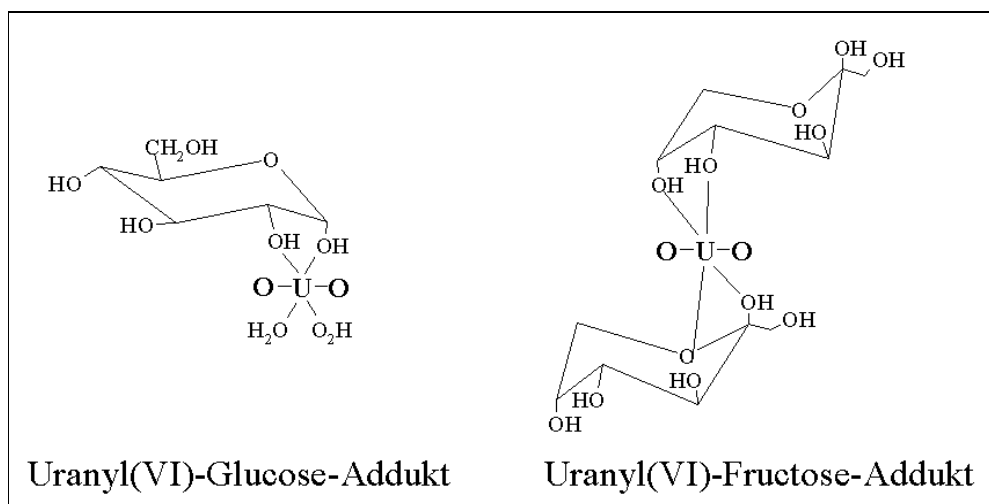


Abbildung 2-12: Strukturvorschläge für U(VI)-Zucker-Addukte nach Tajmir-Riahi (1987, 1988) [62, 63]

In der Abbildung 2-12 sind zwei mögliche Bindungsformen des Uranyl(VI)-Ions an verschiedenen Zuckermolekülen dargestellt. Der größte Unterschied besteht darin, dass es bei der Synthese von Uran(VI) mit Glucose zur Ausbildung eines 1:1-Komplexes kommt und bei der Synthese mit Fructose zur Ausbildung eines 1:2-Komplexes. Des Weiteren ist das Uran(VI) im Uran-Glucose-Addukt über die Alkohol-Funktionalität an Position 1 und 2 gebunden. Im Gegensatz dazu bindet beim Uran-Fructose-Addukt über die Alkoholfunktionen an C₂ und C₃ des ersten und C₄ und C₅ des zweiten Fructosemoleküls. Bestimmungen der Komplexbildungskonstanten von Uran und Glucose erfolgten bis zum heutigen Zeitpunkt weder auf potentiometrischen noch auf spektroskopischem Wege. Für verschiedene Oxidationsprodukte der Glucose und substituierte Zuckermoleküle gibt es bereits publizierte Komplexbildungskonstanten. Dabei ist die Komplexbildung von α -Isosaccharinsäure (Isa), von Gluconsäure (Gs) bzw. dem Salz der Gluconsäure dem Gluconat (Gh) mit Uran(IV) und Uran(VI) mittels spektrophotometrischen (UV/VIS oder TRIFS), potentiometrischen (POT), polarographische (POL) und kalorimetrischen Methoden (KAL) und Löslichkeitsversuchen (LÖS) weitgehend aufgeklärt [64-66].

Bei der Uran(VI)-Komplexierung durch substituierte Zucker wurden vor allem Zucker mit phosphathaltigen Gruppen studiert. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen dabei Glucose-1-Phosphat (G1P), Glucose-6-Phosphat (G6P) und Fructose-6-Phosphat (F6P). Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Komplexe dienten die potentiometrische Titration und die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie [67, 68]. Die ermittelten Komplexbildungskonstanten sind in Tabelle 2-7 zusammengefasst.

Tabelle 2-7: Komplexbildungskonstanten für Uran mit Oxidationsprodukten der Glucose und substituierten Zuckermolekülen

| Methode der Bestimmung | Medium | T (°C) | log ₁₀ K | Literatur |
|--|--------------------------|--------|--|-----------|
| $U^{4+} + 4 OH^- + Isa^- \rightleftharpoons [U(OH)_4(Isa)]^-$ | | | | |
| LÖS | 0,3 M | 25 | 49 ± 2 (pH 3-14) | [65] |
| $U^{4+} + 4 OH^- + Gs^- \rightleftharpoons [U(OH)_4(Gs)]^-$ | | | | |
| LÖS | 0,3 M | 25 | 50 ± 1 (pH 3-14) | [65] |
| $UO_2^{2+} + m Isa^- \rightleftharpoons [UO_2(Isa)_m]^{(2-m)+}$ | | | | |
| POT / KAL | 1 M NaClO ₄ | 25 | m = 1 2,91 ± 0,15 | [66] |
| POT / KAL | 1 M NaClO ₄ | 25 | m = 2 5,37 ± 0,07 | [66] |
| POT / KAL | 1 M NaClO ₄ | 25 | m = 3 7,25 ± 0,18 | [66] |
| $(UO_2)(OH)^+ + OH^- + Gh_4^- \rightleftharpoons [(UO_2)(OH)_2(Gh_4)]^-$ | | | | |
| UV/VIS / POL / POT | | | 6,25 | [64] |
| $UO_2^{2+} + n H_2G1P \rightleftharpoons [UO_2(G1P)_n]^{(2-m)+} + m H^+$ | | | | |
| POT | 0,1 M NaClO ₄ | 25 | $\begin{matrix} n=1 \\ m=2 \end{matrix}$ 5,40 ± 0,25 | [67] |
| TRLFS | 0,1 M NaClO ₄ | 25 | $\begin{matrix} n=1 \\ m=2 \end{matrix}$ 5,72 ± 0,22 | [67] |
| POT | 0,1 M NaClO ₄ | 25 | $\begin{matrix} n=2 \\ m=4 \end{matrix}$ 8,96 ± 0,18 | [67] |
| $UO_2^{2+} + n H_2G6P \rightleftharpoons [UO_2(G6P)_n]^{(2-m)+} + m H^+$ | | | | |
| TRLFS | 0,1 M NaClO ₄ | 25 | $\begin{matrix} n=1 \\ m=2 \end{matrix}$ 6,35 ± 0,28 | [68] |
| POT | 0,1 M NaClO ₄ | 25 | $\begin{matrix} n=1 \\ m=2 \end{matrix}$ 5,89 ± 0,40 | [68] |
| POT | 0,1 M NaClO ₄ | 25 | $\begin{matrix} n=2 \\ m=4 \end{matrix}$ 9,45 ± 0,08 | [68] |
| $UO_2^{2+} + n H_2F6P \rightleftharpoons [UO_2(F6P)_n]^{(2-m)+} + m H^+$ | | | | |
| TRLFS | 0,1 M NaClO ₄ | 25 | $\begin{matrix} n=1 \\ m=2 \end{matrix}$ 5,66 ± 0,17 | [68] |
| POT | 0,1 M NaClO ₄ | 25 | $\begin{matrix} n=1 \\ m=2 \end{matrix}$ 5,72 ± 0,21 | [68] |
| POT | 0,1 M NaClO ₄ | 25 | $\begin{matrix} n=2 \\ m=4 \end{matrix}$ 9,54 ± 0,09 | [68] |

Als möglicher Strukturvorschlag ist lediglich die Bildung des 1:1-Komplexes zwischen Uran(IV) und α -Isosaccharinsäure in Warwick et al. (2004) [65] beschrieben (Abbildung 2-13). Alle weiteren Arbeiten geben nur das stöchiometrische Verhältnis zwischen Ligand und Metall an. Beispielsweise untersuchten Satapath et al. (1967) die Uran(IV)-Komplexierung durch Bernsteinsäure und Weinsäure [69]. Die Bildung dreier Komplexe wird dabei wie folgt beschrieben. Im succinathaltigen Medium wurden die Substanzen als 1:1-Komplex $[\text{UO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ und 2:3-Komplex $[\text{U}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3]$ charakterisiert. Dagegen wird im tartrathaltigen Medium nur der 2:3-Komplex $[\text{U}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$ beschrieben. Die Besonderheit bei diesen Verbindungen ist, dass beim 1:1-Komplex das U(IV) als ionische Spezies (UO^{2+}) und in den 2:3-Komplexen als ionische Spezies und freies Uran(IV) (U^{4+}) gebunden ist.

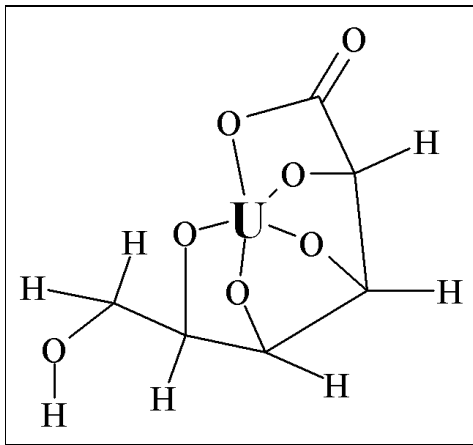


Abbildung 2-13: Postulierte Struktur eines Uran(IV)-Isa-Komplexes [65]

2.4. Komplexbildungskonstanten

Definition

Komplexbildungskonstanten sind Gleichgewichtskonstanten für Reaktionen zwischen Metall-Ionen (M) und Liganden (L) in wässriger Lösung. Sie lassen sich direkt durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes definieren.

Uran liegt in wässriger Lösung als anorganisch oder organisch gebundener Komplex vor. Die Stärke eines solchen Komplexes (ML) beschreibt die Komplexbildungskonstante.

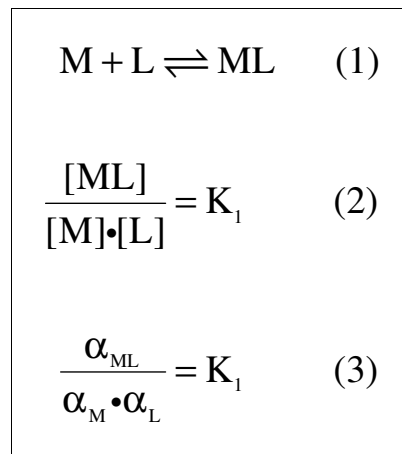


Abbildung 2-14: Herleitung der Komplexbildungskonstanten aus dem Massenwirkungsgesetz

Die einfachste Komplexbildungsreaktion zwischen Metall-Ion und Ligand zeigt die Gleichung (1) in der Abbildung 2-14. Aus dieser Gleichung folgt so nach Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Formel für die Bestimmung der Komplexbildungskonstante (K_1). In Gleichung (2) der Abbildung 2-14 stehen $[ML]$, $[M]$ und $[L]$ für die molaren Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer. In der thermodynamisch korrekten Form werden anstelle der Konzentrationen die Aktivitäten verwendet (Gleichung (3) der Abbildung 2-14). In der Praxis wird die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten in Leitsalzlösungen (z.B. 0,1 M NaClO_4) durchgeführt. Das Leitsalz, auch Inertsalz genannt, darf nicht mit den Reaktanden reagieren und wird im großen Überschuss eingesetzt. Dabei bestimmt das eingesetzte Salz die Ionenstärke der Lösung praktisch alleine, so dass diese während der Messung konstant ist. Dadurch können die eingesetzten Konzentrationen an Metall-Ion und Ligand für die Bestimmung der Komplexbildungskonstante verwendet werden.

Experimentelle Bestimmungsverfahren

Komplexbildungskonstanten lassen sich mit einer Vielzahl von Methoden bestimmen. Häufig benutzt werden Potentiometrie, Spektrophotometrie, Polarographie, NMR- und kinetische Messungen. Prinzipiell könnte allerdings jede Methode verwendet werden, mit der sich die Konzentration von mindestens einer im Gleichgewicht vorkommenden Spezies bestimmen lässt. Die in dieser Arbeit von mir eingesetzten Methoden zur spektroskopischen Bestimmung von Komplexbildungskonstanten sind die Absorptionsspektroskopie und die zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie. Deren spezielle Anwendung zur Ermittlung von Komplexbildungskonstanten wird im Folgenden im Detail vorgestellt.

SPECFIT-Analyse absorptions- oder fluoreszenzspektroskopischer Daten

SPECFIT ist ein Computerprogramm für die Berechnung von Stabilitätskonstanten aus spektroskopisch gewonnenen Daten [70]. Der Datensatz mit den Multiwellenlängen Messdaten wird zuerst in das Computerprogramm importiert und grafisch dargestellt (Abbildung 2-15).

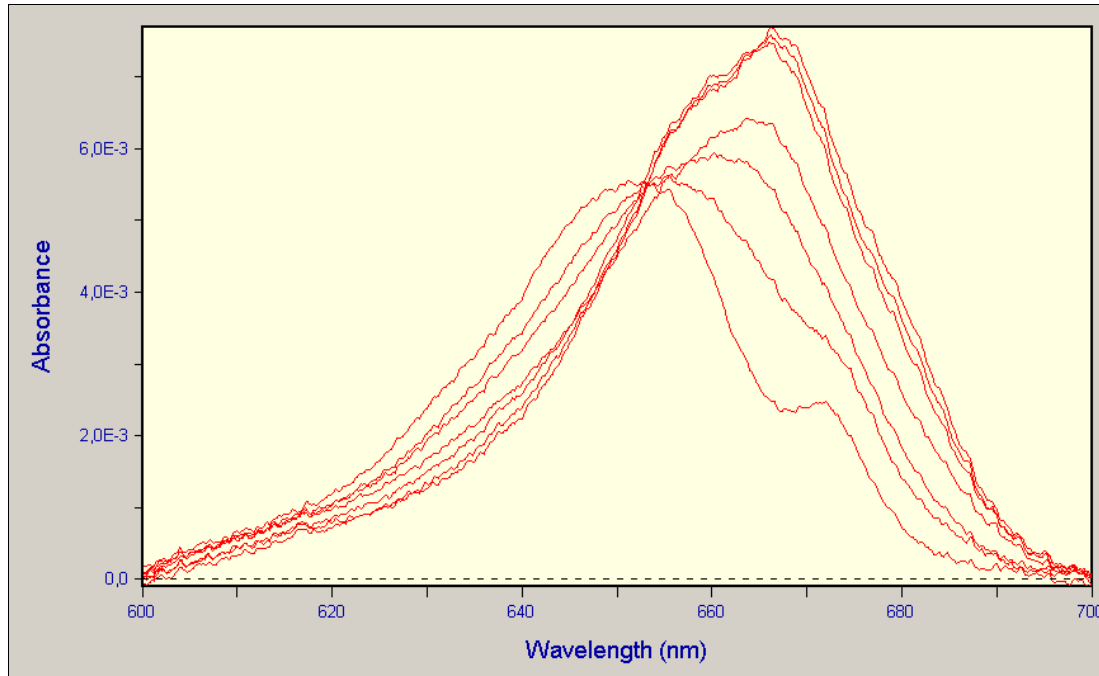


Abbildung 2-15: Arbeitsfenster aus dem Programm SPECFIT - Grafische Darstellung der importierten Multiwellenlängen Messdaten

Nach Festlegung des Komplextierungs-Typs (Ligand-, Metall-, H^+/OH^- -Titration) können sämtliche Parameter, wie z. B. Konzentrationseinstellungen (Metall/Ligand Konzentration, Basenkonzentration, Anfangs-pH-Wert), Volumeneinstellungen (Anfangs-Volumen, aliquotes Basenvolumen), Metall:Ligand-Verhältnis, Titrationstyp, Zelldaten (Schichtdicke, Temperatur), oder der Messbereich, festgelegt werden. Zusätzlich werden die Metall-, die Ligand-Konzentration und der pH-Werte jedes Datensatzes eingetragen.

Im nächsten Schritt (Abbildung 2-16) erfolgt das Aufstellen eines chemisch sinnvollen Modells (bestehend aus: Dissoziationskonstanten der Liganden, die Hydrolyse-Konstanten der vorliegenden Metallspezies und einem möglichem Modellvorschlag zur Komplextierung) mit Startwerten für die Stabilitätskonstanten.

| Species | Colored | Fixed | Known Spectra | Fixed | Log(β) | Std. Deviation | Scroll |
|---------|-------------------------------------|--------------------------|---------------|-------------------------------------|----------------|----------------|--------|
| 1 0 0 | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input checked="" type="checkbox"/> | 0,0 | +/- 0,0 | |
| 0 1 0 | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input checked="" type="checkbox"/> | 0,0 | +/- 0,0 | |
| 0 1 1 | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input checked="" type="checkbox"/> | 5,33 | +/- 0,0 | |
| 0 1 2 | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input checked="" type="checkbox"/> | 9,4 | +/- 0,0 | |
| 0 1 3 | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input checked="" type="checkbox"/> | 12,18 | +/- 0,0 | |
| 1 1 0 | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | 11,621 | +/- 0,1828 | |
| 1 2 0 | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | 23,741 | +/- 0,2494 | |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | | +/- | |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | | +/- | |
| | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | | +/- | |

Species Definition: M L x x H
 1 0 0 0

Commands: Load Model, Details, Save, Store Model, Print, Exit

Abbildung 2-16: Arbeitsfenster aus dem Programm SPECFIT - Aufstellen eines chemisch sinnvollen Modells mit Startwerten für die Komplexbildungskonstanten

Diese werden anschließend nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least squares) iterativ verfeinert. Neben den Stabilitätskonstanten liefert SPECFIT zusätzliche Information über die konzentrationsabhängige Speziesverteilung und die Bandenlagen der Einzelkomponentenspektren (Abbildung 2-17) der angenommenen Modellkomplextierung.

Das Programm SPECFIT ist ebenso in der Lage die Messdaten modellfrei zu analysieren und ohne Definition der Stöchiometrie einzelner Komplexe, Extinktionsprofile in Abhängigkeit der Wellenlänge und Konzentrationsprofile relativ zum pH-Wert aufzustellen.

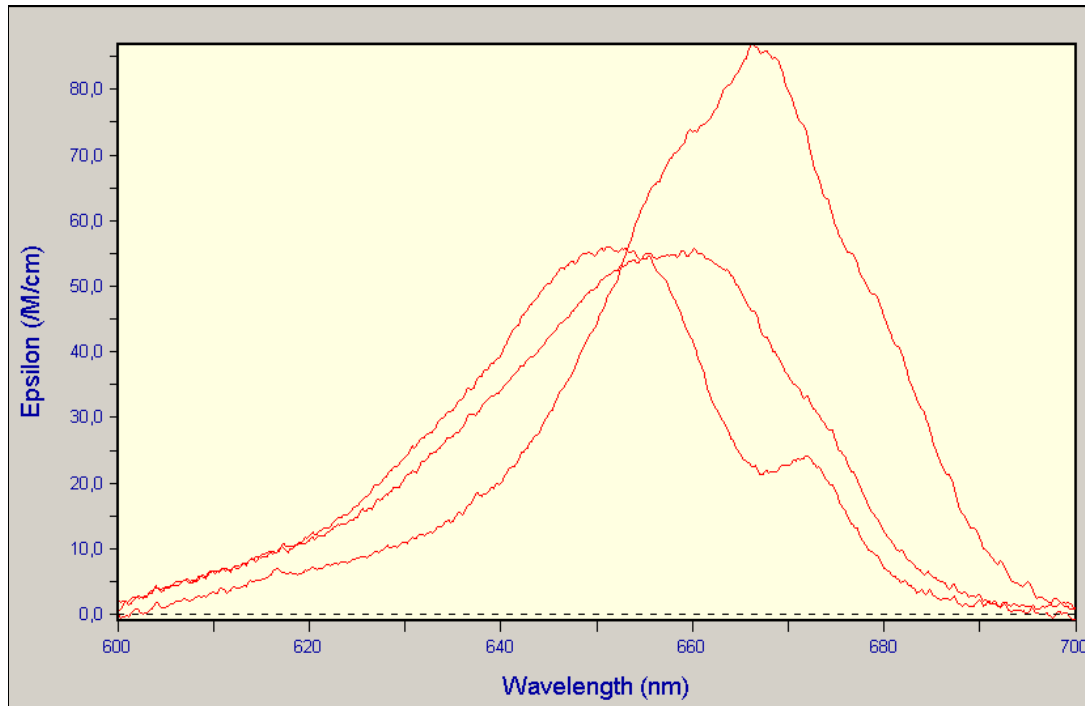


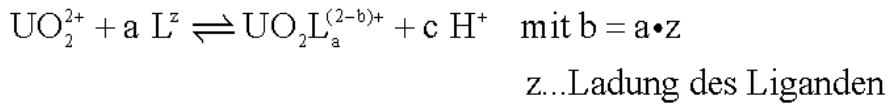
Abbildung 2-17: Arbeitsfenster aus dem Programm SPECFIT - Berechnete Einzelkomponentenspektren der angenommenen Modellkomplexierung

Fluoreszenzspektroskopische Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

Bei der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchung des Komplexgleichgewichtes wird die Änderung der Fluoreszenzeigenschaften (Fluoreszenzintensität, Fluoreszenzlebensdauer) des Systems bei der Ausbildung eines Komplexes ausgenutzt. Dabei nimmt die Fluoreszenz eines Fluorophors durch Zugabe einer Löschsubstanz, die mit dem Fluorophor einen nicht-fluoreszierenden Komplex bildet, ab. Dieser Prozess wird als statische Fluoreszenzlöschung bezeichnet [71].

Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstante wird eine mögliche Reaktionsgleichung für das betrachtete Komplexsystem aufgestellt auf welche das Massenwirkungsgesetz (MWG) angewandt wird. In Abbildung 2-18 ist die Aufstellung der Reaktionsgleichung und Anwendung des Massenwirkungsgesetzes mit UO_2^{2+} als Fluorophor und L (Ligand) als Fluoreszenzlöcher aufgezeigt.

Reaktionsgleichung:



Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{[\text{UO}_2\text{L}_a^{(2-b)+}][\text{H}^+]^c}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{frei}}[\text{L}]_{\text{frei}}^a}$$

Abbildung 2-18: Massenwirkungsgesetz für die Reaktion zwischen Fluorophor (UO_2^{2+}) und Fluoreszenzlöcher (L)

Zur experimentellen Bestimmung der Komplexbildungskonstante wird eine Probenserie mit konstanter Metallkonzentration ($[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{total}}$) und variabler Ligand-Konzentration ($[\text{L}]_{\text{total}}$) bei konstanter Ionenstärke und konstantem pH-Wert präpariert und die Fluoreszenzintensität des freien Uranyl(VI)-Ions ($[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{frei}}$) gemessen. Die Fluoreszenzintensität ist proportional der Konzentration an freiem Uranyl(VI)-Ion. Dadurch ist es möglich die Konzentrationen an gebildetem Komplex ($[\text{UO}_2\text{L}_a^{(2-b)+}]$) und freiem Liganden ($[\text{L}]_{\text{frei}}$) aus allen gegebenen Daten zu berechnen (Abbildung 2-19).

$$[\text{UO}_2\text{L}_a^{(2-b)+}] = [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{total}} - [\text{UO}_2^{2+}]_{\text{frei}}$$

$$[\text{L}]_{\text{frei}} = [\text{L}]_{\text{total}} - [\text{UO}_2\text{L}_a^{(2-b)+}]$$

Abbildung 2-19: Berechnung der Spezies-Konzentrationen anhand experimenteller Daten

Für die grafische Bestimmung der Komplexbildungskonstante wird das Massenwirkungsgesetz logarithmiert und anschließend durch Umstellen in eine Geradengleichung überführt (Abbildung 2-20).

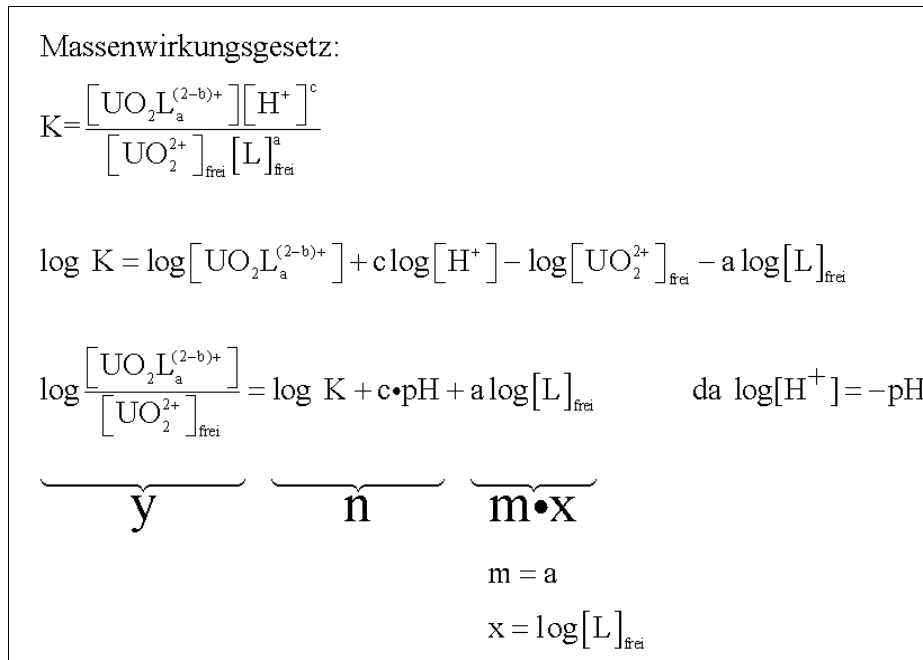


Abbildung 2-20: Überführung des Massenwirkungsgesetz in eine Geradengleichung

Durch Auftragen des logarithmierten Konzentrationsverhältnisses aus Komplex und freiem Uranyl(VI)-Ion über der logarithmierten freien Ligand-Konzentration (Abbildung 2-21) kann aus dem Anstieg (m) der Geraden die Anzahl an gebundenen Liganden und aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse (n) die Komplexbildungskonstante (log K) bestimmt werden [67]. Als Maß für die Genauigkeit des aufgestellten Modells werden der Korrelationskoeffizient der Geraden und der Vergleich mit der Literatur hinzugezogen.

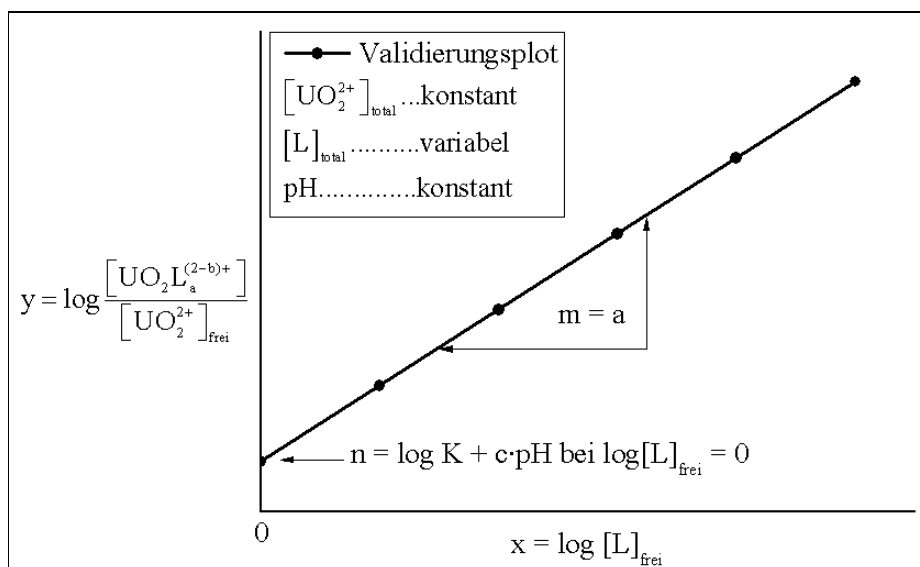


Abbildung 2-21: Grafische Darstellung der Geradengleichung des Massenwirkungsgesetzes

3. Spektroskopie

Die Spektroskopie befasst sich mit der Charakterisierung von Atomen, Ionen, Radikalen, Molekülen oder anderen energieaufnehmenden Systemen durch Detektion und Auswertung ihrer Spektren. Das elektromagnetische Spektrum (Abbildung 3-1) umfasst einen enormen Wellenlängenbereich, welcher zur Anregung von Atomen oder Molekülen genutzt werden kann [72]. Das resultierende Spektrum liefert dabei qualitative und quantitative Aussagen über einen Strahlung emittierenden Körper, ein durchstrahltes Medium oder durch Sekundäremission über ein bestrahltes Medium.

| λ / m | 10^2 | 10^0 | 10^{-2} | 10^{-4} | 10^{-6} | 10^{-8} | 10^{-10} | 10^{-12} |
|----------------------|------------------------|------------------|----------------------|-------------------|---------------------|--------------------|------------|------------|
| | Radiowellen | Mikrowellen | Infrarot | UV | Röntgen | γ -Strahlen | | |
| | Kernspin im Magnetfeld | Molekül-Rotation | Molekül-Schwingungen | Valenz-Elektronen | kernnahe Elektronen | | | |

Abbildung 3-1: Bereiche des elektromagnetischen Spektrums

Das Prinzip der Spektroskopie ist die Überführung der Elektronen von Atomen (Außenelektronen) oder Molekülen (Bindungselektronen) aus einem Grundzustand in einen angeregten Energiezustand durch elektromagnetische Strahlung. Die Zahl der möglichen Energiezustände, die das Elektron dann einnehmen kann, ist durch verschiedene Elektronen-, Schwingungs- und Rotationszustände sehr groß. Zwischen den Energiezuständen können verschiedene Grundtypen von Übergängen, die so genannten photophysikalischen Primärprozesse, stattfinden. Diese Prozesse, die von der Absorption von Anregungslicht zur Emission führen, werden oft mit Hilfe von Jablonski Diagrammen dargestellt (Abbildung 3-2).

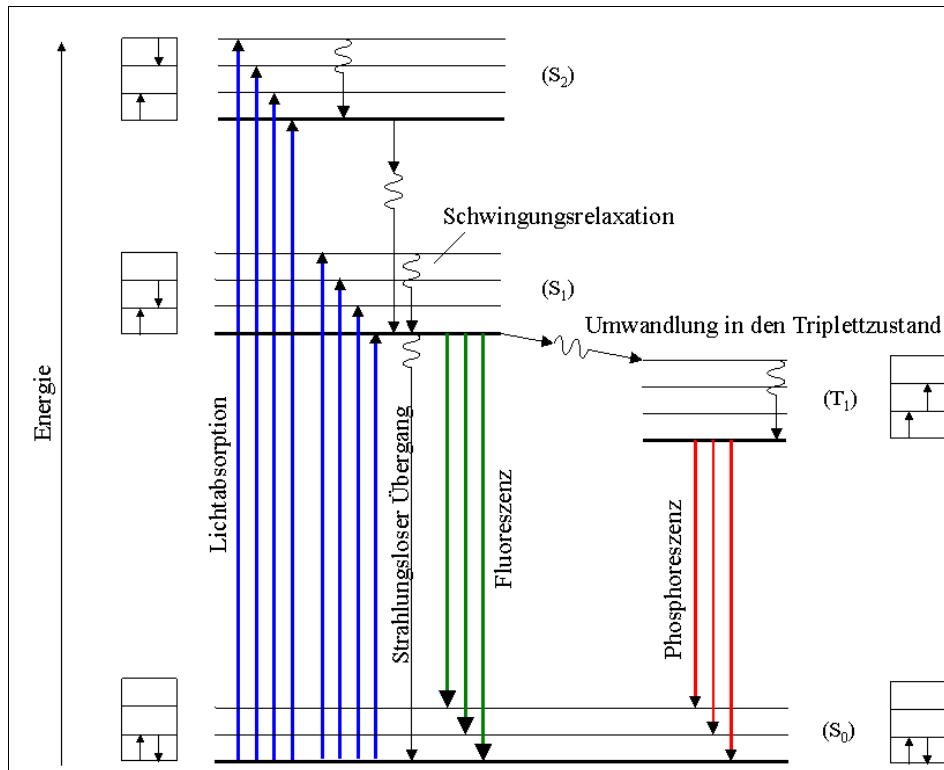


Abbildung 3-2: Jablonski-Termschema für Fluoreszenz- und Phosphoreszenzstrahlung aus Großmann 2008 [73]

Atome oder Moleküle werden durch Lichtabsorption angeregt und erreichen einen höheren Schwingungszustand als den Grundzustand des ersten angeregten Singulettzustandes. Durch das erhöhte Schwingungsniveau kommt es zu Zusammenstößen mit anderen Atomen oder Molekülen. Dabei wird die überschüssige Energie schrittweise auf diese übertragen. Diese Energieübertragung bezeichnet man als Schwingungsrelaxation. Sie erfolgt strahlungslos. Erreicht das angeregte Atom oder Molekül den Grundzustand des ersten angeregten Singulettzustandes, wird die restliche Energie in Form eines Photons emittiert und es kommt zur Fluoreszenzstrahlung. Die Zeitdifferenz zwischen Absorption und Emission beträgt 10^{-10} bis 10^{-6} s. Das Fluoreszenzspektrum ist immer in den längeren Wellenlängenbereich verschoben. Somit spricht man häufig bei Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Objekt und Spiegelbild. Bezüglich des fluoreszierenden Stoffes wird in Metall- und Ligandfluoreszenz (organische Stoffe) unterschieden. Im sich anschließenden Kapitel werden die spektroskopischen Eigenschaften des Urans näher betrachtet.

3.1. Spektroskopie des Urans

Bei den Untersuchungen zum chemischen Verhalten des Urans in der Geo- und Biosphäre wird im Institut für Radiochemie des Forschungszentrums Dresden-Rossendorf eine Vielzahl spektroskopischer Methoden verwendet. Im Fokus meiner Arbeit standen dabei jene spektroskopischen Methoden, welche zur Betrachtung von Komplexsystemen und Redoxsystemen genutzt werden. Methoden, die darüber hinaus zur speziellen Aufklärung der Feinstruktur von Komplexen genutzt werden, wie EXAFS und NMR-Spektroskopie wurden von mir nicht angewendet. Im folgenden Kapiteln sollen die angewendeten Methoden:

- UV/VIS-Spektroskopie,
- Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie,
- Infrarot-Spektroskopie und
- Spektroskopie bei tiefen Temperaturen

näher vorgestellt werden.

3.1.1. UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie ist die älteste spektroskopische Methode [74]. Sie ermöglicht den parallelen Nachweis von drei Oxidationsstufen des Urans in einer Probe [75, 76]. Schon Mitte des letzten Jahrhunderts gab es eine Vielzahl von Publikationen mit Absorptionsspektren anorganischer Uran(IV, V, VI)-verbindungen [77, 78]. Abbildung 3-3 zeigt die typischen Absorptionsspektren der ungebundenen Uran(IV, V, VI)-Ionen. Durch die charakteristischen Absorptionsbanden ist es möglich, alle drei Oxidationsstufen quantitativ und qualitativ zu analysieren. Die Bandenmaxima mit den höchsten Extinktionskoeffizienten befinden sich bei 255 nm für Uran(V) [75], bei 414 nm für Uran(VI) [79] und bei 647,5 nm für Uran(IV) [80] und liegen damit jeweils deutlich auseinander. Die Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Oxidationsstufen sind mit $48,1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (U^{4+}), $660 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (UO_2^+) und $7,1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (UO_2^{2+}) eher gering im Vergleich zu organischen Substanzen, bei denen die Extinktionskoeffizienten zwischen $1000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und $50000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ betragen können [81].

Somit liegen die Nachweisgrenzen für die Oxidationszustände des Urans im Bereich von 50 bis 100 μmol (Ableitung aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz).

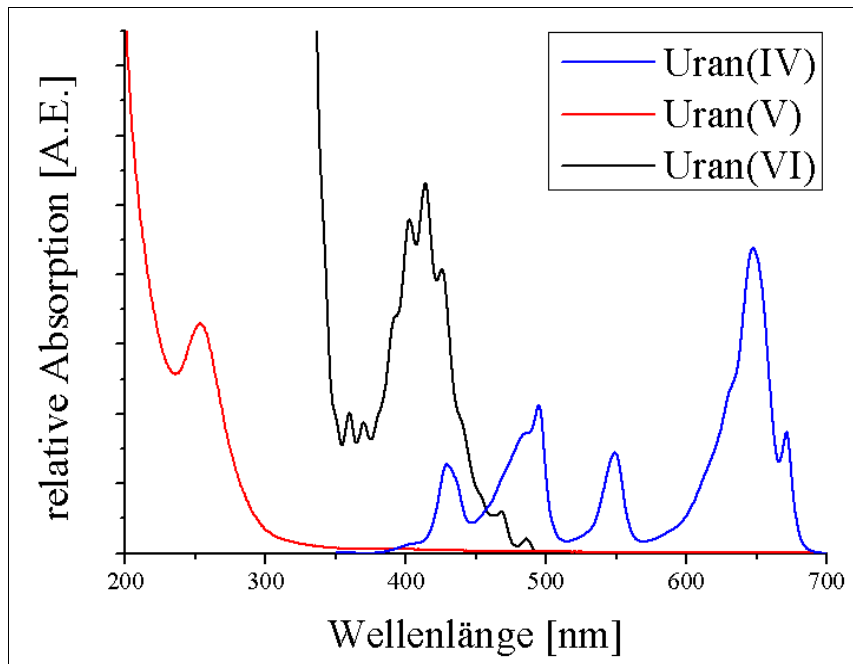


Abbildung 3-3: Uran(IV, V, VI)-Absorptionsspektren

Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie können zudem Komplexbildungskonstanten und Dissoziationskonstanten bestimmt werden. Für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten gibt es dabei zwei Möglichkeiten UV/VIS-Spektren aufzunehmen. Zum einen kann die Konzentration von Uran und Ligand konstant gehalten und die Spektren in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgenommen werden. Dabei verschiebt sich die Bandenlage mit Änderung des pH-Wertes. Sowohl die Verschiebung als auch die Erhöhung der Absorptionsbanden resultieren aus der unterschiedlichen Spezieszusammensetzung bei dem jeweiligen pH-Wert. Zum anderen ist es möglich den pH-Wert und die Urankonzentration konstant zu halten und die Spektren in Abhängigkeit der Ligand-Konzentration aufzunehmen [82]. Abbildung 3-4 zeigt die Verschiebung der Bandenlage zu höheren Wellenlängen mit zunehmender Ligand-Konzentration. Für beide Herangehensweisen können Komplexbildungskonstanten von Uran mit anorganischen und organischen Liganden bestimmt werden.

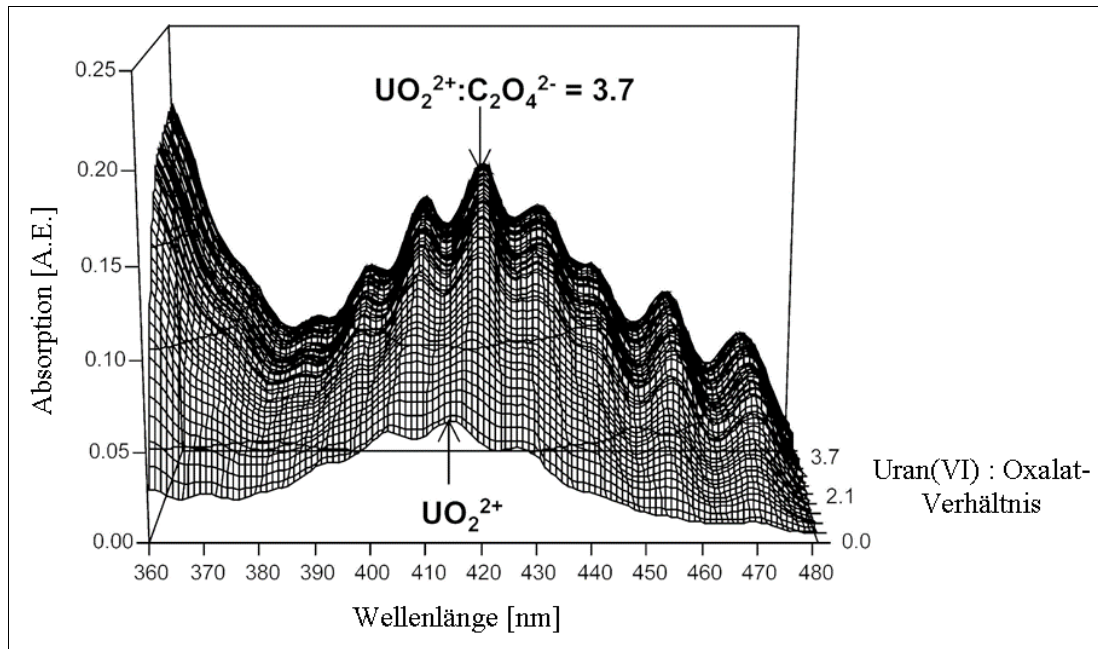


Abbildung 3-4: UV/VIS-Spektren von Uran bei pH 2,7 in Abhängigkeit von der Oxalsäure-Konzentration (Uran = $8 \cdot 10^{-3}$ M, Oxalsäure = 0 bis 30 mM, pH 2,7) [83]

3.1.2. Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) ist eine Weiterentwicklung der herkömmlichen Fluoreszenzspektroskopie und hat sich in den letzten zwanzig Jahren zur einer der wichtigsten Nachweisarten in der Uran-Spektroskopie entwickelt [84]. Mit der TRLFS erhält man mit der Peaklage und der Fluoreszenzlebensdauer zwei wichtige Informationen über die zu untersuchende Probe [84]. Die optimale Anregungswellenlänge (λ_{ex}) liegt für Uran(IV) bei 245 nm [85]. Im Unterschied dazu kann Uran(VI) mit einer Vielzahl von Wellenlängen (266 nm [86], 355 nm [87], 407 nm [88], 415 nm [89], 430 nm [87]) zur Fluoreszenz angeregt werden. Die Abbildung 3-5 zeigt die bekannten Fluoreszenzspektren der vier- und sechswertigen Oxidationsstufen des Urans. Das Uran(IV)-Fluoreszenzspektrum ist mit 12 charakteristischen Banden im Bereich zwischen 275 nm und 450 nm [90] gegenüber dem Fluoreszenzspektrenspektren des sechswertigen Uranyl(VI)-Ion mit 6 Banden im Bereich zwischen 450 bis 600 nm [91] zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

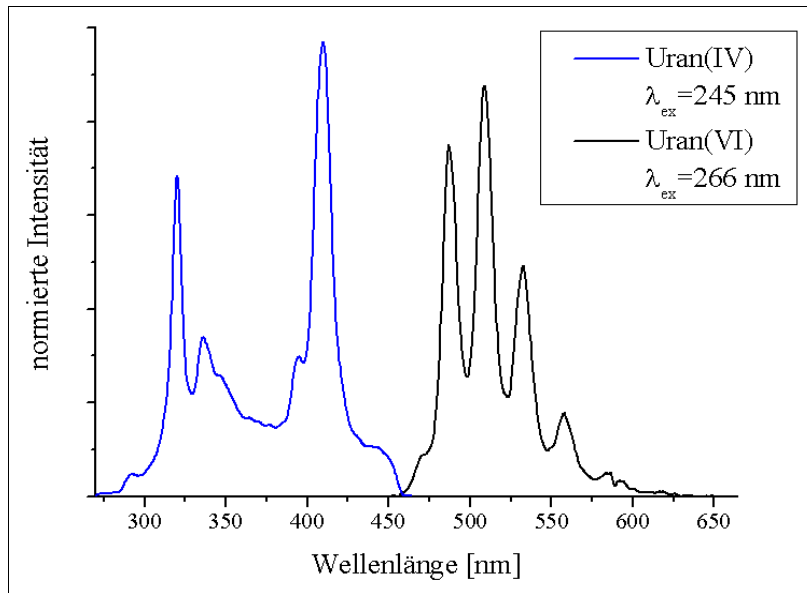


Abbildung 3-5: Uran(IV, VI) Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzlebensdauern liegen für Uran(IV) im Nanosekundenbereich [90] und die für Uran(VI) im Mikrosekundenbereich [86]. Der zur Anregung der Fluoreszenz gewählte Laser sollte Pulsdauern haben, welche um mindestens eine Zehner-Potenz kleiner sind als die zu erwartenden Fluoreszenzlebensdauern. Das bedeutet, dass für die Messungen von Uran(VI) anders gepulste Laser als für Uran(IV) verwendet werden.

Der große Vorteil der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie ist die Analyse von Mehrkomponentensystemen. Durch die unterschiedlichen Peaklagen und die unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern der einzelnen Uran-Spezies ist unter Einbeziehung der Zeitauflösung die Auftrennung in die Einzelkomponenten möglich.

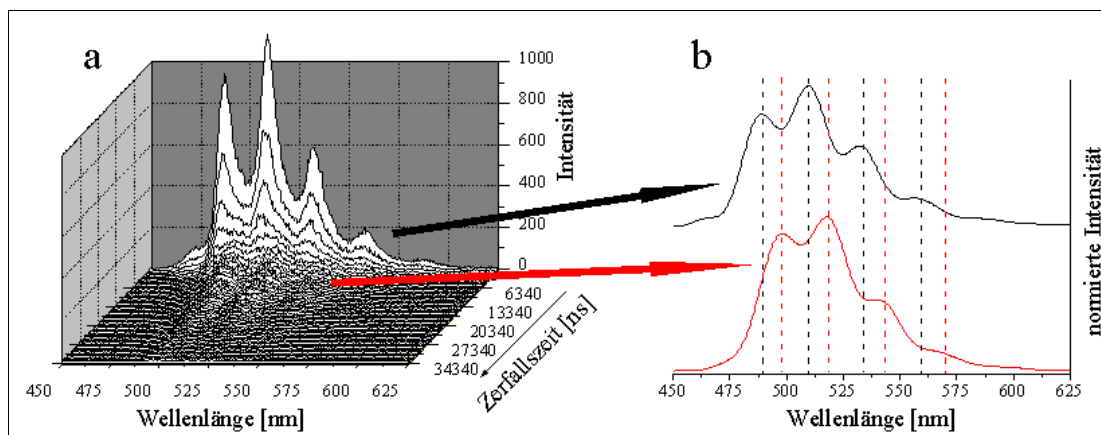


Abbildung 3-6: TRLFS-Spektren von Uran(VI) bei pH 4 (a) Einzelkomponentenspektrum der Uran-Spezies (b)

In Abbildung 3-6 a ist das TRLFS-Spektrum einer Mehrkomponentenprobe dargestellt. Bei Auswertung dieses Spektrums können zwei Fluoreszenzlebensdauern bestimmt werden: eine kurzlebige und eine langlebige. Zu Beginn der Messung wird das Spektrum durch die kurzlebige Spezies dominiert. Somit erhält man aus der Peakfitanalyse des Spektrums zum Zeitpunkt $t = 0$ die Bandenlage der kurzlebigen Spezies (Abbildung 3-6 b schwarzes Spektrum). Nach fünf Fluoreszenzlebensdauern der kurzlebigen Spezies beträgt deren Anteil weniger als 1 % am Gesamtspektrum. Zu diesem Zeitpunkt der Messung wird das Spektrum durch die langlebige Spezies bestimmt und die Peakfitanalyse liefert deren Bandenposition (Abbildung 3-6 b rotes Spektrum). Durch die zeitliche Auftrennung der Einzelkomponentenspektren wird eine deutliche Verschiebung der Bandenlage zwischen kurz- und langlebiger Spezies erkennbar.

Die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten erfolgt bei TRLFS-Messungen im Vergleich zur UV/VIS-Spektroskopie nur selten über die Bandenverschiebung des Uran-Fluoreszenzsignals. In der Literatur sind nur wenige Beispiele dafür bekannt, dass Uran und speziell Uran(VI) mit einem Liganden fluoreszierende Komplexe bildet [92]. In den meisten Untersuchungen kommt es zur Fluoreszenzlöschung (Quenchen) durch Zugabe des Komplexbildungsmittels [67].

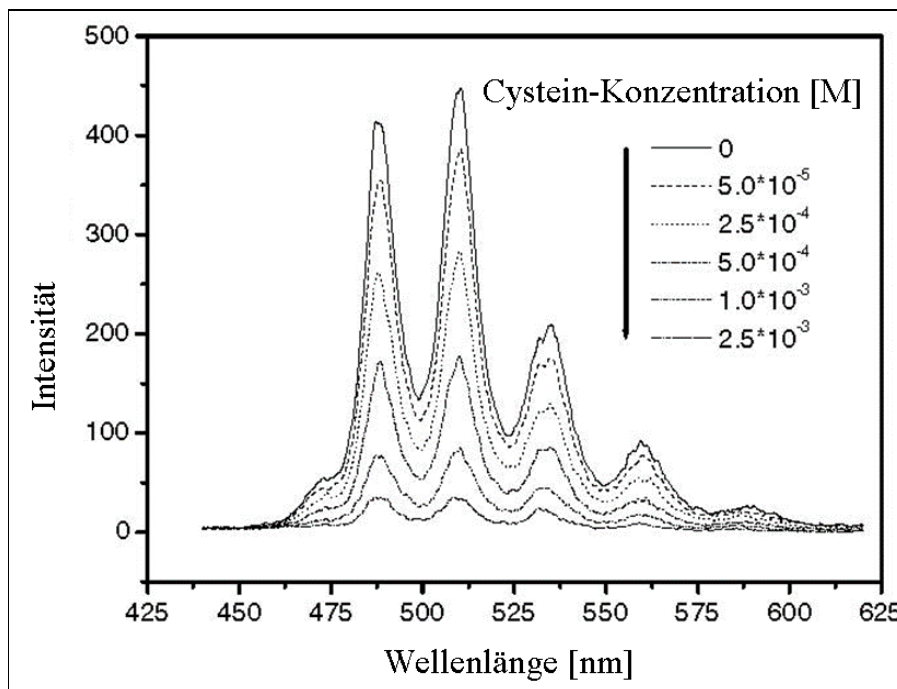


Abbildung 3-7: TRLFS-Spektren von Uran bei pH 2 in Abhängigkeit von der Cystein-Konzentration (Uran = $5 \cdot 10^{-5}$ M, I (NaClO₄) = 0,1 M, pH 3) nach Günther et al. (2007) [93].

Wie die Abbildung 3-7 zeigt, sinkt die Fluoreszenzintensität des freien Uranyl(VI)-Ions mit zunehmender Ligand-Konzentration, ohne dass sich Bandenmaxima verschieben. Dabei wird in zwei Arten des Quenchens unterschieden. Beim statischen Quenchen gehen Fluorophor (Uran(VI)) und Komplexpartner eine chemische Bindung unter Bildung eines nicht fluoreszierenden Komplexes ein [71]. Im Gegensatz dazu gehen beim dynamischen Quenchen Fluorophor und der Komplexpartner keine chemische Bindung ein, sondern die Anregungsenergie wird durch Zusammenstöße mit dem Quenchemolekül auf dieses übertragen. Die anschließende Abgabe der überschüssigen Energie erfolgt strahlungslos in Form von Wärme [71]. Durch Auftragen des Fluoreszenzintensitäts- und des Fluoreszenzlebensdauerverhältnisses des Fluorophors gegenüber der Konzentration des Quenchers erhält man den Stern-Volmer-Plot. Der Verlauf der beiden Graphen im Stern-Volmer-Plot beschreibt die Form des Quenchprozesses. In Abbildung 3-8 sind dynamisches und statisches Quenchen und eine Kombination aus beiden Quenchprozessen graphisch dargestellt (Stern-Volmer-Plot).

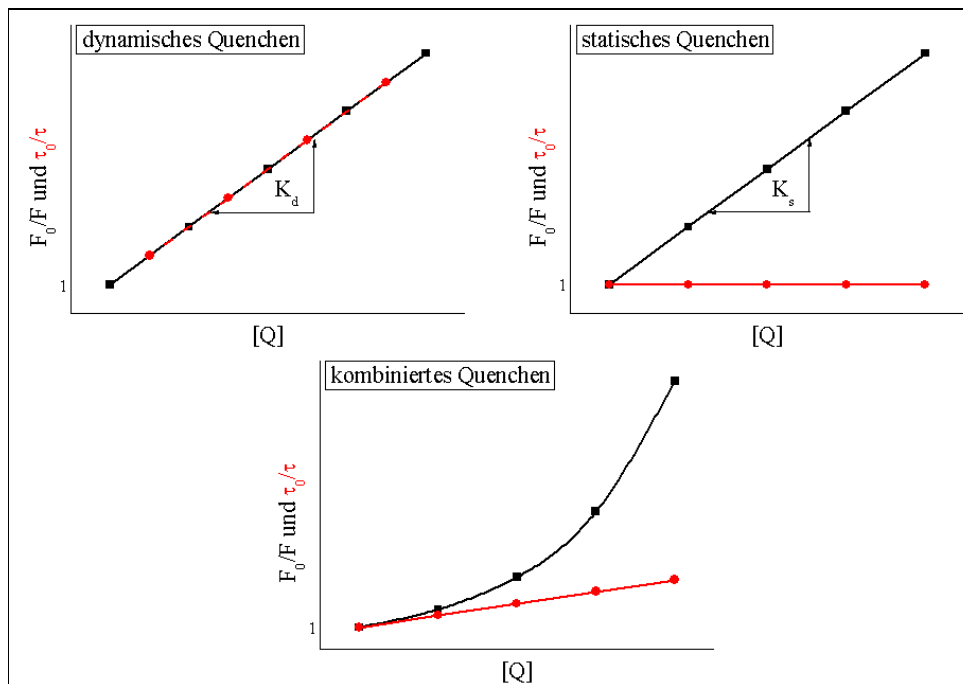


Abbildung 3-8: Grafische Darstellung der Quencharten [71]

Der Anstieg der Geraden im Stern-Volmer-Plot entspricht der Quenchkonstante. Mit Hilfe der Konstante werden die gemessenen Fluoreszenzspektren korrigiert. Anschließend kann die Komplexbildungskonstante anhand fluoreszenzspektroskopischer Daten bestimmt werden (Kapitel 2.4).

3.1.3. Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) ist sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Analytik weit verbreitet. Der wichtigste Anwendungsbereich ist dabei die Identifizierung organischer Verbindungen. Die Eigenschaft, infrarot aktiv zu sein, besitzen von den verschiedenen Uranoxidationsstufen nur die fünf- und die sechswertige Stufe. In beiden Formen liegt ein Uran mit zwei Sauerstoffatomen als Uranyl-Einheit vor. Diese O-U-O-Einheit ist durch ihre antisymmetrische Valenzschwingung ν_3 ($\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{U}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$) und die zweifach entartete Deformationsschwingung ν_2 ($\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\oplus}{\text{U}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$) [94, 95] infrarot aktiv. Es gibt zwar einige Arbeiten zur IR-Spektroskopie von Uran(IV) [96, 97], aber die darin beschriebene IR-Banden können nicht der Infrarotaktivität des U^{4+} -Ion zugeschrieben werden.

Die charakteristischen IR-Banden für die festen Uranverbindungen befinden sich bei 140 cm^{-1} für die ν_2 -Schwingung und bei 950 cm^{-1} für die ν_3 -Schwingung [95]. Zur Untersuchung werden die Feststoffe klassisch mit Kaliumbromid (KBr) vermischt und zu einer Tablette verpresst. Ein typisches IR-Spektrum von Uranyl(VI)-Nitrat zeigt die Abbildung 3-9 mit den charakteristischen Banden für das freie Uranyl(VI)-Ion bei 943 cm^{-1} und das freie Nitrat-Ion bei 1386 cm^{-1} [98].

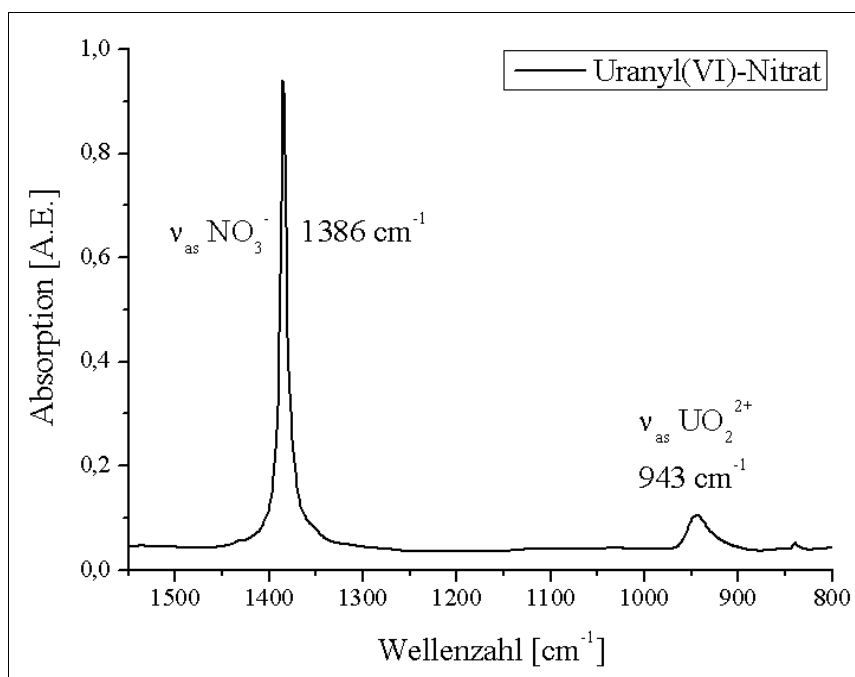


Abbildung 3-9: IR-Spektrum von Uranyl(VI)-Nitrat mit KBr verpresst

Mit der Weiterentwicklung der Infrarotspektroskopie zur Fourier-Transform (FT)-IR-Spektroskopie und später zur Attenuated Total Reflection (ATR) FT-IR-Spektroskopie ist es heute möglich, das freie Uranyl(VI)-Ion in Lösung in mikromolaren Konzentrationsbereichen bei 961 cm^{-1} zu detektieren [99]. Somit kann die ATR FT-IR Technik für Untersuchungen zur Uran(VI)-Speziation, Uran(VI)-Hydrolyse und zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten zusätzlich eingesetzt werden [99, 100]. Ein Beispiel für die Betrachtung der Uranspeziation mittels ATR FT-IR Spektroskopie zeigt die Abbildung 3-10. Mit Erhöhung des pH-Wertes verschiebt sich die Bande für das Uranyl(VI)-Ion von 961 cm^{-1} zu 923 cm^{-1} , wobei bei pH 2,5 beide Banden im Spektrum erkennbar sind. Anhand der Verschiebung der Banden können Rückschlüsse auf die vorliegende Uranspeziation gezogen werden.

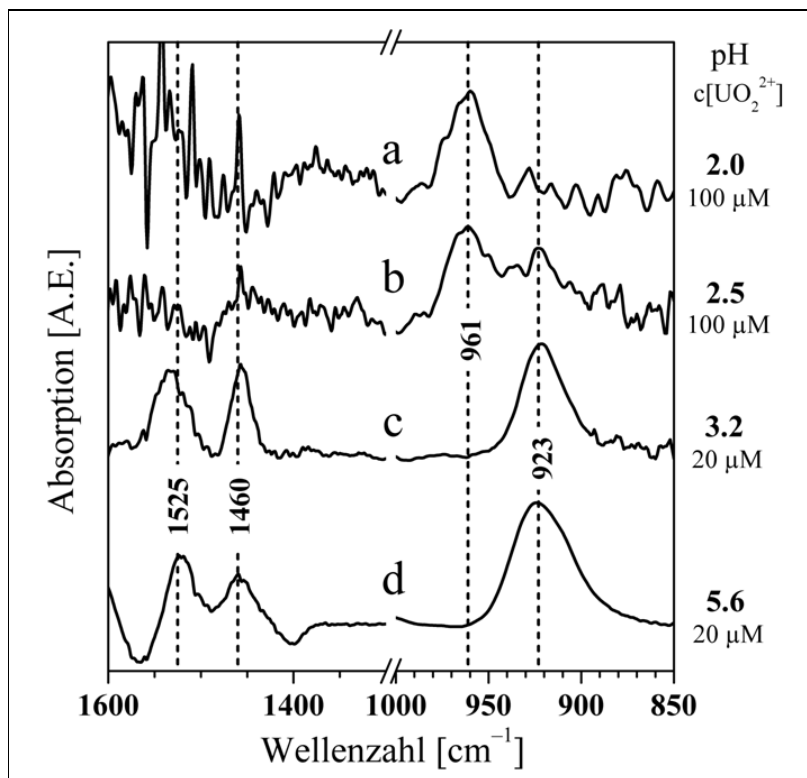


Abbildung 3-10: ATR FT-IR Spektren von Uranyl(VI)-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten [99]

3.1.4. Spektroskopie bei tiefen Temperaturen

Untersuchungen bei tiefen Temperaturen finden oftmals Anwendung in verschiedenen elektronenmikroskopischen Methoden, aber auch für fluoreszenzspektroskopische Fragestellung bietet sie ein breites Einsatzgebiet. Durch das Gefrieren der meist wässrigen Proben beziehen die in den Lösung enthaltenen Ionen und Moleküle feste Gitterpositionen in dem gebildeten Wasserkristallgitter, was deutliche Auswirkungen auf die Fluoreszenzeigenschaften der Probe haben kann. So sind die Fluoreszenzlebensdauer und Fluoreszenzintensität von einem Fluorophor streng temperaturabhängig [71]. 2003 befasste sich Lotnik et al. in seinen Arbeiten mit dem Einfluss der Temperatur auf die Lebensdauer von elektronisch angeregtem Uranyl(VI)-Ionen [101]. Dabei untersuchte die Arbeitsgruppe speziell den Effekt des Phasenübergangs zwischen gefrorener und wässriger Phase [102] und dem Effekt von deuteriertem Lösungsmittel (Abbildung 3-11 [103]) auf die Lebensdauern der Uranyl(VI)-Ionen in schwefelsauren Proben.

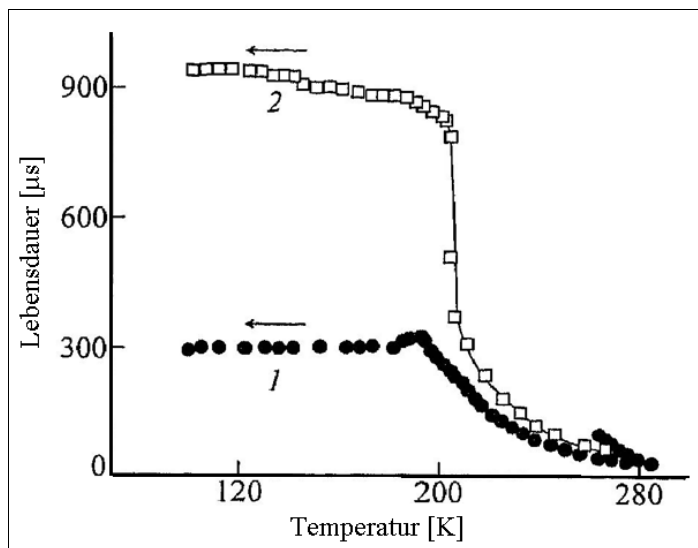


Abbildung 3-11: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer des Uranyl(VI)-Ion in (1) 0,2 M H₂SO₄ und in (2) 0,2 M D₂SO₄-Lösungen nach Lotnik et al. (2004) [103]

Es zeigte sich, dass die bestimmten Lebensdauern der unterschiedlichen Proben bis zu einer Temperatur von ca. 220 K nahezu identisch sind. Im Bereich zwischen 220 K und 180 K stieg die bestimmte Lebensdauer der deuterierten Probe deutlich gegenüber der schwefelsauren Probe an und wies bei 180 K einen um den Faktor drei größeren Wert auf. Im weiteren Verlauf der Temperaturabnahme bis zu 77 K zeigten beide Lösungen keine Veränderung in ihrer Lebensdauer.

Der größte Vorteil der Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen ist es, dass das bei Raumtemperatur auftretende Problem des Quenchens (Kapitel 3.1.2) bei tieferen Temperaturen minimiert wird bzw. nicht mehr existiert. Vor allem das dynamische Quenchen wird durch das Abkühlen der Probe zurück gedrängt. Durch die eingeschränkte Bewegung können die Fluorophore die aufgenommene Energie in Form von Fluoreszenzstrahlung freisetzen und nicht durch Zusammenstöße mit dem Quencher strahlungslos abgeben. Somit ist es auch möglich, Proben zu untersuchen, welche eine hohe Konzentration an Quencher besitzen oder in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr komplex sind. Arbeiten von Wang et al. (2004) zeigten zum Beispiel die Fluoreszenzspektren von Uranyl(VI)-carbonaten bei tiefen Temperaturen [104]. Diese Uranyl(VI)-Carbonate besitzen bei Raumtemperatur keine Fluoreszenzeigenschaften. Die Messungen bei 6 K zeigen im Fluoreszenzspektrum den charakteristischen Fingerprint des Uranyl(VI)-Ions. Neben dem Uranyl(VI)-Carbonat-System untersuchte die Gruppe weiterhin das Fluoreszenzverhalten von Uranyl(VI)-Phosphaten und verschiedenen -Mineralen (Abbildung 3-12 [105]). Dabei zeigten die Tieftemperaturspektren eine höhere spektrale Auflösung gegenüber den Messungen bei Raumtemperatur. Somit bietet der Einsatz der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen (cryo-TRLFS) eine neue Möglichkeit zur direkten Bestimmung der Uran(VI)-Speziation in natürlichen Proben.

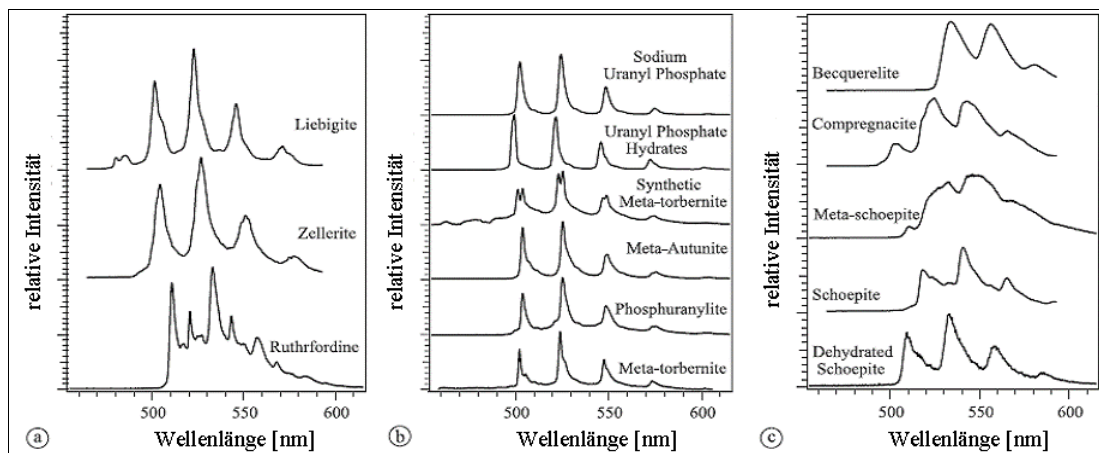


Abbildung 3-12: Fluoreszenzspektren der Uranyl(VI)-minerale bei 6 K nach Wang et al. (2008)

3.2. Spektroskopie organischer Verbindungen

Zur Untersetzung der erhaltenen Ergebnisse aus der spektroskopischen Analyse des Urans können die spektroskopischen Methoden natürlich auf die betrachteten Bioliganden angewendet werden. Die ablaufenden Komplezierungs- und Redoxreaktionen werden somit aus Blickweise des Liganden untersucht. Die qualitative und quantitative Analyse der organischen Verbindungen erfolgt in dieser Arbeit mit UV/VIS-Spektroskopie oder IR-Spektroskopie, aber auch Massenspektrometrie oder NMR-Spektroskopie könnten dafür eingesetzt werden.

Die Eigenschaft, UV- und IR-aktiv zu sein, liegt im Aufbau der Moleküle begründet. Führt die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im UV/VIS-Bereich noch zu einer Überführung der Elektronen in einen höheren Energiezustand, so wird im langwelligeren IR-Bereich das Molekül durch absorbierte Energie in Schwingungen und Rotationen versetzt [106, 107]. Die Fähigkeit, im Bereich von 180 – 800 nm Licht zu absorbieren besitzt als Beispiel für einen Bioliganden die Ascorbinsäure [108]. Dabei ist das Absorptionsspektrum pH-abhängig (Abbildung 3-13).

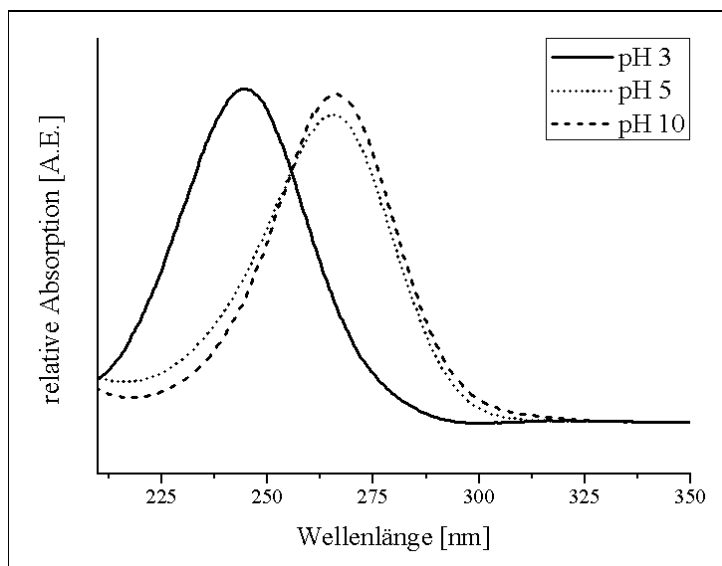


Abbildung 3-13: Absorptionsspektrum von Vitamin C bei verschiedenen pH-Werten nach Shukla et al. (1996) [108]

Die charakteristische Bande verschiebt sich mit Erhöhung des pH-Wertes von 245 nm bei pH 3 zu 265 nm bei pH 10.

Die Infrarot-Spektroskopie kann für beide gewählte Bioliganden angewendet werden. Sowohl mit der KBr-Methode als auch mit der ATR FT-IR-Technik ist es möglich, Spektren zu generieren. Ein Beispiel für die Anwendbarkeit der Techniken zeigt die Abbildung 3-14 [109]. Dabei zeigt das KBr-Spektrum eine wesentlich höhere Anzahl an charakteristischen Banden gegenüber dem ATR FT-IR-Spektrum.

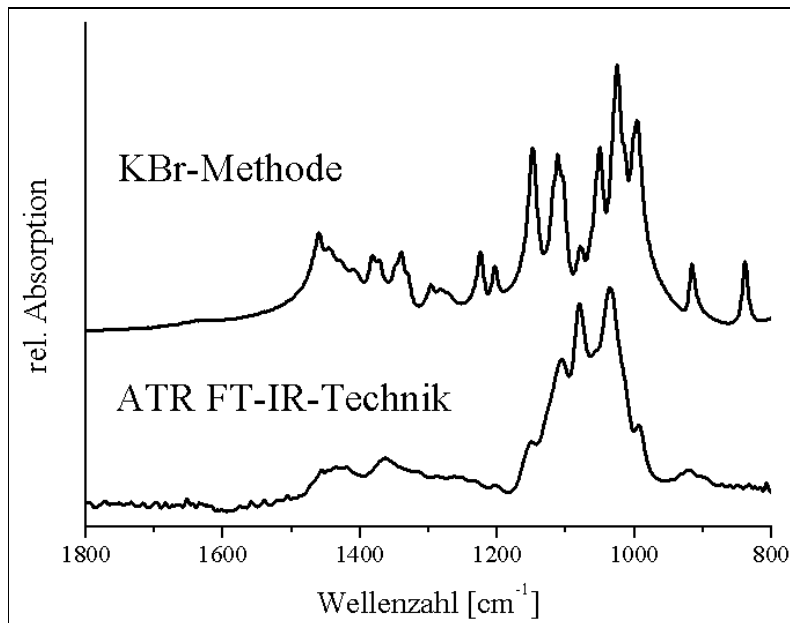


Abbildung 3-14: Infrarotspektrum von Glucose: KBr-Methode (**oben**) und ATR FT-IR-Technik (**unten**) nach Chalmers et al. (2002) [109]

Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen zu den zwei organischen Verbindungen (Glucose, Citronensäure) sind nur vereinzelt bekannt. So publizierten Stavridi et al. (1994) ein Glucosefluoreszenzspektrum, aufgenommen bei Raumtemperatur mit einer Laserwellenlänge von 308 nm [110]. In der Arbeit von Großmann (2008) wurde die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz und der Fluoreszenzlebensdauer von Glucose und Citronensäure betrachtet [73]. In dieser Studie wurde als Anregungswellenlänge 266 nm verwendet. Beide Liganden zeigen bei Raumtemperatur keine Fluoreszenz. Mit abnehmender Temperatur zeigen Glucose und Citronensäure charakteristische Fluoreszenzbanden. Das Glucose-Spektrum in der Studie von Großmann (2008) ist um 120 nm in den höheren Wellenbereich gegenüber Stavridi et al. (1994) verschoben, aber die charakteristische Peaklage in Form eines Doppelpeaks ist identisch.

Als mögliche Gründe für die Verschiebung der Bandenmaxima werden in der Arbeit von Großmann (2008) die nicht optimale Anregungswellenlänge, die möglicherweise abweichende Konzentration des Fluorophors, die Art des Lösungsmittels, der variierende pH-Wert und die Verschiebung mit sinkender Temperatur angegeben. Das Fluoreszenzspektrum der Citronensäure ist im Vergleich zum Glucosespektrum bei gleicher Temperatur und Anregungswellenlänge leicht zu blau verschoben (Abbildung 3-15). Außerdem besitzt das Emissionsspektrum der Citronensäure eine ausgeprägtere Feinstruktur als das der Glucose. Betrachtet man die Fluoreszenzlebensdauern in Abhängigkeit der Temperatur, so folgen beide Fluorophore dem Arrhenius-Verhalten. Die Fluoreszenzlebensdauer von beiden organischen Verbindungen steigt mit sinkender Temperatur.

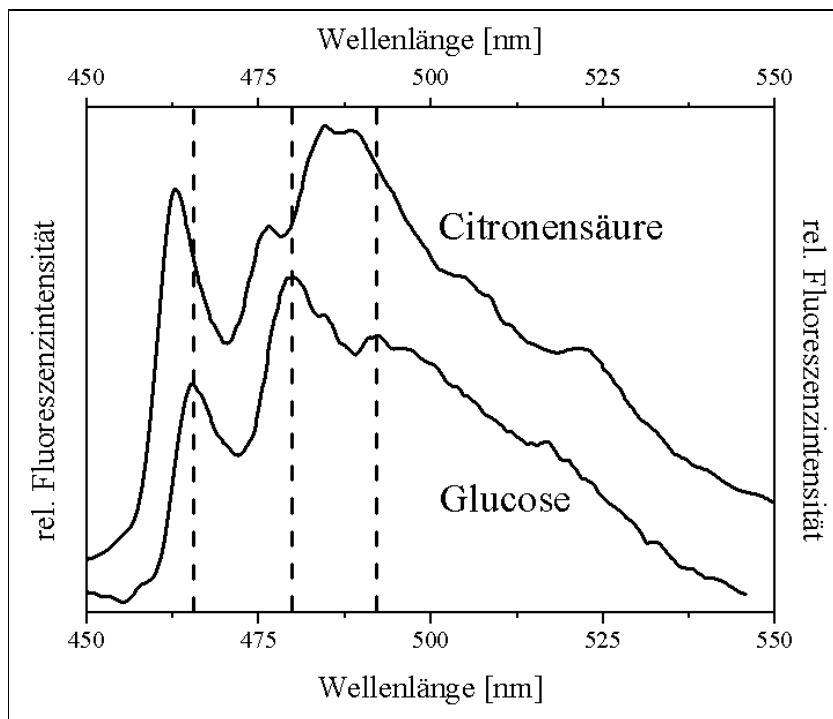


Abbildung 3-15: Fluoreszenzspektren von Glucose und Citronensäure bei 10 K mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm nach Großmann (2008) [73]

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Zur Fluoreszenz des Urans

Für die qualitative und quantitative Analyse der verschiedenen Oxidationsstufen des Urans nutzt man deren spektroskopische Eigenschaften. Dabei finden für die drei umweltrelevanten Oxidationsstufen +4, +5 und +6 vor allem die Absorptions- und die Fluoreszenzspektroskopie Anwendung, wobei bisher nur für das vierwertige [85, 90] und das sechswertige Uran [111, 112] Fluoreszenzeigenschaften publiziert wurden. Im folgenden Kapitel wird der erstmalige Nachweis der Uran(V)-Fluoreszenz im Detail beschrieben. Insbesondere wird dabei auf die mikroskopische Visualisierung und die Verifizierung möglicher Anregungswellenlängen der Uran(V)-Fluoreszenz eingegangen. Im zweiten Teil dieses Abschnittes wird das Fluoreszenzverhalten des freien Uranyl(VI)-Ions in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet. Dies dient zur Einführung der laserinduzierten zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen; eine weitere Möglichkeit zur spektroskopischen Charakterisierung des Urans.

4.1.1. Uran(V)-Fluoreszenz

4.1.1.1. Nachweis der Uran(V)-Fluoreszenz

Für den Nachweis der Uran(V)-Fluoreszenz mussten zunächst zwei entscheidende Kriterien geklärt werden.

1. Mit welchen Wellenlängen kann Uran(V) zur Fluoreszenz angeregt werden?
2. Welches Uran(V)-System ist stabil genug für eine Fluoreszenzmessung?

Anhand der bekannten Arbeiten zur Uran(V)-Absorptionsspektroskopie wurden einige mögliche Anregungswellenlängen für eine laserinduzierte Fluoreszenzanregung in Betracht gezogen. Neben den Absorptionsbanden bei 770 nm [76], 960 nm [113] und 1500 nm [114] zeigte die Absorptionsbande bei 255 nm (Howes et al. (1988) [75]) den höchsten Extinktionskoeffizient für Uran(V) mit 660 l/(mol·cm). Deshalb wurde diese Wellenlänge als mögliche Anregungswellenlänge verwendet. Die von Howes et al. (1988) angewendete photochemische Reduktion von Uran(VI) zu Uran(V) wurden innerhalb der folgenden Untersuchungen übernommen.

Howes et al. (1988) konnten mit Hilfe dieser Präparationstechnik ein für etwa 1 Stunde stabiles Uran(V)-Zwischenprodukt präparieren. Dies bietet für die meisten Fluoreszenzmessungen eine ausreichende Untersuchungszeit. Zur Überwachung der Oxidationsstufe des Urans wurde die UV/VIS-Spektroskopie eingesetzt.

Zur Präparation wurde mit Hilfe einer Quecksilberdampf Lampe eine Uranyl(VI)-Perchlorat Lösung in Anwesenheit von 2-Propanol (2-PrOH) als Redoxpartner photochemisch zu einer Uranyl(V)-Lösung reduziert. Anhand der Absorptionsspektren und der bestimmten Hauptbandenlage von 414 nm für U(VI), von 255 nm und 623 nm für U(V) und 666 nm für U(IV) konnte der zeitliche Verlauf der Reduktion sehr gut überprüft werden. Abbildung 4-1 zeigt die berechneten Konzentrationsveränderungen der verschiedenen Oxidationsstufen des Urans in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit der Probe.

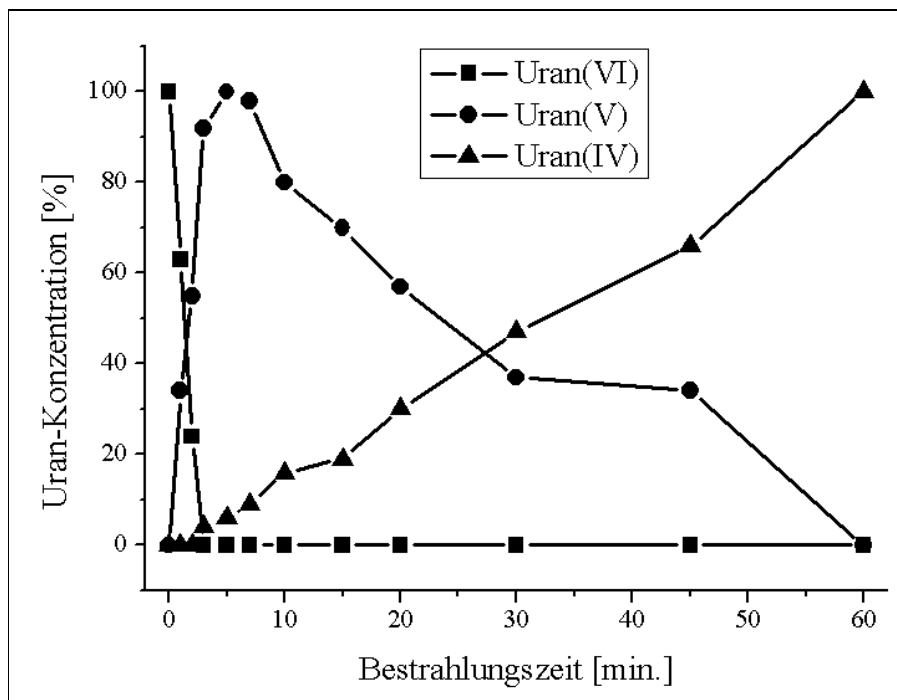


Abbildung 4-1: Uran-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit [$c(\text{U})=4 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\text{HClO}_4)=2 \cdot 10^{-3}$ M, $c(\text{NaClO}_4)=0,2$ M, $c(2\text{-PrOH})=0,5$ M, $\text{pH}=2,41$]

Die Reduktion von Uran(VI) zu Uran(V) erfolgt sehr rasch innerhalb von 3 Minuten, wohingegen die anschließende Reduktion zu Uran(IV) wie erwartet durch Spaltung der U-O-Bindung deutlich langsamer verläuft. Für die fluoreszenzspektroskopische Analyse wurde die Probe 3 bis 5 Minuten bestrahlt, da in diesem Zeitintervall der Anteil an Uran(V) mit 80 – 90 % der Gesamturankonzentration am größten war. Eine vollständige Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) erfolgte erst nach 60 Minuten.

Dass die dominierende Bande bei 255 nm nur vom Uran(V) stammt und nicht mit der Bildung von Aceton als Oxidationsprodukt von 2-Propanol in Zusammenhang steht, wurde ebenfalls untersucht. Dabei wurde eine analoge Probe in Abwesenheit von Uran bestrahlt und deren zeitliche Veränderung im UV/VIS-Spektrum betrachtet. Dabei bildete sich mit zunehmender Belichtungsdauer eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 265 nm. Durch spektroskopische Kontrollexperimente mit reinem Aceton und durch Vergleich mit Literaturdaten [115] konnte das Maximum bei 265 nm eindeutig dem Aceton zugewiesen werden. Dieses Acetonsignal zeigte zudem erst bei einer Belichtungszeit von 50 Minuten eine deutliche Ausprägung. Da die Absorptionsbande bei 255 nm innerhalb der Reduktionsexperimente mit Uran bereits ab einer Bestrahlungsdauer von 3 bis 5 Minuten detektiert werden konnte, ist eine Störung durch Aceton hier auszuschließen.

Die zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzmessungen wurden mit dem MOPO-System bei einer Anregungswellenlänge von 255 nm durchgeführt. Das erhaltene Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 4-2 dargestellt.

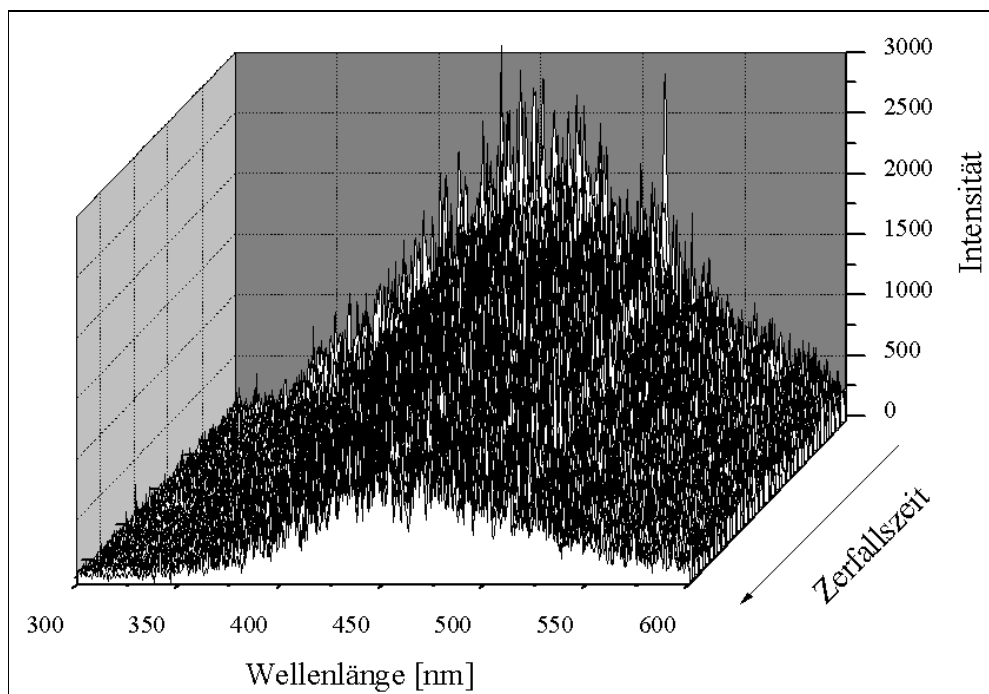


Abbildung 4-2: Zeitaufgelöstes laserinduziertes Fluoreszenzspektrum der Uran(V)-Lösung nach Steudtner et al. (2006) [116] [$c(\text{U})=4 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\text{HClO}_4)=2 \cdot 10^{-3}$ M, $c(\text{NaClO}_4)=0,2$ M, $c(2\text{-PrOH})=0,5$ M, $\text{pH}=2,41$, $\lambda_{\text{ex}}=255$ nm]

Das detektierte Uran(V)-Fluoreszenzspektrum zeigt eine breite Bande im Bereich von 350 nm bis 600 nm. Diese unterscheidet sich deutlich von den bisher bekannten U(IV)- und U(VI)-Fluoreszenzen, welche beim U(IV) durch eine Vielzahl von charakteristischen Banden im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 550 nm [90] und beim U(VI) durch den typischen Fingerprint um die 510 nm [91] bestimmt werden. Mittels Peakentfaltung und Bildung der zweiten Ableitung des Originalspektrums wurde das Maximum für Uran(V) bei 440 nm mit einer Schulter bei 510 nm identifiziert. Die Schulter bei 510 nm kann dem noch in Lösung vorhandenen Uran(VI) zugeordnet werden. Dieses ist zu einem Prozentsatz von 10 % bis 20 % in Lösung enthalten und besitzt gegenüber dem Uran(V) höchstwahrscheinlich eine wesentlich höhere Fluoreszenzausbeute. Die bestimmte Fluoreszenzlebensdauer für Uran(V) unterscheidet sich ebenso wie die U(V)-Bandenlage deutlich von den zwei anderen Uran-Oxidationsstufen. Die mit $1,10 \pm 0,02 \mu\text{s}$ erhaltene Lebensdauer ist damit länger als die des freien U^{4+} -Ions ($< 20 \text{ ns}$ [90]) und kürzer als die des freien UO_2^{2+} -Ions ($1,67 \mu\text{s}$ bei pH 2,5 [117]).

Um die Fluoreszenz von Uran(V) zu verifizieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Studien durchgeführt. Hierbei war es interessant, die Uran(V)-Fluoreszenz nicht nur spektroskopisch zu detektieren, sondern auch mikroskopisch zu visualisieren. Dafür wurde mit Hilfe eines gekoppelten Systems bestehend aus konfokaler Laser Scanning Mikroskopie (CLSM) und Laserfluoreszenzspektroskopie (LIFS) verschiedene Uran(IV)-Phasen während ihrer Oxidation beobachtet. Aufgrund dessen, dass herkömmliche kommerzielle Mikroskopobjektive nicht UV-gängig sind, musste hier jedoch in einem ersten Schritt eine zusätzliche Anregungswellenlänge für Uran(V) während der mikroskopischen Untersuchungen gefunden werden. In Anlehnung an die verfügbaren eingekoppelten Laser des CLSM-Systems konnte innerhalb von verschiedenen Studien die Wellenlänge 408 nm zur Anregung von Uran(V) bestätigt werden. Die Experimente zur Verifizierung der Anregungswellenlänge 408 nm werden im Anschluss an die Ausführungen zur mikroskopischen Charakterisierung kurz dargestellt.

4.1.1.2. Mikroskopische Visualisierung der Uran(V)-Fluoreszenz

Ziel der mikroskopischen Visualisierung der Uran(V)-Fluoreszenz ist es das fünfwertige Uran nicht nur spektroskopisch nachzuweisen sondern auch spektroskopisch zu lokalisieren. Anhand der kombinierten spektroskopischen und visualisierten Informationsgewinnung über die Uranoxidationsstufen in einer komplexen Probe (z.B. einem Biofilm) können genauere Voraussagen über deren chemisches Verhalten in Bio- und Geosphäre getätigt werden. Zur fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung der Uran(V)-Fluoreszenz wurde in dieser Studie die Oxidation von verschiedenen Uran(IV)-Festphasen (Uraninit... UO_2 , Uran(IV)-Tetrachlorid... UCl_4) und einer sulfathaltigen Uran(IV)-Lösung ($\text{U}^{\text{IV}}\text{SO}_4$) betrachtet. Die vierwertigen Uran-Spezies wurden auf Objektträger präpariert und einer definierten Sauerstoffstoffatmosphäre ausgesetzt, was zu einer schnellen Uran(IV)-Oxidation führen sollte [118]. Die einsetzende Oxidation wurde anschließend am CLSM-System mit einer Anregungswellenlänge von 408 nm verfolgt.

Bei allen drei gewählten Uran(IV)-Proben konnte zu Beginn der Versuche keine Fluoreszenz detektiert werden. Mit zunehmender Versuchsdauer wurden unter dem Mikroskop in allen drei Experimenten fluoreszierende Abschnitte festgestellt. Bereits 30 Minuten nach Beginn der Untersuchungen wurden deutlich fluoreszierende Stellen in den jeweiligen Proben beobachtet. Im weiteren Verlauf nahmen die Fluoreszenzen wieder ab und nach einem Zeitraum von 3 bis 4 Stunden war kein U(V)-Signal mehr erkennbar. Diese zeitliche Veränderung bzw. Oxidation des Versuchsobjektes ist für die sulfathaltige Uran(IV)-Lösung in Abbildung 4-3 dargestellt. Nach 30 Minuten zeigte sich eine länglich gestreckte fluoreszierende Struktur, welche mit zunehmender Dauer schwächer wurde und nach 109 Minuten kaum noch mikroskopisch abzubilden war.

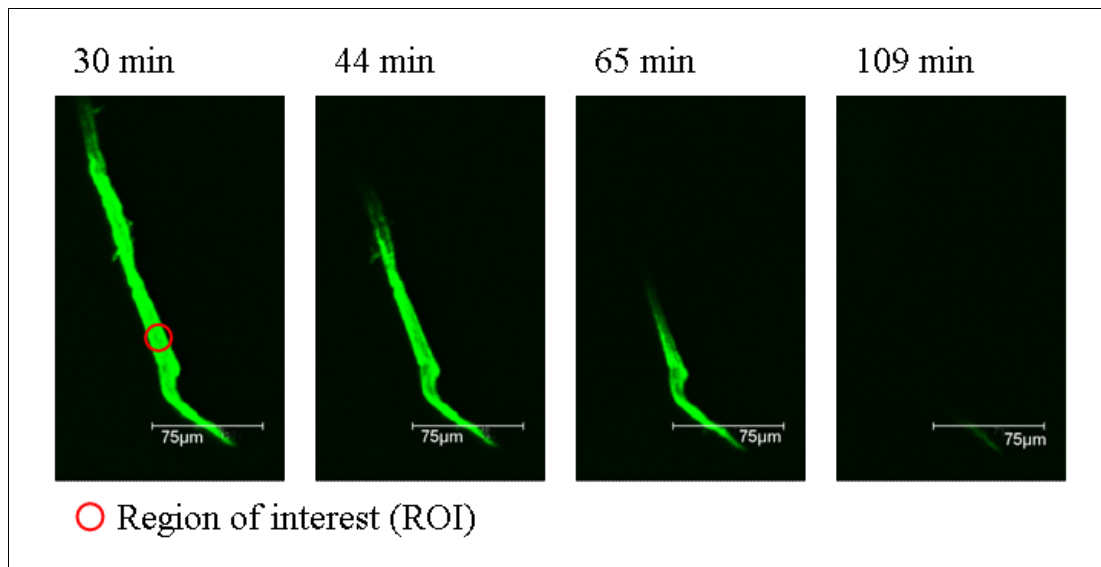


Abbildung 4-3: Fluoreszenzmikroskopisches Signal der vierwertigen Uran-Lösung in Abhängigkeit von der Zeit nach Großmann et al. (2009) [119]

Die spektroskopische Untersuchung der visualisierten Fluoreszenz erfolgte durch die Fokussierung einer vom Benutzer definierten Fläche (ROI...Region of interest). Die in dieser Art und Weise aufgenommenen Spektren des Uraninites, des Uran(IV)-tetrachlorids und der Uran(IV)-Sulfatlösung zeigten alle eine deutlich ausgeprägte U(V)-Fluoreszenzbande im Bereich von 400 nm bis 500 nm (Abbildung 4-4).

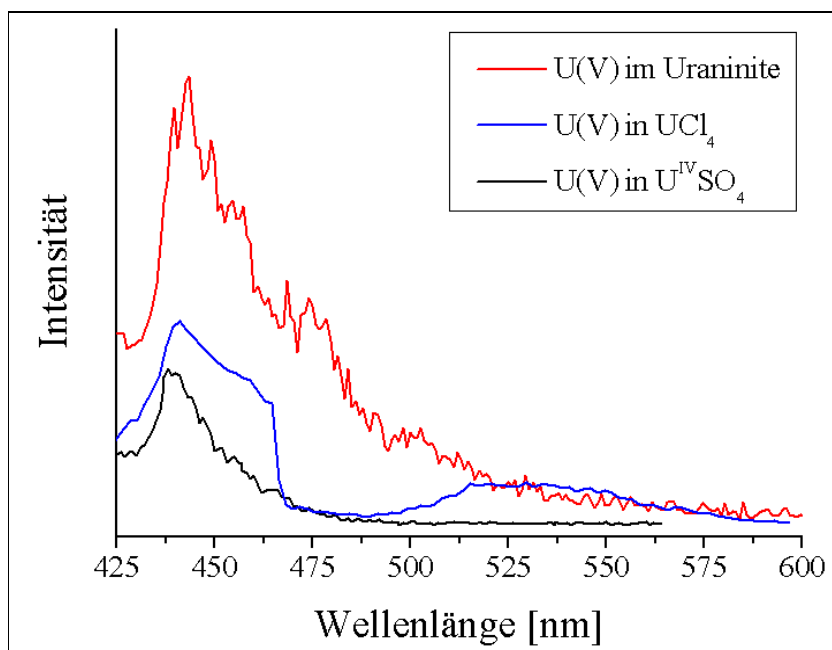


Abbildung 4-4: U(V)-Fluoreszenzspektren bei der Oxidation von UO_2 , UCl_4 und $U^{IV}SO_4$

Die Spektren besitzen eine breite Bandenform und deren Maxima wurden bei 445,5 nm (UO_2), bei 445,5 nm (UCl_4) und bei 440,0 nm ($\text{U}^{\text{IV}}\text{SO}_4$) bestimmt. Diese Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung zu dem in Kapitel 4.1.1.1 geführten Nachweis der U(V)-Fluoreszenz. Dass es sich bei den detektierten Spektren um Uran(V) handelt, konnte Anhand der Veränderung des Spektrums mit fortlaufender Oxidation am Uraninit (Abbildung 4-5) bewiesen werden.

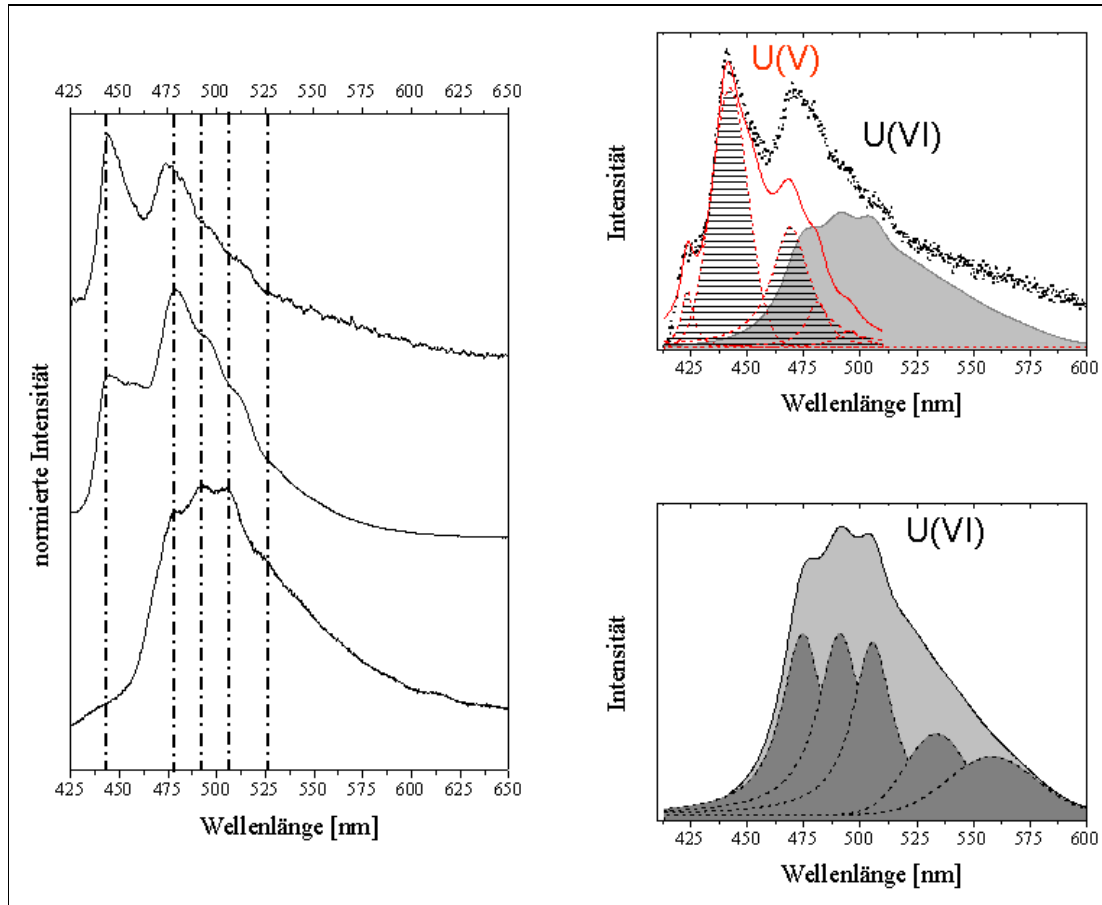


Abbildung 4-5: links: Fluoreszenzspektren von Uraninit bei einer Anregung mit 408 nm rechts: Peakfit ausgewählter Spektren zu Beginn (**oben**) und am Ende (**unten**) des Oxidationsprozesses von Uran(IV) zu Uran(VI)

Die sich nach der Bildung von Uran(V) anschließende Oxidation zu Uran(VI) geht deutlich aus den spektralen Daten hervor. Die in Abbildung 4-5 (links) klar zu erkennende Bandenverschiebung der zwei Hauptbanden bei 445,5 nm und 475 nm (1) zu einer Bande um 500 nm (3) wird durch diese Oxidationsreaktion hervorgerufen.

Der Peakfit des Ausgangsspektrums (Abbildung 4-5, rechts, oben) ergab Bandenpositionen bei 423,5 nm, 445,5 nm, 469,1 nm, 481,1 nm und 495,2 nm. Die Hauptbande von 445,5 nm mit den zwei Schultern bei 423,5 nm und 469,1 nm ist dem Uran(V)-Anteil und die Banden bei 481,1 nm und 495,2 nm dem schon zu Uran(VI) oxidierten Anteil am Ausgangsspektrum zuzuordnen. Im mittleren Spektrum (2) in Abbildung 4-5 (links) sinkt die U(V)-Bande und steigt die U(VI)-Bande mit fortlaufender Oxidation. Die Peakfitanalyse des Spektrums am Ende des Betrachtungszeitraumes ist in Abbildung 4-5 (rechts, unten) dargestellt. Die angefiteten Bandenpositionen bei 474,5 nm, 490,9 nm, 505,3 nm, 533,6 nm und 558,2 nm besitzen keine Übereinstimmung mehr mit den für Uran(V) typischen Fluoreszenzbanden. Die detektierten Bandenpositionen der gebildeten Uran(VI)-Phase sind denen der hydroxidischen Uranyl(VI)-Mineralphase sehr ähnlich [120].

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass es sich bei den mit einer gewählten Anregungswellenlängen von 408 nm detektierten Spektren mit einer Hauptbandenlage bei ungefähr 440 nm ebenfalls um U(V)-Fluoreszenz handeln muss. Um zu zeigen, dass beide verwendete Anregungswellenlängen zu einem Fluoreszenzsignal bei Uran(V) führen, wurde in einem weiteren Experiment eine Uran(V)-Probe mit 255 nm und 408 nm angeregt.

4.1.1.3. Verifizierung der Anregungswellenlänge 408 nm

Für den Vergleich der beiden Anregungswellenlängen von 255 nm und 408 nm wurde der einzig bekannte stabile Uranyl(V)-Komplex verwendet. Durch eine elektrolytische Reduktion nach D. Cohen (1970) wurde ein Uranyl(V)-Carbonat-Komplex ($[\text{U}^{(\text{V})}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$) aus dem äquivalenten Uranyl(VI)-Komplex hergestellt [113]. Die erhaltene Lösung bestand zu 96 % aus dem Uran(V)-Komplex. Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen erfolgten mit dem MOPO-System bei einer Temperatur von 153 K.

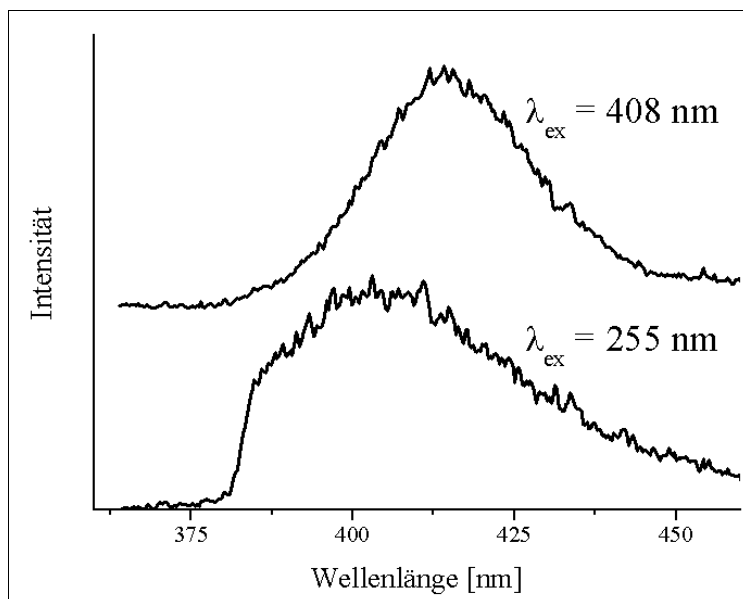


Abbildung 4-6: U(V)-Fluoreszenzspektrum des Uranyl(V)-Carbonat-Komplexes bei einer Anregung (λ_{ex}) mit 255 nm und 408 nm nach Großmann et al. (2009) [121]

Wie in Abbildung 4-6 gezeigt, wird durch beide Anregungswellenlängen das U(V) zur Fluoreszenz angeregt. Beide Spektren besitzen eine breite Bande im Wellenlängenbereich von 375 nm bis 475 nm, wobei das Spektrum angeregt bei 255 nm zu deutlich niedrigeren Wellenlängen verschoben ist. Das Emissionsmaximum wurde bei der Anregung mit 255 nm bei 401,5 nm und bei der Anregung mit 408 nm bei 413,0 nm festgestellt. Die Differenz in den Maxima einer Substanz bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge beobachtete auch Sen et al. (2005, 2006) bei seinen Arbeiten [122, 123]. Er führte dies auf die unterschiedliche chemische Umgebung des angeregten Stoffes zurück. Anhand des zeitaufgelösten Spektrums konnte die Fluoreszenzlebensdauer von $120 \pm 0,1 \mu\text{s}$ für den $\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ -Komplex bei 153 K bestimmt werden. Diese Lebensdauer ist um das 120fache länger als die in Kapitel 4.1.1.1 bestimmte Lebensdauer von $1,10 \pm 0,02 \mu\text{s}$ für das Uranyl(V)-Ion in 2-Propanol-Perchlorat-haltiger Lösung. Diese längere Fluoreszenzlebensdauer kann mit der unterschiedlichen chemischen Umgebung der beiden untersuchten Uran(V)-Spezies und dem Arrhenius-Verhalten der Fluoreszenzlebensdauer des Urans bei Senkung der Temperatur erklärt werden.

In den folgenden Abschnitten wird der Einfluss der Temperatur auf die Fluoreszenzeigenschaften des Uranyl(VI)-Ions beschrieben und es werden die daraus resultierenden Möglichkeiten zum Einsatz der Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen (cryo-TRLFS) vorgestellt.

4.1.2. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz des freien Uranyl(VI)-Ions

Für die Betrachtungen zur Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz des freien Uranyl(VI)-Ions wurde eine $5 \cdot 10^{-5}$ M $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung in 0,1 M HClO_4 untersucht. Die gefrorenen Proben wurden mit dem Inlite-System im Temperaturbereich von 73 K (-200°C) bis 313 K (40°C) vermessen. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden die Versuche für jede Temperatur mehrfach durchgeführt und die gewonnenen Fluoreszenzlebensdauern gemittelt. Die mittleren Fluoreszenzlebensdauern des freien Uranyl(VI) sind in Abbildung 4-7 grafisch dargestellt. Es zeigte sich, dass bei einer Temperatur von größer 313 K mit dem Inlite-System keine Fluoreszenzlebensdauern mehr bestimmt werden konnten. In Forminsinho et al. (1984) wurden Fluoreszenzlebensdauern bei 323 K bestimmt [124]. Somit ist die obere Temperaturgrenze nicht von der Fluoreszenzeigenschaft des freien Uranyl(VI)-Ions abhängig, sondern von der Gerätekonfiguration des Messsystems. Im betrachteten Temperaturintervall von 313 K bis 73 K wurden Lebensdauern von $0,728 \mu\text{s} \pm 0,006 \mu\text{s}$ bei 313 K bis $254,7 \mu\text{s} \pm 6,9 \mu\text{s}$ bei 73 K für das freie Uranyl(VI)-Ion bestimmt. Die für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten des Uranyl(VI)-Ions mittels Fluoreszenzspektroskopie benötigten Fluoreszenzlebensdauern für das freie Uranyl(VI)-Ion von $1,88 \mu\text{s} \pm 0,08 \mu\text{s}$ bei 298 K und $257,9 \mu\text{s} \pm 50,9 \mu\text{s}$ bei 153 K stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein (298 K: [93, 125], 153 K: [101, 104]). Im Gesamtverlauf der Abhängigkeit sind zwei charakteristische Punkte zu erkennen. Beim direkten Übergang von der flüssigen zur festen Phase der Probe im Bereich von 273 K bis 248 K ändert sich die Fluoreszenzlebensdauer des freien Uranyl(VI)-Ions nicht signifikant. Danach steigt sie streng monoton an und erreicht ein Maximum von $284,4 \pm 36,7 \mu\text{s}$ bei 100 K. Ab einer Temperatur von 153 K ist die Fluoreszenzlebensdauer nicht mehr temperaturabhängig und ist um das 150-fache größer als bei Raumtemperatur. Dieser Gesamtverlauf der Fluoreszenzlebensdauer scheint typisch für das freie Uranyl(VI)-Ion zu sein. Lotnik et al. (2003) beschrieb den beobachteten Verlauf mit den zwei charakteristischen Wendepunkten [102]. Lediglich der stationäre Verlauf der Fluoreszenzlebensdauer bei Temperaturen kleiner als 153 K scheint von der chemischen Umgebung abhängig zu sein. In diesem Bereich bestimmten Lotnik et al. (2004) höhere Lebensdauern für schwefelsaure und deuterierte Lösungen des Uranyl(VI)-Ions [103].

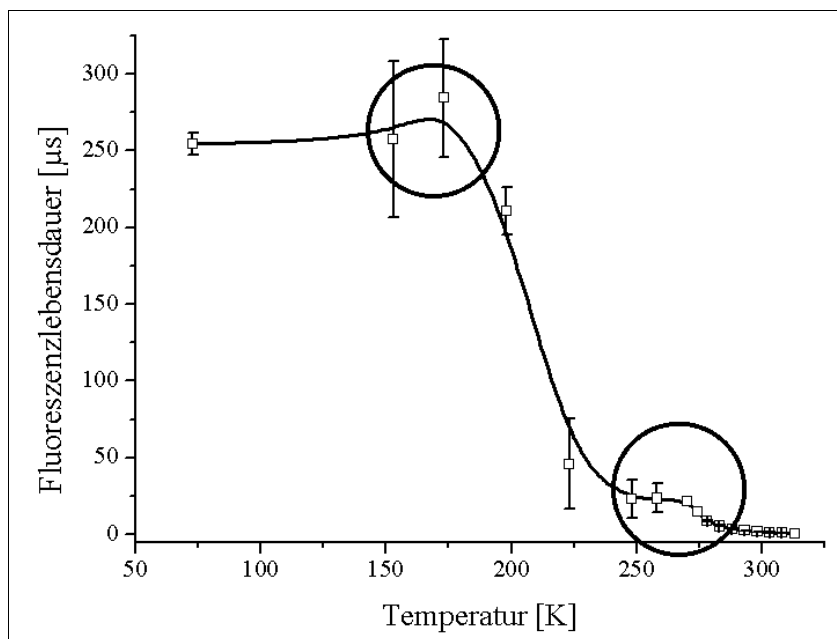


Abbildung 4-7: Fluoreszenzlebensdauer des freien Uranyl(VI)-Ions in Abhängigkeit von der Temperatur

Ein Einfluss der Temperatur auf die Bandenlage des freien Uranyl(VI)-Ions konnte in den Messungen nicht beobachtet werden. Die Hauptemissionsbanden bei 488,0 nm, 509,4 nm, 532,4 nm, 558,0 nm und 586,0 nm der 153 K-Messung zeigen keinen Unterschied zu den Bandenpositionen bei Raumtemperatur [117, 126]. Einen Vergleich der Fluoreszenzintensitäten innerhalb des Temperaturintervalls ist für den Bereich der tiefen Temperatur (< 273 K) schwierig. Bei der cryo-TRLFS wird die Probe in Form eines „Eisklotzes“ gemessen, welcher in einem speziellen Probenhalter im Kryostaten vor dem Laserstrahl positioniert wird. Dadurch und durch die Überführung der Probe in diesen Probenhalter kann der „Eisklotz“ in Form und Position vor dem Laserstrahl variieren, was die quantitative Auswertung erschwert. Im Bereich von 278 bis 318 K erhöht sich die Intensität des Fluoreszenzspektrums für das freie Uranyl(VI)-Ion um ca. 2,3 % pro 1 K Temperaturabnahme.

4.2. Wechselwirkung von Uran mit Citronensäure

4.2.1. Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure

Anhand der sehr gut beschriebenen Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure (Kapitel 2.2) sollte die spektroskopische Bestimmung von Komplexbildungskonstante bei pH-Werten größer 4 und der Einsatz der TRLFS zur Bestimmung von Uranyl(VI)-Citrat-Komplexbildungskonstanten untersucht werden.

4.2.1.1. Photochemische Stabilität

Bevor eine Komplexbildungskonstante zwischen dem Uranyl(VI)-Ion und der Citronensäure ermittelt werden kann, musste die photochemische Stabilität der Lösungen nachgewiesen werden. Zur Bestimmung wurde eine uranylhaltige Citronensäurelösung mit einer Anregungswellenlänge des Lasers von 266 nm (Minilite-System) bestrahlt und die Stabilität mittels UV/VIS-Spektroskopie überprüft. Abbildung 4-8 zeigt die Absorptionsspektren einer $1 \cdot 10^{-3}$ M Uranyl(VI)-Lösung in $2 \cdot 10^{-3}$ M Citronensäure bei pH 3 vor und nach der Laserbestrahlung.

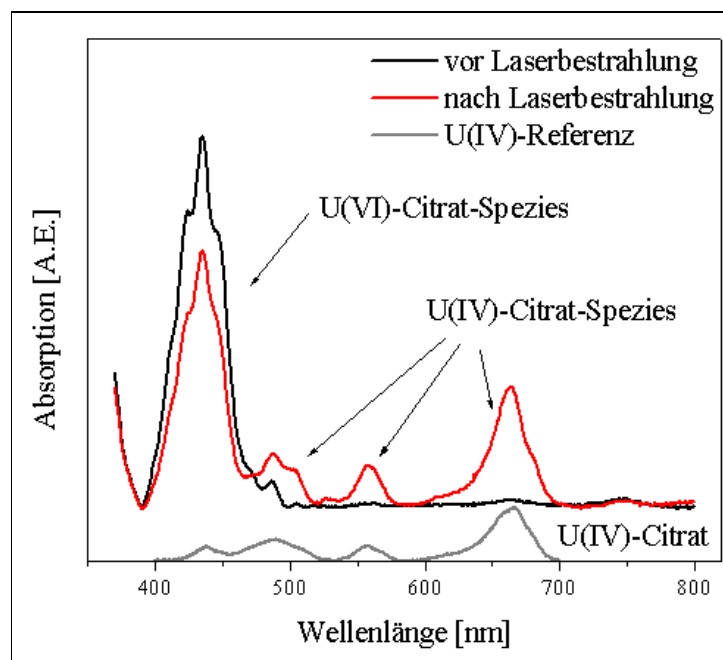


Abbildung 4-8: UV/VIS-Spektrum des Uranyl(VI)-Citrat-Systems vor und nach der Laserbestrahlung mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm [$c(\text{U})=1 \cdot 10^{-3}$ M, $c(\text{Cit})=2 \cdot 10^{-3}$ M, $I=0,5$ M, pH 3]

Im Gegensatz zu den Untersuchungen zur photochemischen Stabilität eines möglichen Uran(VI)-Zucker-Komplexes wird der gebildete Komplex nicht durch die Laserbestrahlung zerstört, sondern das Uran(VI) zu Uran(IV) reduziert. In diesem Beispiel wurden innerhalb einer zehnmütigen Bestrahlung der Probe 34 % des in Lösung enthaltenen Uran(VI) zu Uran(IV) umgewandelt. Aufgrund der reduzierenden Wirkung des Lasers wurde auf laserspektroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur gänzlich verzichtet und die Komplexbildung zwischen Uran(VI) und Citronensäure mit UV/VIS-Spektroskopie und mit zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen betrachtet.

4.2.1.2. Spektroskopische Untersuchung zur Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure

Die Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie und TRLFS bei tiefen Temperaturen untersucht. Beide Methoden haben keinen Einfluss auf die photochemische Stabilität der Lösungen. Die fluoreszenzspektroskopische Betrachtung der Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure erfolgte zum ersten Mal in dieser Arbeit bei tiefen Temperaturen (153 K). Ziel war es dabei, die Alternative der Tieftemperaturmessung zur Gewinnung thermodynamischer Daten am Beispiel eines sehr gut beschriebenen Systems zu untersuchen und zu validieren. Im Gegensatz zu den bisherigen absorptionsspektroskopischen Untersuchungen zur Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure fokussierte ich meine Studien auf den pH-Wertbereich größer 4. Zunächst wurde die Komplexierung bei einem festen Metall:Ligand-Verhältnis in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Anschließend wurde für die Komplexierung bei den pH-Werten von 5 bis 8 bei einer festen Metallkonzentration die Ligand-Konzentration schrittweise erhöht. Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten erfolgte mit SPECFIT (Kapitel 2.4).

a) Konstante Konzentrationen:

Für diese Untersuchungen wurden Lösungen mit einem festen Konzentrationsverhältnis zwischen Uranyl(VI) und Citronensäure von 1:20 mittels UV/VIS-Spektroskopie schrittweise in dem pH-Wertbereich von 0 bis 11 untersucht. Eine Zusammenfassung ausgewählter Spektren ist in der Abbildung 4-9 dargestellt.

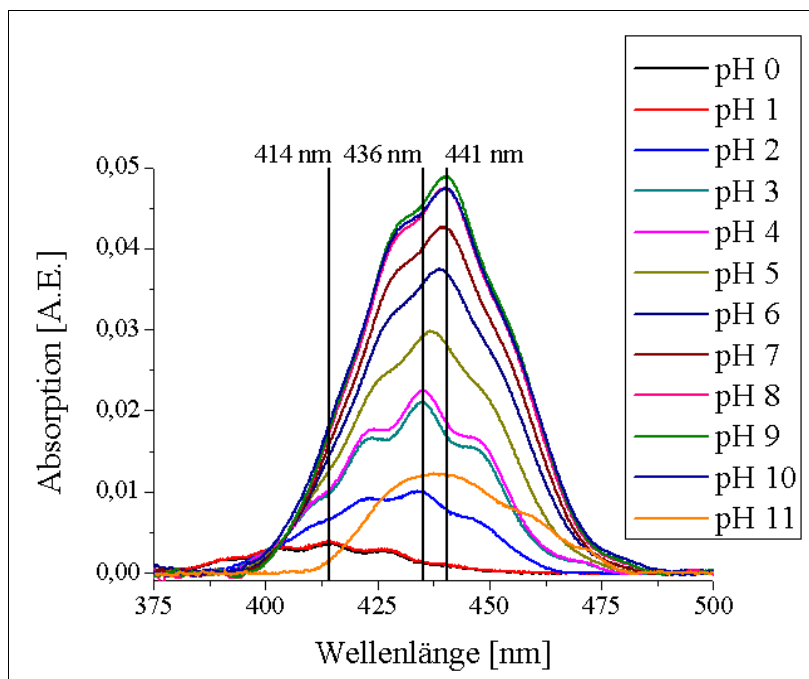


Abbildung 4-9: pH-Abhängigkeit der UV/VIS-Spektren des Uranyl(VI)-Ions bei der Komplexbildung durch Citronensäure [$c(\text{U})=5 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\text{Cit}) = 1 \cdot 10^{-2}$ M, $I=1,0$ M]

Im sauren pH-Wertbereich setzt eine Komplexbildung des freien Uranyl(VI) durch Citrat-Ionen zwischen den pH-Werten 1 und 2 ein. Bei pH 0 und pH 1 wurde das Bandenmaximum bei 414 nm detektiert, welches dem ungebundenen Uran(VI) zugeordnet werden kann [79]. Mit Erhöhung des pH-Wertes verschiebt sich das Spektrum zu höheren Wellenlängen und erreicht bei pH 4 ein Maximum von 436 nm. Dieses spiegelt wiederum die Bildung des 2:2-Komplexes wieder, welcher in dem leicht sauren pH-Wertbereich die Speziation zu dominieren scheint. Mit dem Übergang aus dem neutralen in den leicht basischen Bereich verschiebt sich das Uran-Spektrum weiter zu einem Maximum von 441 nm. Diese Verschiebung um 5 nm kann der Bildung einer neuen Spezies zugeordnet werden. Das Spektrum unterscheidet sich deutlich von dem für das freie Uran(VI)-Ion (pH 0) und dem für den 2:2-Komplex (pH 4) aufgenommenen. Im stark alkalischen Bereich ($\text{pH} > 10$) bildet sich eine weitere Spezies aus. Das Spektrum zeigt eine geringere Absorption als die übrigen Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe. Beide neu gebildeten Spezies besitzen eine weniger charakteristische Form als die Spektren der Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe. Die Verwendung von CO_2 -freiem Wasser bei dieser Versuchsreihe und die hohe Konzentration an OH^- -Ionen könnten somit zur Ausbildung eines gemischten Uranyl(VI)-Citrat-Hydroxo-Komplexes führen, welcher schon durch Suzuki et al. (2006) [45] als $[(\text{UO})_2(\text{OH})_{10}(\text{Cit})_6]^{16-}$ -Komplex postuliert wurde.

b) Konstanter pH-Wert 5 bis 8:

Die Untersuchungen zur Komplexierung zwischen Uran(VI) und Citronensäure erfolgten bei den pH-Werten von 5 bis 8, da die Uranyl(VI)-Citrat-Speziation im sauren pH-Milieu schon vielfach in der Literatur beschrieben ist (Kapitel 2.2) und die neu detektierten Uran(VI)-Citrat-Spezies sich erst ab einem pH-Wert von größer 4 bilden. Für die spektroskopische Betrachtung wurden Uran(VI)-Absorptionsspektren bei den pH-Werten von 5 bis 8 und fester Urankonzentration in Abhängigkeit von der in Lösung enthaltenen Citronensäure-Konzentration aufgenommen.

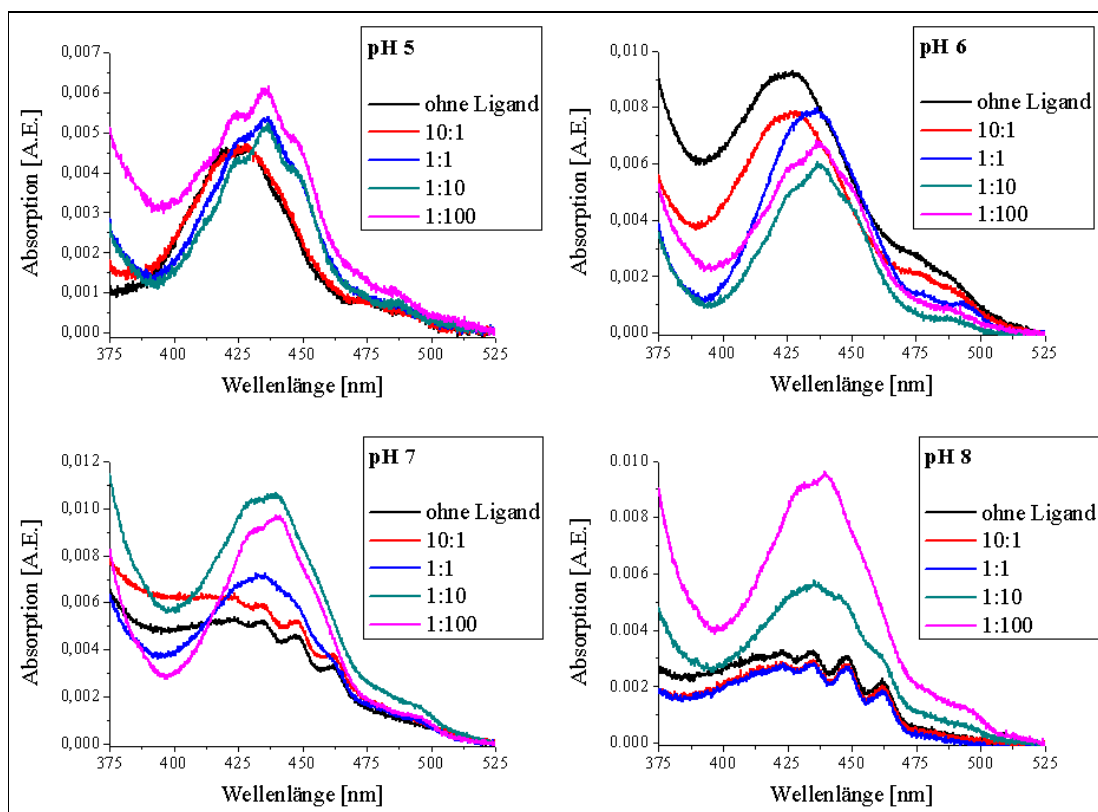


Abbildung 4-10: UV/VIS-Spektren des Uranyl(VI)-Citrat-Systems bei den pH-Werten 5 bis 8 [$c(\text{U})=1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$: $c(\text{Cit}), \text{NaHCO}_3$ (pH 7 und 8)= $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $I=0,5 \text{ M}$]

Die aufgenommenen Spektren sind in der Abbildung 4-10 zusammengefasst. Bei allen vier pH-Werten ist deutlich eine Veränderung des Uranyl(VI)-Spektrums mit steigender Citronensäure-Konzentration zu erkennen. Während die Komplexierung in Abwesenheit von Citronensäure bei pH 5 und 6 von Uranyl(VI)-Hydroxo-Komplexen dominiert wird, weisen die Ausgangsspektren bei den pH-Werten 7 und 8 eine deutliche Uranyl(VI)-Komplexierung durch Carbonat auf. Dennoch erfolgt durch Zugabe von Citronensäure eine Komplexierung.

Die Bandenmaxima der Absorptionsspektren des Uranyl(VI)-Ions bei höchster Citronensäurebeladung (Abbildung 4-11) unterscheiden sich deutlich von den Maxima der Uranyl(VI)-Hydroxo-Komplexe (421,8 nm für den $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ -Komplex und 429,0 nm für den $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ -Komplex [127]) und der Uranyl(VI)-Carbonat-Komplexe (400,0 nm für den UO_2CO_3^0 -Komplex und 448,2 nm für den $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex [128]). Von den bestimmten Maxima können nur die 436 nm bei pH 5 einem Uranyl(VI)-Citrat-Komplex in Form eines 2:2-Komplexes zugeordnet werden [129]. Das ermittelte Maximum bei 441 nm bei höheren pH-Werten stimmt weder mit dem bekannten Maximum für den 1:1-Komplex von 430 nm noch mit dem Maximum von 450 nm für 2:3-Komplex überein [130]. Diese Erkenntnisse weisen ebenfalls auf die Existenz eines neuen Uranyl(VI)-Citrat-Komplexes hin, welcher bereits mittels anderer spektroskopischer Methoden (Raman-Spektroskopie, ATR FT-IR Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie) postuliert wurde (Kapitel 2.2).

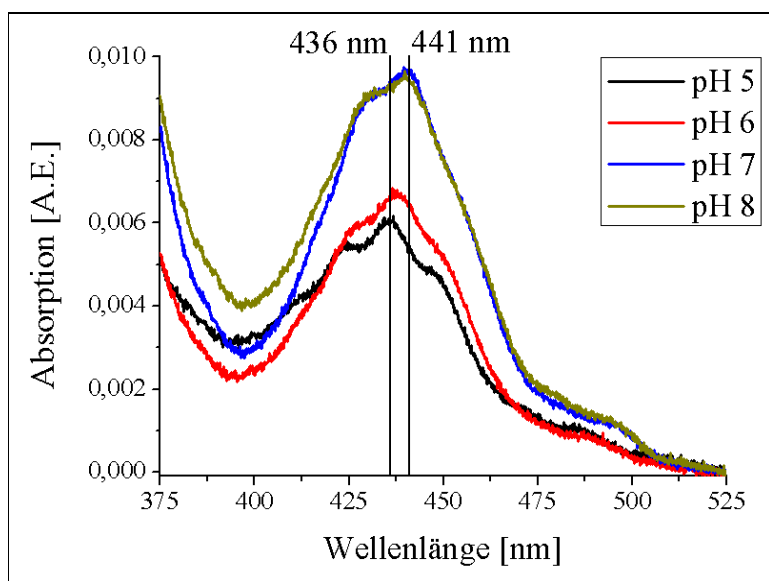


Abbildung 4-11: Absorptionsspektren der gebildeten Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe bei den pH-Werten 5 bis 8 [$c(\text{U})=1 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\text{Cit})=1 \cdot 10^{-2}$ M, $I=0,5$ M]

Durch die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen können Komplexe, welche bei Raumtemperatur durch Quencheffekt nicht fluoreszieren, untersucht und die Komplexbildungskonstante bestimmt werden. Zur Untersetzung dieser neuen Bestimmungsmethode wurden die bekannten Komplexbildungskonstanten für den 1:1-Komplex und den 2:2-Komplex zwischen Uranyl(VI)-Ion und Citronensäure mittels TRLFS-Messungen bei tiefen Temperaturen bestimmt. Die spektroskopischen Untersuchungen sind im folgenden Kapitel zusammengefasst.

c) Cryo-TRLFS:

Frühere fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen zur Uranyl(VI)-Citrat-Komplexierung zeigten eine Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Citrat-Konzentration der Lösung [50, 131]. Zudem ist bekannt, dass das sechswertige Uran durch die Bestrahlung mit einem Laser zu vierwertigem Uran in Anwesenheit von Citronensäure reduziert wird (siehe Kapitel 4.2.1.1). Somit ist eine Bestimmung der Komplexbildungskonstante mittels zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie bei Raumtemperaturmessung schwierig, da durch die Einwirkung des Lasers auf die Probe ständig die Uran(VI)-Konzentration in Lösung sinkt. Um dennoch fluoreszenzspektroskopische Methoden einzusetzen, müsste eine ständige Kontrolle der Uran(VI)-Konzentration erfolgen, um eine Reduktion auszuschließen oder es wird die Tieftemperaturtechnik angewendet. Zur Validierung dieser wurde die bekannte Komplexbildung zwischen Uranyl(VI) und Citronensäure bei pH 3,5 betrachtet. Dafür wurden Messungen bei 153 K (-120°C) von $5 \cdot 10^{-5}$ M Uranyl(VI) Lösung mit steigender Citronensäure-Konzentration (0 bis $2,5 \cdot 10^{-3}$ M) unter Verwendung des Kryostaten RDK 10-320 und des Inlite-Systems durchgeführt. Im Gegensatz zu den Messungen bei Raumtemperatur nimmt die Fluoreszenz des freien Uranyl(VI)-Ion durch die Komplexbildung bei Verwendung der Tieftemperaturtechnik nicht ab. Die gebildeten Komplexe besitzen so wie das freie Uranyl(VI)-Ion die Eigenschaft zu fluoreszieren. Mit zunehmender Citronensäure-Konzentration verschiebt sich das Spektrum von den Hauptbanden bei 487,2 nm, 509,0 nm und 533,1 nm für das ungebundene Uran zu 502,5 nm, 524,3 nm und 548,0 nm für das Spektrum mit der höchsten Citronensäure-Konzentration. Die aufgenommenen Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 4-12 zusammengefasst.

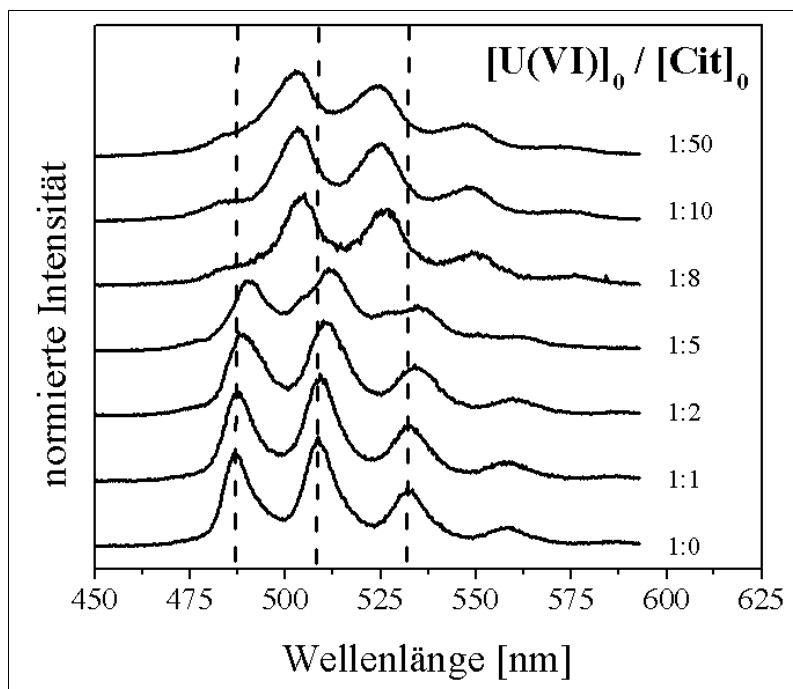


Abbildung 4-12: U(VI)-Fluoreszenzspektren mittels Tieftemperaturtechnik in Abhängigkeit der Citronensäure-Konzentration bei pH 3,5 [$c(\text{U})=5 \cdot 10^{-5}$ M, $I=0,1$ M]

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität gegenüber der Zeit folgt bei Abwesenheit von Citronensäure einem monoexponentiellen Verlauf. Durch Erhöhung der Citronensäure-Konzentration konnten die Lebensdauerkurven bis zu einer Konzentration von 10^{-4} M Citronensäure mit einem biexponentiellen und ab 10^{-4} M Citronensäure mit einem triexponentiellen Zerfall beschrieben werden. Die Mittelwerte der Lebensdauern wurden bei $\tau_1 = 286 \pm 29$ μs , $\tau_2 = 79 \pm 15$ μs und $\tau_3 = 10 \pm 3$ μs berechnet. Die Lebensdauer τ_1 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit bestimmten Lebensdauer von 258 ± 51 μs für das freie Uranyl(VI)-Ion (Kapitel 4.1.2). Die Lebensdauern τ_2 und τ_3 weisen auf die Bildung zweier Komplexspezies hin.

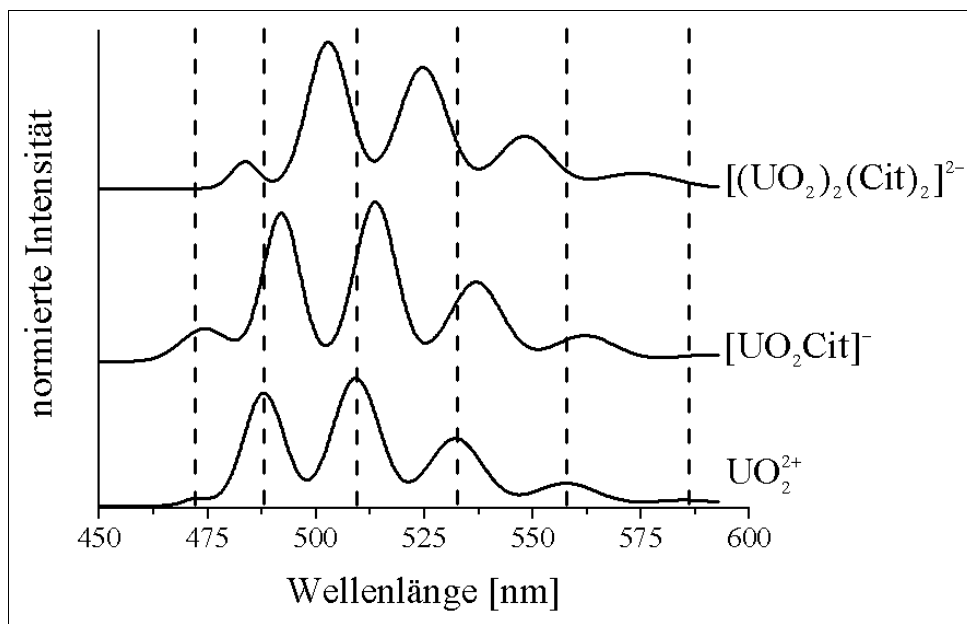


Abbildung 4-13: Mittels SPECFIT ermittelte Einzelkomponentenspektren im Uranyl(VI)-Citrat-System

Mittels SPECFIT-Analyse konnten die Komplexbildungskonstanten für die Bildung eines 1:1-Komplexes und eines 2:2-Komplexes und deren Einzelspektren bestimmt werden. Die Verschiebung der Fluoreszenzmaxima der Uranyl(VI)-Citrat-Spezies wird in den berechneten Einzelkomponentenspektren sehr gut deutlich (Abbildung 4-13). So verschieben sich die Bandenmaxima des 1:1-Komplexes um 2 – 6 nm und die Bandenmaxima des 2:2-Komplexes gegenüber dem freien Uranyl(VI)-Ion um 9 – 12 nm zu höheren Wellenlängen. Die berechneten Komplexbildungskonstanten von $\log \beta_{101} = 7,24 \pm 0,16$ ($[\text{UO}_2\text{Cit}]^-$) und $\log \beta_{202} = 18,90 \pm 0,26$ ($[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$) für die gebildeten Komplexe stimmen fast exakt mit den Literaturwerten überein. Eine Zusammenfassung der experimentell erhaltenen Daten und den Vergleich mit den Literaturdaten liefert Tabelle 4-1. Die minimale Abweichung der bestimmten Komplexbildungskonstanten bei tiefen Temperaturen (-120°C) gegenüber den Werten der Raumtemperaturmessungen (25°C) lassen auf einen geringen Einfluss der Temperatur schließen. Den genauen Zusammenhang zwischen Temperatur und Komplexbildung liefert die Lösung der van't Hoffschen Gleichung [132].

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Gleichung 4-1

Dabei ist K_2 die Komplexbildungskonstante bei der Temperatur T_2 , K_1 die Konstante bei T_1 , ΔH° die Standardreaktionsenthalpie bei der Temperatur T und R die universelle Gaskonstante. Für die Ermittlung des exakten Einflusses der Temperatur auf das Komplexeleichgewicht bei tiefen Temperaturen sind weitere Arbeiten bei verschiedenen Minustemperaturen nötig. Dennoch zeigt dieses Ergebnis deutlich die neuen Möglichkeiten zur Bestimmung der Uranspeziation und Bestimmung von Komplexbildungskonstanten durch den Einsatz der Tieftemperaturtechnik. Die in Lösung vorliegenden Spezies zeigen unter Tieftemperaturbedingungen eine deutliche Fluoreszenz gegenüber den Messungen bei Raumtemperatur, bei denen dynamische Quenchprozesse dominieren. Somit ist anhand der spektralen Daten eine exakte Bestimmung der Spezies, vor allem in komplexen Medien, in denen bei Raumtemperatur neben den dynamischen auch statische Quenchprozesse auftreten können, bei tiefen Temperaturen möglich.

Tabelle 4-1: Experimentell bestimmte Komplexbildungskonstanten, Hauptemissionsbanden und Fluoreszenzlebensdauern der einzelnen Uranyl(VI)-Spezies im Uranyl(VI)-Citrat-System im Vergleich zu Literaturwerten

| Spezies | $\log \beta$ (I = 0,1 M) | Hauptemissionsbanden bei 153 K [nm] | τ [μ s] | Literatur |
|---|-----------------------------|--|----------------------|-----------------|
| UO_2^{2+} | - | 488,0 ; 509,4 ; 532,4 ; 558,0 ; 586,0 | 258 ± 51 | diese Arbeit |
| $[\text{UO}_2\text{Cit}]^-$ | 7,40 | | - | [133] |
| $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$ | 18,87 | | - | [133] |
| UO_2^{2+} | - | 472,8 ; 487,9 ; 509,1 ; 532,1 ; 557,6 ; 585,1 | 286 ± 29 | diese Arbeit |
| $\text{UO}_2^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons$ $[\text{UO}_2\text{Cit}]^-$ | $7,24 \pm 0,16$ | 475,3 ; 591,8 ; 513,5 ; 537,0 ; 561,9 | $79 \pm$ 15 | diese Arbeit |
| $2 \text{UO}_2^{2+} + 2 \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons$ $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$ | $18,90 \pm 0,26$ | 483,6 ; 502,7 ; 524,5 ; 548,1 ; 574,0 | $10 \pm$ 3 | diese Arbeit |

4.2.1.3. Bestimmung der Komplexbildungskonstanten

Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten zwischen Uran(VI) und Citronensäure wurden die Hydrolyse-Konstanten des Uranyl(VI)-Ions bei einer Ionenstärke von 0,5 M und die Protonierungskonstanten der Citronensäure bei den Ionenstärken von 0,5 M und 1 M (Tabelle 4-2) verwendet. Diese wurden mit den spektroskopischen Daten für die Bestimmung der Komplexbildungskonstante in das Computerprogramm SPECFIT eingelesen.

Tabelle 4-2: Hydrolyse-Konstanten bei 25°C und einer Ionenstärke von 0 M aus Literaturwerte des Uran(VI) [17, 134] auf die Ionenstärke 0,5 M mittels SIT umgerechnet und die Protonierungskonstanten der Citronensäure für die Ionenstärken von 0,5 M und 1 M [42]

| Spezies | $\log \beta$ (I = 0 M) | $\log \beta$ (I = 0,5 M) | Spezies | $\log \beta$ (I = 0,5 M) | $\log \beta$ (I = 1 M) |
|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| UO_2OH^+ | -5,25 | -5,23 | H_2Cit^- | 5,39 | 5,33 |
| $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ | -5,62 | -5,96 | HCit^{2-} | 9,52 | 9,40 |
| $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ | -15,55 | -16,56 | Cit^{3-} | 12,30 | 12,18 |
| $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ | - | 22,30 | | | |

Zuerst wurde die Versuchsreihe mit dem konstanten Uran:Citronensäure-Verhältnis bei einer Ionenstärke von 1 M ausgewertet. Im pH-Wertbereich von 0 bis 3 zeigte die Auswertung der Absorptionsspektren mittels SPECFIT die Existenz des freien Uranyl(VI)-Ions und der bekannten Uran(VI)-Citrat-Spezies $[\text{UO}_2(\text{HCit})(\text{aq.})]$ und $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$. Die erhaltenen Einzelkomponentenspektren und die berechneten Komplexbildungskonstanten für die zwei Citrat-Spezies wurden als feste Werte in die Betrachtung von pH 3 bis 9 eingesetzt. Wie schon die aufgenommenen UV/VIS-Spektren (Abbildung 4-9) zeigte auch die Auswertung in diesem pH-Wertbereich die Bildung neuer Komplexe. Die beste Anpassung gelang durch die Hypothese zur Bildung eines 2:3-Komplexes, welche bereits von Heitner et al. (1954) [130] bei höheren pH-Werten beschrieben wurde, und die eines 1:3-Komplexes zwischen Uranyl(VI) und Citronensäure, dessen Bildung in der Literatur noch nicht für die U(VI)-Komplexierung durch Citronensäure, allerdings durch Oxalsäure (die einfachste Dicarbonsäure) von mehreren Arbeitsgruppen [83, 135, 136] beschrieben wurde.

Die Komplexbildungskonstanten und die angefitteten Absorptionsbanden der bestimmten Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Experimentell bestimmte Komplexbildungskonstanten und Absorptionsbanden der Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe

| Spezies $x \text{UO}_2^{2+} + y \text{H}^+ + z \text{Cit}^{3-} \xrightleftharpoons{\beta_{xyz}} [(\text{UO}_2)_x \text{H}_y \text{Cit}_z]^{2x+y-3z}$ | $\log \beta$ (I = 1 M) | Absorptionsbanden [nm] |
|---|---------------------------|--|
| UO_2^{2+} | - | 391,6 ; 402,6 ; 414,2 ; 426,9 ; 439,5 |
| $\text{UO}_2^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons [\text{UO}_2\text{Cit}]^-$ | $5,97 \pm 1,00$ | 402,1 ; 414,8 ; 426,1 ; 437,4 ; 452,3 |
| $\text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+ + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons [\text{UO}_2(\text{HCit})(\text{aq.})]$ | $9,82 \pm 0,10$ | 397,3 ; 408,9 ; 419,8 ; 432,1 ; 444,9 |
| $2 \text{UO}_2^{2+} + 2 \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons [(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$ | $19,78 \pm 0,10$ | 399,3 ; 410,9 ; 422,7 ; 435,9 ; 446,8 |
| $2 \text{UO}_2^{2+} + 3 \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons [(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_3]^{5-}$ | $22,67 \pm 0,34$ | 400,1 ; 410,9 ; 424,5 ; 435,9 ; 447,4 |
| $\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons [\text{UO}_2(\text{Cit})_3]^{7-}$ | $12,35 \pm 0,22$ | 416,5 ; 429,1 ; 441,6 ; 453,3 ; 462,0 |

Die in der Literatur beschriebene Existenz des $[(\text{UO}_2)_3(\text{Cit})_3]^{3-}$, des $[(\text{UO}_2)_3(\text{Cit})_2]^0$ - und des $[(\text{UO}_2)_6(\text{OH})_{10}(\text{Cit})_6]^{16-}$ -Komplexes (Kapitel 2.2) konnten durch diese Arbeit nicht bestätigt werden. Die bestimmten Komplexbildungskonstanten für die bekannten Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe von $\log \beta_{101} = 5,97$ und von $\log \beta_{202} = 19,78$ weichen um 1 bzw. 2 Größenordnungen von den Literaturwerten von $\log \beta_{101} = 6,87 \pm 0,11$ und von $\log \beta_{202} = 17,70 \pm 0,04$ für 1 M Lösungen von Rajan und Martell (1965) [137] ab. Rajan und Martel verwenden in Ihrer Studie Kaliumnitrat als Inertsalz und potentiometrische Methoden zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten. Der Einsatz von höheren Uran(VI)-Konzentrationen bei der Bestimmung mit potentiometrischen Titrations und die Verwendung von Nitrat als Inertsalz könnten die aufgetretenen Unterschiede der Komplexbildungskonstanten nach sich ziehen. Generell erfolgte in dieser Arbeit zum ersten Mal die spektroskopische Bestimmung von Komplexbildungskonstanten zwischen Uran und Citronensäure im perchlorathaltigen Medium unter Verwendung des Inertsalzes Natriumperchlorat.

Bisherige Untersuchungen von Lenhart et al. (2000) [138] mittels Kationenaustauschreaktionen zeigen ebenfalls, dass die bestimmte Komplexbildungskonstante in perchlorhaltigem Medium geringer ist als die Konstanten mit den Inertsalzen Nitrat und Chlorid bei gleicher Ionenstärke.

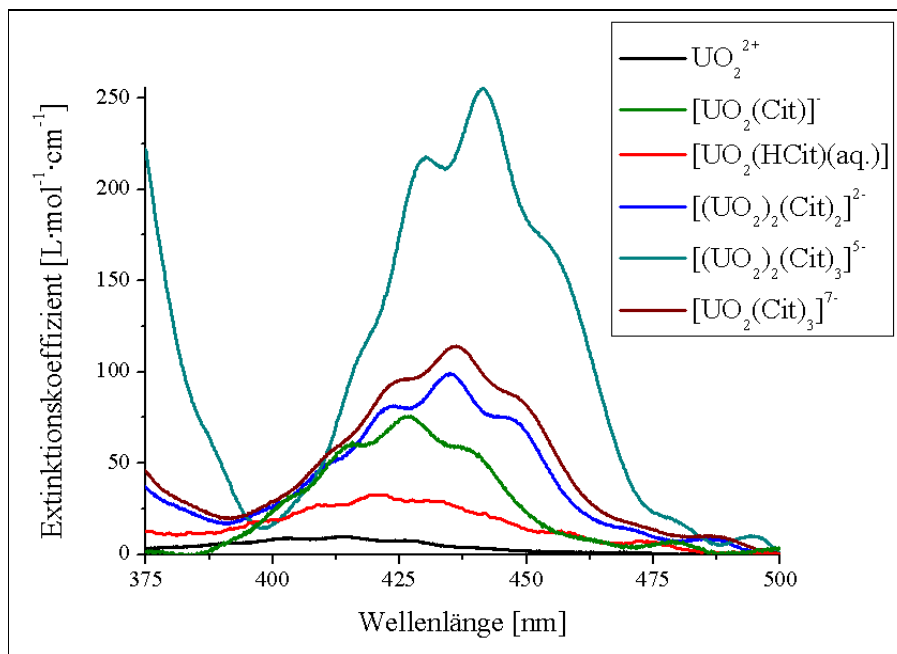


Abbildung 4-14: Mittels SPECFIT ermittelte Absorptionsspektren der Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe

Um die Komplexbildungskonstanten von $\log \beta_{111} = 9,82$ für den 1:1:1-Komplexes mit den Literaturwerten vergleichen zu können, muss der Komplexbildung die gleiche Bildungsreaktion zu Grunde liegen. Im Unterschied zu dieser Arbeit berechneten Ohyoshi et al. (1975) [139] und Vanura et al. (1980) [129] die Komplexbildungskonstante anhand der Reaktion zwischen freien UO_2^{2+} und HCit^{2-} und nicht aus der Reaktion der Einzelionen. Durch die Überführung in eine einheitliche Form können die Konstanten verglichen werden (Gleichung 4-2).

| Spezies | $\log \beta$ (I = 1 M) |
|---|---------------------------|
| $\text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+ + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons [\text{UO}_2(\text{HCit})(\text{aq.})]$ | 9,82 |
| $\text{HCit}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cit}^{3-}$ | -5,33 |
| $\text{UO}_2^{2+} + \text{HCit}^{2-} \rightleftharpoons [\text{UO}_2(\text{HCit})(\text{aq.})]$ | 4,49 |

Gleichung 4-2

Der berechnete Wert von $\log \beta_{111} = 4,49$ zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem Wert von $\log \beta_{111} = 4,23$ in Ohyoshi et al. (1975) [139] und den Werten von $\log \beta_{111} = 3,82 - 4,56$ angegeben in der Arbeit von Vanura et al. (1980) [129] auf. Im Großteil der bisherigen Studien zur Modellkomplexierung von Uran mit organischen Liganden wird von der vollständigen Deprotonierung des Liganden ausgegangen. Dies ist allerdings abhängig von den jeweiligen pKs-Werten des Liganden, nicht über den gesamten pH-Wertbereich, der Fall. Dieser Fakt muss in der Betrachtung zur Komplexbildung mit einbezogen werden. Die Komplexbildungskonstanten für die neu gebildeten Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe von $\log \beta_{203} = 22,67$ für die $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_3]^{5-}$ - und von $\log \beta_{103} = 12,35$ für die $[\text{UO}_2(\text{Cit})_3]^{7-}$ -Spezies wurden in dieser Arbeit erstmalig bestimmt. Zur Überprüfung der Beobachtungen wurde anhand der experimentell bestimmten Komplexbildungskonstanten und der im Speziationsprogramm Medusa [18] enthaltenen Hydrolyse-Konstanten des Uranyl(VI)-Ions ein Speziationsdiagramm für das Uranyl(VI)-Citrat-System erstellt (Abbildung 4-15).

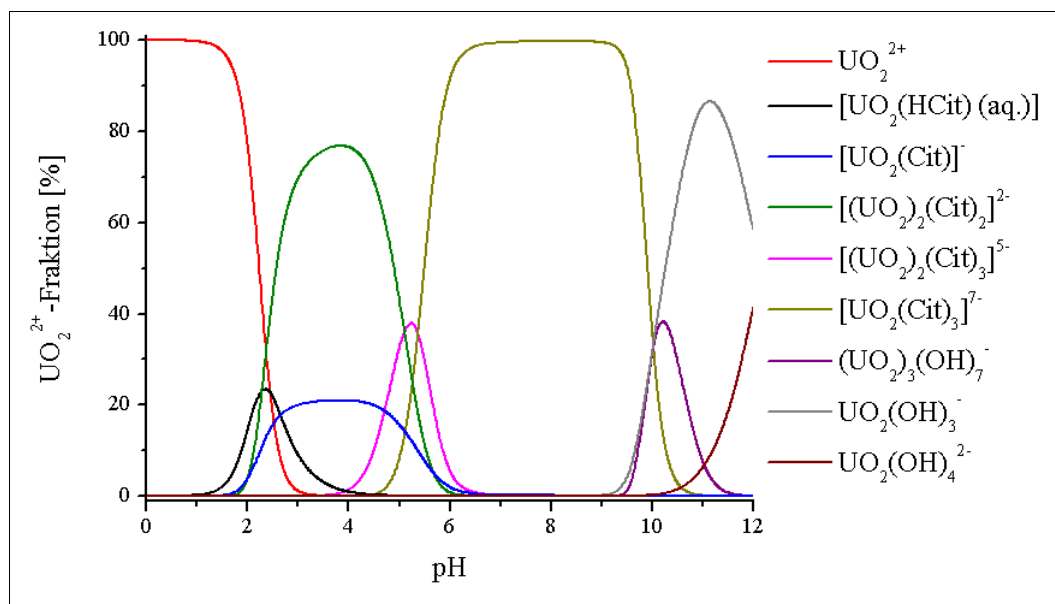


Abbildung 4-15: Experimentell bestimmte Uranyl(VI)-Citrat-Speziation [$c(\text{U})=1 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\text{Cit})=1 \cdot 10^{-1}$ M, $I=0,5$ M]

Bis zu einem pH-Wert von 4 ist die ermittelte Speziesverteilung mit der bekannten Verteilung (Abbildung 2-7) identisch. Ab pH 4 steigt zunehmend der Anteil an dem 2:0:3-Komplex und dem 1:0:3-Komplex, welcher als einzige Spezies in dem pH-Wertbereich von 6 bis 10 die Uranspeziation dominiert. Oberhalb von pH 10 bilden sich Uranyl(VI)-Hydroxo-Spezies, welche ab einem pH-Wert von 11 als einzige Spezies in Lösung existieren.

Die durch die Auswertung erhaltenen Einzelkomponentenspektren der einzelnen Spezies wurden in die Versuchsreihen von pH 5 bis 8 eingesetzt um die Komplexbildungskonstanten bei einer Ionenstärke von 0,5 M zu bestimmen.

Ab einen pH-Wert von 5 wird die Uran(VI)-Speziation nicht vom freien Uranyl(VI)-Ion sondern von Hydrolyse-Spezies des Uranyl(VI)-Ions dominiert. Anhand der bekannten Hydrolyse-Konstanten und den konstanten Spektren des 2:0:3- und 1:0:3-Komplexes konnten die Hauptbandenlage des Hydroxo-Komplexes und die Komplexbildungskonstanten für die zwei Uranyl(VI)-Citrat-Komplexe bestimmt werden. Die bestimmte Hauptbande bei 428,8 nm stimmt sehr gut mit der von Meinrath (1997) [127] angegeben Position für die $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ -Hydrolyse-Spezies von 429,0 nm überein. Für die weiteren Betrachtungen bei pH 6 wurde der Uranyl(VI)-Hydroxo-Komplex ebenfalls als konstante Größe in die Analyse mittels SPECFIT einbezogen. Bei pH 6 konnte die beste Anfittung an die Messwerte mit der Bildung des 1:0:3- und des 2:0:2-Komplexes bei niedrigeren Citrat-Konzentrationen erzielt werden. Die Komplexbildungskonstante für den dominierenden $[\text{UO}_2(\text{Cit})_3]^{7-}$ -Komplex bei den pH-Werten 7 und 8 konnte auch in Anwesenheit der Uranyl(VI)-Carbonat-Spezies bestimmt werden. Die berechnete Komplexbildungskonstante des $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2]^{2-}$ -Komplexes von $\log \beta_{202} = 18,07 \pm 0,81$ stimmt hervorragend mit den Literaturwerten von Rajan und Martell (1965) überein [137]. Mit $\log \beta_{103} = 10,01 \pm 0,54$ für den $[\text{UO}_2(\text{Cit})_3]^{7-}$ -Komplex und $\log \beta_{203} = 20,60 \pm 0,21$ für den $[(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_3]^{5-}$ -Komplex liegen die Konstanten bei einer Ionenstärke von 0,5 M um 2 bzw. 3 Einheiten niedriger als die bei einer Ionenstärke von 1 M bestimmten Werte.

Die Betrachtungen zur Uran(VI)-Komplexierung mit Citronensäure zeigen deutlich, dass die Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten des Uran(VI) über den sauren pH-Wertbereich hinausgehen sollten. Die in dieser Arbeit erstmalig bestimmten Komplexe im pH-Wertbereich oberhalb von 4 werden sich auch in anderen Systemen mit anderen Metall:Ligand-Verhältnissen wieder finden lassen. Dies ist für eine Risikoabschätzung für den Urantransport in Bio- und Geosphäre anhand bekannter thermodynamischer Daten von entscheidender Bedeutung, da für die Berechnung auf die bekannten Konstanten (bestimmt im sauren pH-Milieu) zurückgegriffen wird und diese für die Berechnung der Uranspeziation über den gesamten pH-Wertbereich extrapolieren werden.

4.2.2. Uran(IV)-Komplexierung mit Citronensäure

4.2.2.1. Spektroskopische Untersuchung zur Uran(IV)-Komplexierung durch Citronensäure

Für die Betrachtungen zur Komplexierung von Uran(IV) mit Citronensäure wurde die Bildung der Komplexe schrittweise im pH-Wertbereich von 0 bis 12 untersucht. Mit der UV/VIS-Spektroskopie wurden die hergestellten Proben vermessen. Für die optimale Analyse der Probe musste die Lösung für den gesamten Untersuchungszeitraum abgedunkelt werden, um eine einsetzende Oxidation zu Uran(VI) zu unterdrücken. Eine Zusammenfassung ausgewählter Spektren der pH-Reihe ist in der Abbildung 4-16 dargestellt.

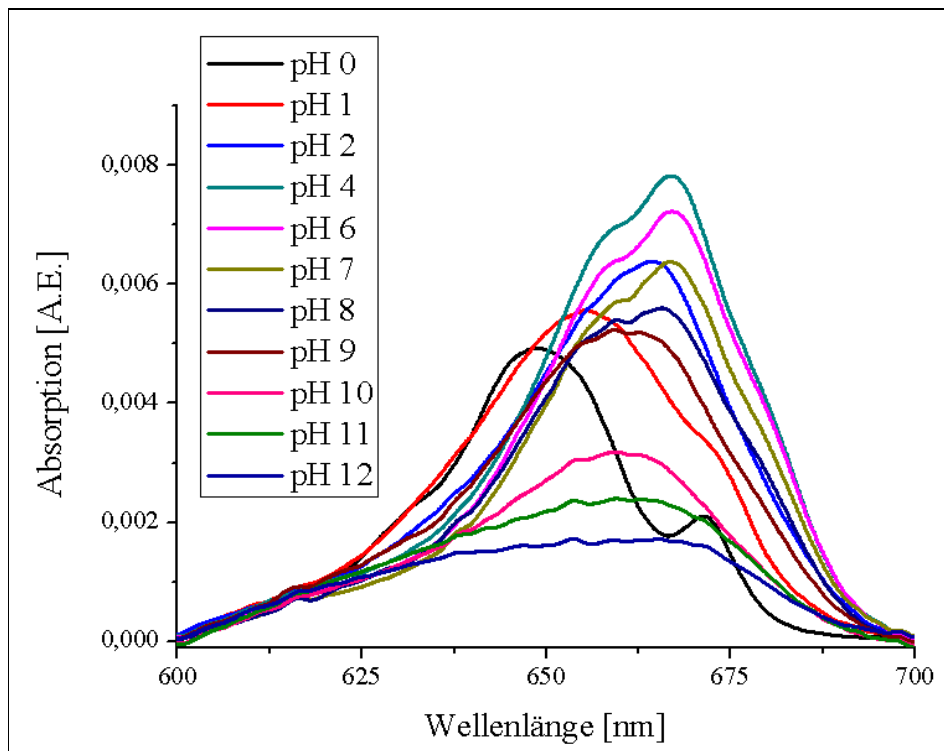


Abbildung 4-16: pH-Abhängigkeit der UV/VIS-Spektren von Uran(IV) bei der Komplexbildung durch Citronensäure [$c(\text{U})=1 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\text{Cit})=1 \cdot 10^{-2}$ M, $I=1,0$ M]

Die Spektren verändern sich sehr stark über den gesamten pH-Wertbereich. Liegt bei pH 0 noch das freie U^{4+} -Ion vor, so setzt schon bei $\text{pH} > 0 < 1$ eine starke Komplexbildung durch Citronensäure ein und das Maximum verschiebt sich deutlich von 649 nm zu 654 nm.

Im leicht sauren bis neutralen Bereich dominiert eine Spezies mit einem Bandenmaximum bei 668 nm. Mit weiterer Erhöhung des pH-Wertes verschiebt sich das Bandenmaximum erst zu 661 nm (pH 9) und danach zu 669 nm (pH 12). Innerhalb des pH-Wertbereiches von 0 bis 12 wurden somit neben dem freien U^{4+} -Ion noch vier weitere Uran(IV)-Spezies nachgewiesen. Die Verschiebung durch Hydrolyse des Uran(IV) kann dabei ausgeschlossen werden. Zum einen sinken die Löslichkeiten für die Uran(IV)-Hydrolyse-Produkte bis pH 4 auf 10^{-8} M [140] für die UOH^{3+} -Spezies und die $U(OH)_4$ -Spezies auf Konzentrationen die unter der Nachweisgrenze für Uran(IV) (10^{-4} M - Kapitel 3.1.1) mittels UV/VIS-Spektroskopie liegen. Zum anderen zeigen analoge Untersuchungen zur Hydrolyse von Plutonium(IV) in sauren Lösungen [141] keine Veränderung im Absorptionsspektrum durch die einsetzende Hydrolyse. Somit wird die auftretende Bandenverschiebung des Uran(IV) durch die Komplexierung mit Citronensäure hervorgerufen. Durch die Komplexierung wird das Uran(IV) stabilisiert, fällt dadurch nicht aus und kann als gelöste Uran(IV)-Citrat-Spezies gemessen werden. Im folgenden Kapitel wird auf die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten und der Einzelkomponentenspektren bei der Komplexierung zwischen Uran(IV) und Citronensäure näher eingegangen.

4.2.2.2. Bestimmung der Komplexbildungskonstanten zwischen Uran(IV) und Citronensäure

Die Auswertung der Komplexierung über den pH-Wertbereich von 0 bis 12 erfolgte schrittweise, wobei zuerst die bekannte Uran(IV)-Speziation im sauren pH-Wertbereich kleiner 4 betrachtet wurde. Dafür wurden die aufgenommen Spektren im pH-Wertbereich von 0 bis 4,5 und die Protonierungskonstanten der Citronensäure von 5,33, 9,40 und 12,18 bei einer Ionenstärke von 1 M in SPECFIT eingelesen und mit der Bildung des 1:2:1-Komplexes und des 1:2:2-Komplexes zwischen Uran(IV) und in diesem pH-Wertbereich teilweise protonierter Citronensäure angefüttet. Die bestimmten Komplexbildungskonstanten betragen $\log \beta_{121} = 13,55 \pm 0,19$ für den $[U(H_2Cit)]^{3+}$ -Komplex und $\log \beta_{122} = 23,05 \pm 0,22$ für den $[U(HCit)_2]^0$ -Komplex. In einem zweiten Schritt wurden diese Komplexbildungskonstanten mit den dazugehörigen Einzelspektren zusätzlich in die Auswertung des pH-Wertbereiches von 4,5 bis 10 als feste Werte eingesetzt. Durch Einsetzen der vollständigen Protonierung der Citronensäure in diesen pH-Wertbereich wird das Uran durch zwei Citrat-Ionen gebunden.

Die berechnete Komplexbildungskonstante des $[\text{U}(\text{Cit})_2]^{2-}$ -Komplexe beträgt $\log \beta_{102} = 10,68 \pm 0,19$. Neben dieser Spezies konnte noch eine zweite Spezies identifiziert werden. Ähnlich zur Plutonium(IV)-Komplexierung durch Citronensäure bildet sich ein gemischter $[\text{U}(\text{OH})_2\text{Cit}]^-$ -Komplex, dessen Konstante einen Wert von $\log \beta_{1-21} = -9,74 \pm 0,23$ hat. Abschließend wurden die Komplexbildungskonstanten aller bestimmten Spezies ein weiteres Mal in SPECFIT eingelesen und alle Spektren im pH-Wertbereich von 0 bis 12 für die Auswertung verwendet. Neben den Einzelspektren für die Spezies ging die Bildung einer fünften Spezies oberhalb von pH 10 aus der Analyse der Daten hervor. Für diesen gemischten $[\text{U}(\text{OH})_3\text{Cit}]^{2-}$ -Komplex wurde eine Komplexbildungskonstante von $\log \beta_{1-21} = -20,36 \pm 0,22$ berechnet. Anhand der bestimmten Komplexbildungskonstanten wurde ein Speziationsdiagramm in Abwesenheit der U^{4+} -Hydrolyse-Spezies berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-17 zusammengefasst.

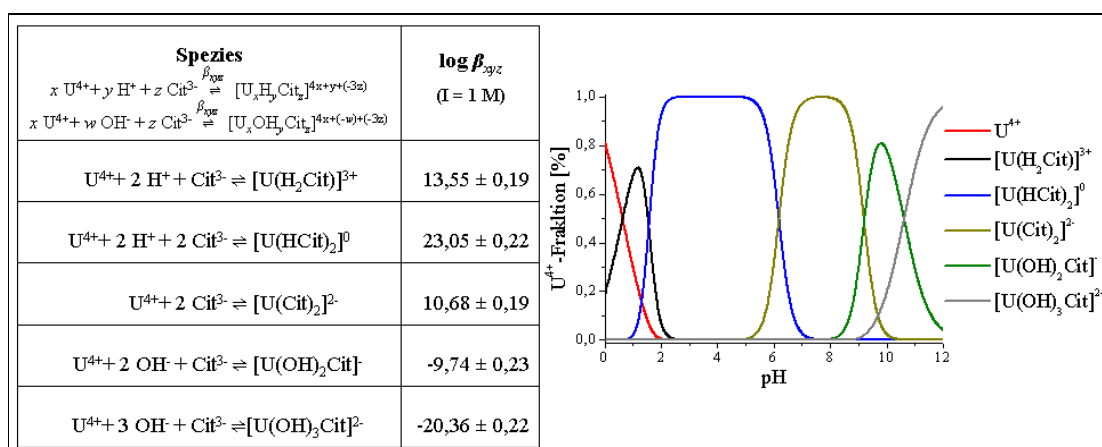


Abbildung 4-17: Uran(IV)-Citrat-Komplexbildungskonstanten und Speziationsdiagramm $[\text{c}(\text{U})=1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{c}(\text{Cit})=1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $I=1,0 \text{ M}$]

Der Ladungsnullpunkt des Uran(IV)-Citrat-Systems befindet sich bei pH 6, was mit dem für Uran(IV) angegebenen Wert von pH 5 bis 5,5 übereinstimmt [142]. Bis zu einem pH-Wert von 6 dominieren die positiven und neutralen Komplexe die Speziation. Ab diesem pH-Wert dominieren die negativ geladenen Komplexe. Im Gegensatz zu der Annahme von vier gebildeten Uran(IV)-Citrat-Komplexen aus den spektroskopischen Betrachtungen (Kapitel 4.2.1.2) gehen aus der genaueren Analyse der Daten fünf gebildete Komplexe hervor. Die Einzelkomponentenspektren in Abbildung 4-18 geben dafür eine Erklärung.

Das Absorptionsspektrum des $[\text{U}(\text{HCit})_2]^0$ -Komplexes und das Spektrum des $[\text{U}(\text{Cit})_2]^{2-}$ -Komplexes sind identisch hinsichtlich der Bandenform und des Bandenmaximums. Einzig der Extinktionskoeffizient der beiden Spezies ist unterschiedlich. Dies macht eine Erkennung und Trennung verschiedener Spezies anhand von Absorptionsspektren schwierig.

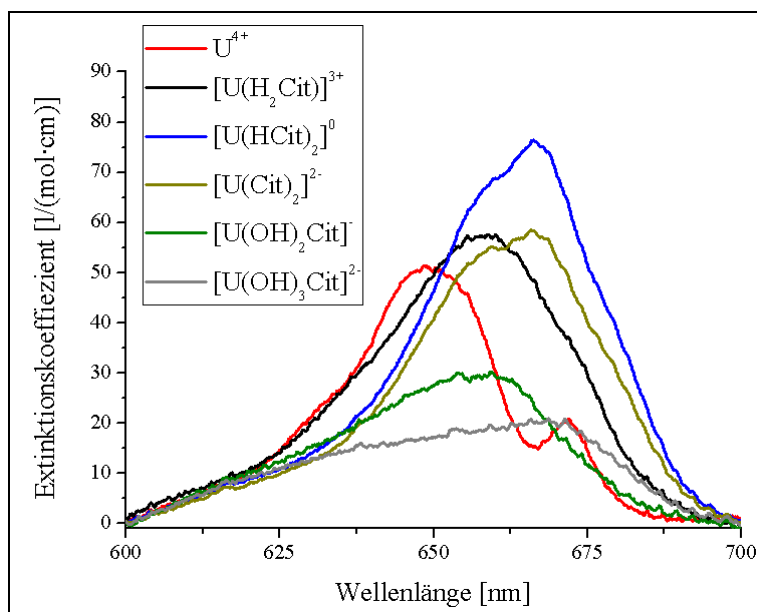


Abbildung 4-18: Uran(IV)-Citrat-Einzelkomponentenspektren

In den Ausführungen zur Uran(IV)-Komplexierung durch Citronensäure wurde besonders deutlich, dass hingegen der weitläufigen Meinung in der Literatur auch gelöste Uran(IV)-Spezies bei pH-Werten größer 3 in einer nicht zu vernachlässigen Konzentration existieren können. Besonders die Komplexierung des Uran(IV) durch organische Liganden scheint dabei von großer Bedeutung für die Stabilität von gelösten Uran(IV)-Spezies zu sein. Die Kapitel zur Uran-Komplexierung durch Citronensäure zeigen, dass selbst bei der einfachen Modellkomplexierung zwischen Metall und Ligand noch viele Herausforderungen warten. Hinzu kommt, dass die Natur kein einfaches Modell, sondern ein offenes System ist, in dem sich pH-Wert, Lichteinstrahlung, Temperatur und Sauerstoffgehalt ständig ändern. Deswegen soll in dieser Arbeit der Einfluss der Citronensäure auf den Oxidationszustand des Uran(VI) in Abhängigkeit der Parameter Licht, pH-Wert und Sauerstoffgehalt untersucht werden. Die Ergebnisse sind in dem folgenden Kapitel zusammengefasst.

4.2.3. Uran(VI)-Reduktion durch Citronensäure

Die Veränderung der Oxidationsstufe des Urans in Anwesenheit der Citronensäure wurde bei Einwirkung von Licht sowohl unter O_2 - als auch unter N_2 -Atmosphäre in Abhängigkeit vom pH-Wert festgestellt. In Abwesenheit von Citronensäure und unter Lichtausschluss konnte keine Veränderung der Oxidationsstufe nachgewiesen werden.

Der Vergleich der pH-Abhängigkeit zwischen der Reduktion unter O_2 - und unter N_2 -Atmosphäre ist in Abbildung 4-19 dargestellt.

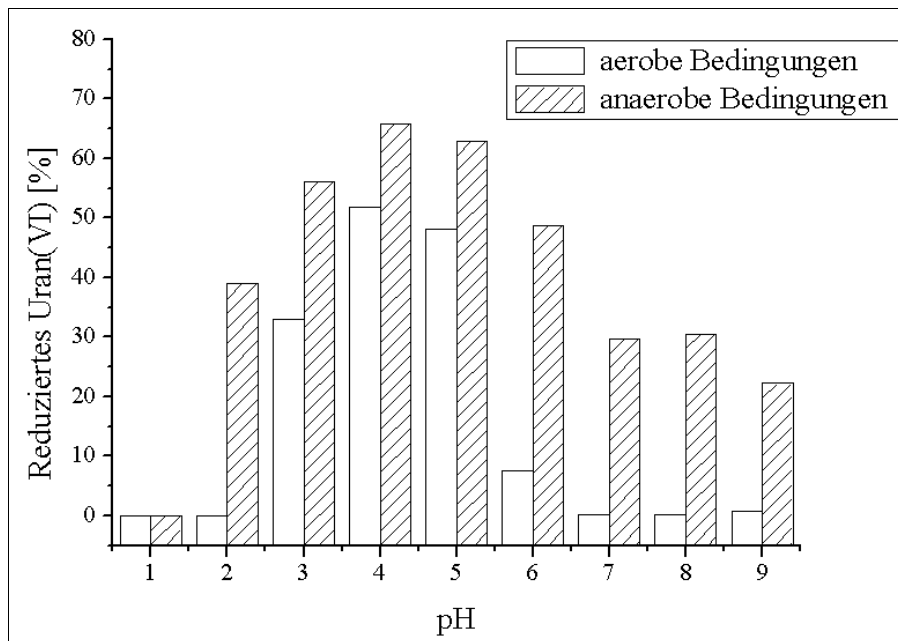


Abbildung 4-19: Vergleich der U(VI)-Reduktion durch Citronensäure unter aeroben und anaeroben Bedingungen nach 7 Tagen [$c(U)=5 \cdot 10^{-4}$ M, $c(Cit)=1 \cdot 10^{-2}$ M, $I=0,5$ M, pH 1-9]

Bei der Reduktion von Uran(VI) durch Citronensäure liegt das Uranyl(VI)-Ion in den Ausgangslösungen bereits als gebundener Citrat-Komplex (außer pH 1) und nicht als freies U(VI) oder als Hydroxo-Spezies vor (siehe Kapitel 4.2.1). Während der Versuchszeit von 7 Tagen wurde der pH-Wert täglich auf den Sollwert korrigiert und die Proben wurden durchgängig mit Licht bestrahlt. Unter stark sauren Bedingungen (pH 1) konnte in beiden betrachteten Systemen keine Reduktion festgestellt werden. Das Uran(VI) wurde über den gesamten Versuchszeitraum in Form des freien Uranyl(VI)-Ions identifiziert.

Ab pH 2 erfolgte eine Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) unter N₂-Atmosphäre und ab pH 3 unter O₂-Atmosphäre. Die Reduktion unter O₂-Atmosphäre wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Die Analyse der Versuchslösungen mittels UV/VIS-Spektroskopie zeigte nach 7 Tagen die für Uran(IV) typischen Banden in Wellenlängenbereich von 400 nm bis 700 nm (Abbildung 3-3). Die Lösungen waren klar und auch mit steigendem pH-Wert konnten keine Ausfällungen beobachtet werden. Eine Existenz der metastabilen fünfwertigen Oxidationsstufe des Urans konnten über den gesamten Betrachtungszeitraum spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Die höchste Reduktionsrate vom sechswertigen zu vierwertigem Uran wurde unter anaeroben und aeroben Bedingungen bei pH 4 festgestellt. Diese Maximum stimmt somit sehr gut mit dem von Ohyoshi et al. (1974) bestimmten Maximum zwischen pH 3,5 und 4 unter anaeroben Bedingungen überein [50]. Unter anaeroben Bedingungen reduziert die Citronensäure mit ca. 66 % 14 % mehr Uran(VI) zu Uran(IV) als unter aeroben Bedingungen mit ca. 52 %. Ab einem pH-Wert größer 4 nimmt der Anteil an reduziertem Uran(VI) in Lösung wieder ab. Unter Normalatmosphäre sinkt die Reduktionsrate sehr schnell und ab einem pH-Wert von 7 ist kein Uran(IV) mehr in Lösung spektroskopisch nachweisbar. Dafür erfolgte eine Veränderung der Uran(VI)-Speziation innerhalb des Versuchszeitraumes unter Einwirkung des Lichtes auf die Probe, was auf eine weiterhin stattfindende Oxidation von Citronensäure schließen lässt. Die unbeleuchteten Ansätze zeigten dagegen während des betrachteten Zeitraumes keine Veränderung hinsichtlich der Uran(VI)-Speziation. Repräsentativ für die pH-Werte größer 7 ist dies in Abbildung 4-20 b für den pH-Wert 9 dargestellt.

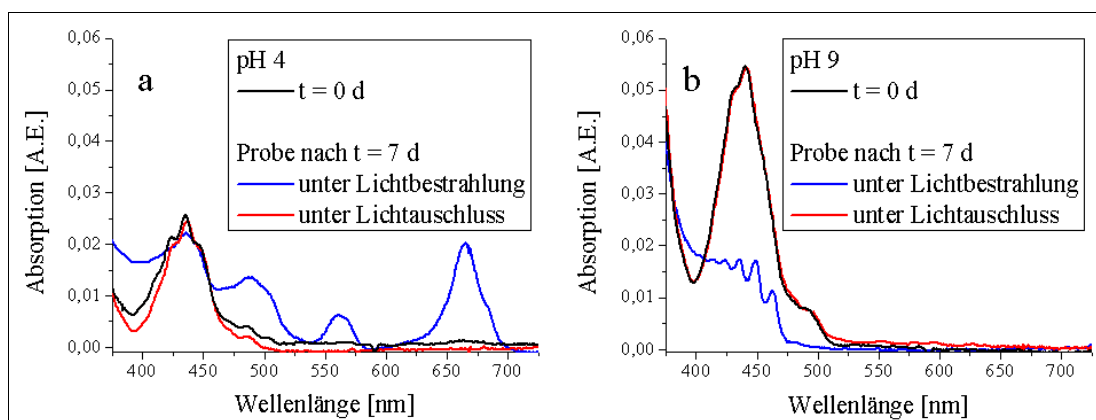


Abbildung 4-20: Veränderung der Uran-Spezies durch Lichtbestrahlung in Anwesenheit von Citronensäure innerhalb des Versuchszeitraumes unter Normalatmosphäre [$c(\text{U})=5 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\text{Cit})=1 \cdot 10^{-2}$ M, $I=0,5$ M, pH 4 (a) und 9 (b)]

Das Uran(VI) lag in der frisch präparierten Lösung zunächst als Citrat-Komplex vor. Durch die Bestrahlung durch Licht fand ein Ligandenaustausch am Uranyl(VI) statt und somit unterscheidet sich das Absorptionsspektrum nach 7 Tagen deutlich von dem Ausgangsspektrum. Es bildete sich ein charakteristisches Spektrum mit den Bandenmaxima bei 413,6 nm, 423,6 nm, 435,4 nm, 449,0 nm und 463,1 nm aus, welches eine typische Uranyl(VI)-Carbonat-Struktur besitzt. Durch die in der Literatur angegebenen Werte von 424,0 nm, 435,0 nm, 448,5 nm und 462,0 nm konnte die gebildete U(VI)-Spezies als Uranyl(VI)-Tricarbonato-Komplex ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) identifiziert werden [143].

Unter anaeroben Bedingungen ist zudem eine Reduktion des Urans(VI) zu Uran(IV) in diesem pH-Wertbereich (7 bis 9) beobachtet worden. Der Anteil von reduziertem U(IV) sinkt dabei von ca. 33 % bei pH 7 auf 22 % bei pH 9. In dem betrachteten Versuchszeitraum wurde das Uran(IV) immer als gelöste Uran(IV)-Spezies identifiziert. Einen Überblick der Absorptionsspektren der gebildeten U^{4+} -Spezies unter O_2 - und N_2 -Atmosphäre zeigt Abbildung 4-21.

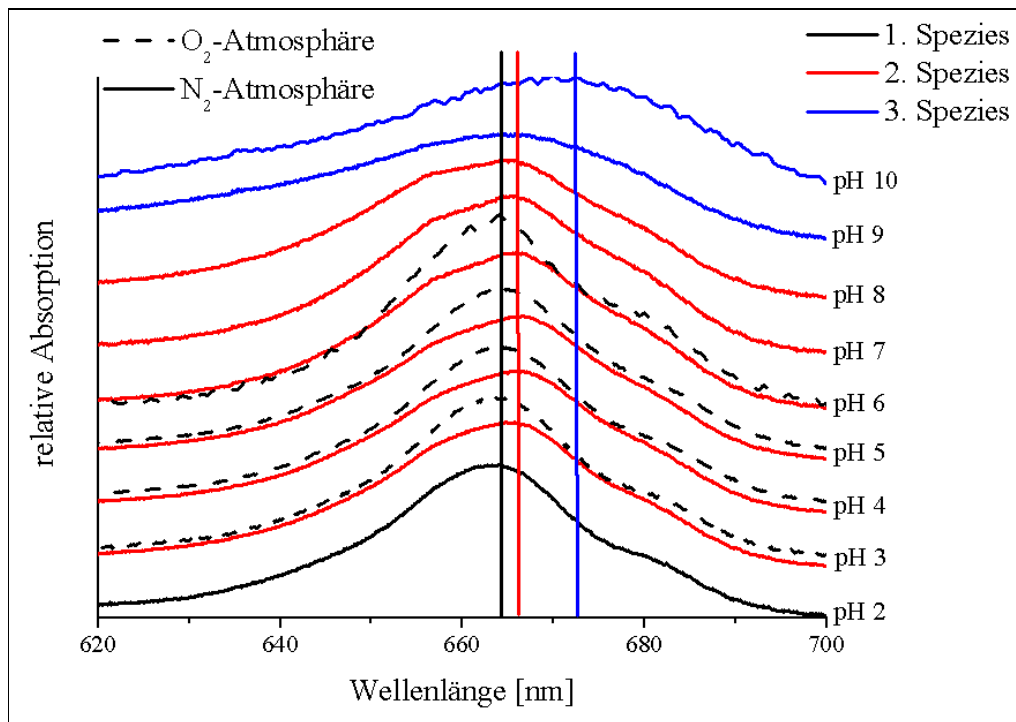


Abbildung 4-21: Relative Absorptionsspektren der gebildeten Uran(IV)-Spezies unter O_2 - und N_2 -Atmosphäre im pH-Wertbereich von 2 bis 10

Unter aeroben Bedingungen wurde nur eine U(IV)-Citrat-Spezies mit einem Absorptionsmaximum von 664 nm im pH-Wertbereich von 3 bis 6 detektiert. Die gleiche Spezies existiert bei einem konstanten pH-Wert von 2 während der Reduktion unter anaeroben Bedingungen. Bei höheren pH-Werten bilden sich weitere U(IV)-Citrat-Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei 666 nm (pH 3 – 8) und 672 nm (pH 10) aus.

Die Spezies mit einem Maximum von 664 nm konnte durch den Vergleich mit Literaturwerten dem 1:0:2-Komplex zwischen Uran(IV) und Citronensäure zugeordnet werden (Tabelle 4-4). Die Verschiebung der U(IV)-Bande zu 666 nm (2. Spezies) und 672 nm (3. Spezies) deutet auf die Bildung neuer Spezies hin. In der Literatur wurde die Existenz von Spezies bei höheren pH-Werten (pH > 6) und mit einem solchen Maximum noch nicht beschrieben und könnte auf eine mögliche neue 1:0:3-Komplexierung hindeuten.

Tabelle 4-4: Vergleich der U⁴⁺-Spezies

| U ⁴⁺ -Spezies | c _U [mM] | U:Cit | λ _{max} [nm] | pH | Literatur |
|--------------------------|---------------------|-------|--|-------|-----------------|
| freies | 1 | - | 649 | 0 | [45] |
| in Citrat-Medium | 1 | 1:20 | 670 | 2 – 5 | |
| in Citrat-Medium | 5 | 1:10 | 670 | 3,5 | [50] |
| freies | 5 | - | 647 | 0,1 | [46] |
| in Citrat-Medium | 5 | 1:100 | 654 [U(IV)-Cit] 662 [U(IV)-Cit ₂] | 0,1 | |
| aerobes System | 0,5 | 1:20 | 664 | 3 – 6 | diese Arbeit |
| anaerobes System | 0,5 | 1:20 | 664 | 2 | |
| | | | 666 | 3 – 8 | |
| | | | 672 | 9; 10 | |

Mögliche Reaktionsmechanismen für die Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) durch Citronensäure schlagen Ohyoshi et al. (1974) [50] und Francis et al. (2008) [38] in ihren Arbeiten vor (Kapitel 2.2). Dabei untersuchten Francis et al. (2008) die Bioreduktion von Uran(VI)-Citrat durch Clostridien und postulierten die Reaktion eines zweikernigen 2:0:2-U(VI)-Citrat-Komplexes zu einem einkernigen 1:0:2-U(IV)-Citrat-Komplex.

Dieser Ablauf der Reduktion ist eine mögliche Erklärung für die Reaktion im pH-Wertbereich von 2 - 6. Zum einen wurde in diesem Bereich der U(VI)-Citrat-Komplex als 2:0:2-Komplex identifiziert, welcher die Uran(VI)-Speziation in diesem pH-Wertbereich dominiert. Zum anderen konnte das Reduktionsprodukt als 1:0:2-Uran(IV)-Citrat-Komplex nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu beschreibt Ohyoshi et al. (1974) [50] zwei verschiedenen ablaufende Prozesse ausgehend von einer unterschiedlichen Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure im sauren pH-Wertbereich ($\text{pH} < 3,5$). Ein spektroskopischer Nachweis für die Existenz von U(V) in dem von mir betrachteten System wurde nicht gefunden. Dies und die Beteiligung eines neutralen Uranyl(VI)-Citrat-Komplexes an der Uran(VI)-Speziation im sauren pH-Wertbereich deuten auf eine Reduktion nach dem Mechanismus II (Abbildung 2-8) hin. Der Reduktionsmechanismus unter basischen Bedingungen wurde in der Literatur noch nicht beschrieben. Durch die Bestimmung der Uran(VI)- und Uran(IV)-Komplexierung mit Citronensäure in den vorangegangenen Kapiteln könnten die Reaktionen der Reduktion in Abhängigkeit vom pH-Wert wie in Abbildung 4-22 zusammengefasst ablaufen.

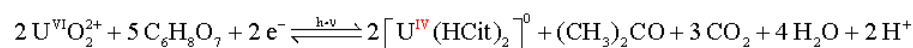
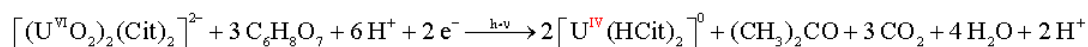
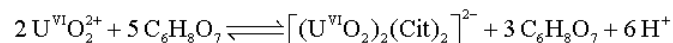
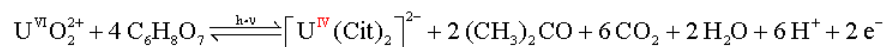
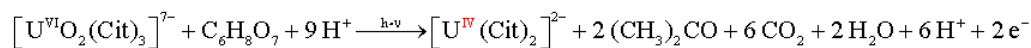
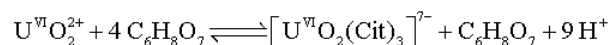
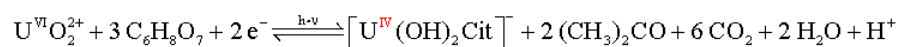
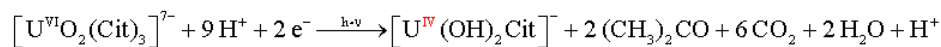
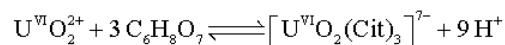
pH 2 bis 6 :**pH 7 bis 9 :****pH 10 :**

Abbildung 4-22: Mögliche Reaktionsgleichungen einer Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) durch Citronensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die bei der Reduktion durch Citronensäure ablaufenden Reaktionen müssen über den betrachteten pH-Wertbereich in drei unterschiedliche Mechanismen unterteilt werden, da sich über den sich erhöhenden pH-Wert die Uran(VI)-Speziation im citronensäurehaltigen Medium ändert. Somit liegt als Ausgangsverbindung eine Uranyl(VI)-Citrat-Spezies und nicht das freie Uranyl(VI)-Ion vor. Im pH-Wertbereich von 2 bis 6 ist es der 2:0:2-Komplex und im Bereich von 7 bis 11 der 1:0:3-Komplex des Uran(VI). Durch Einwirkung von Licht wird das Uran(VI) zu Uran(IV) reduziert, welches ebenfalls durch Citrat-Ionen gebunden wird. Im pH-Wertbereich von 2 bis 6 ist das Reduktionsprodukt der neutrale 1:0:2-Komplex zwischen Uran(IV) und Citronensäure. Zwischen pH 7 und 9 bildet sich ebenfalls ein 1:0:2-Komplex, allerdings durch die einsetzende Deprotonierung der Citronensäure zwischen Uran(IV) und dem dreifach negativ geladenen Citrat-Ion. Bei pH 10 ist das Reduktionsprodukt durch die parallel einsetzende Hydrolyse ein gemischter Uran(IV)-Hydroxo-Citrat-Komplex, welcher ein Verhältnis von 1:-2:1 besitzt und einfach negativ geladen ist. Die in dieser Arbeit aufgestellten Reaktionsgleichungen spiegeln am besten die ablaufenden Reaktionen im Vergleich zu den Arbeiten von Francis et al. (2008) und Ohyoshi et al. (1974) wieder, da nicht nur die Speziationen des Uran(VI) oder des Uran(IV) in Betracht gezogen wurden, sondern auch die pH-Abhängigkeit dieser. Ein weiteres Indiz für die Stimmigkeit dieser Gleichungen ist die Tatsache, dass die Reaktion nur bei einem Überschuss an Citronensäure gegenüber dem eingesetzten Uran(VI) stattfindet.

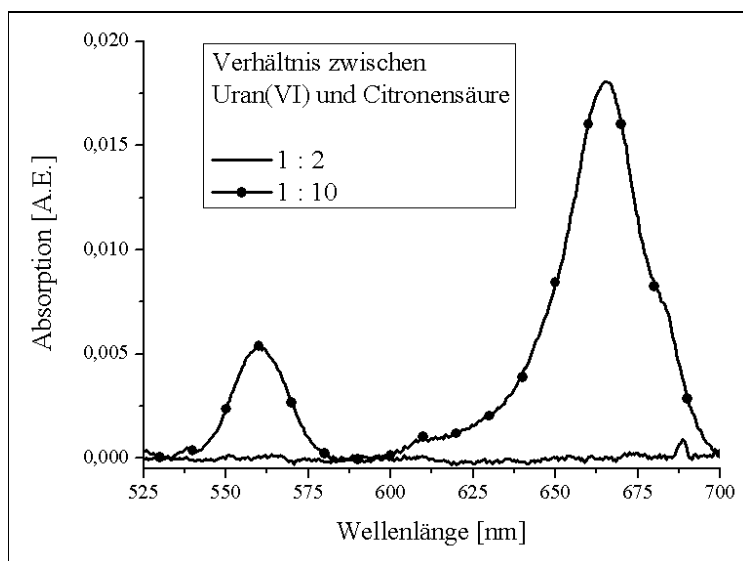


Abbildung 4-23: Abhängigkeit der Uran(VI)-Reduktion durch Citronensäure von dem Uran(VI):Citronensäure-Verhältnis [$c(\text{U})=5 \cdot 10^{-4}$ M, $I=0,5$ M, pH 4]

Abbildung 4-23 zeigt die Absorptionsspektren verschiedener Uran(VI):Citronensäure-Verhältnisse nach Ablauf der Versuchszeit von 7 Tagen. Deutlich wird sichtbar, dass nur bei der Lösung mit dem zehnfachen Überschuss an Citronensäure gegenüber dem eingesetzten Uran(VI) sich die für Uran(IV) typischen Banden im Wellenlängenbereich von 525 bis 700 nm ausbilden und somit eine Reduktion spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Bei einem Verhältnis von kleiner als 1:10 konnte keine Reduktion mehr nachgewiesen werden. Der verfügbare Überschuss an Citronensäure wird zur Absättigung der Uran(VI)-Citrat-Komplexierung benötigt. Damit werden Konkurrenzreaktionen mit anderen Komplexpartnern (OH^-) unterdrückt.

Die zurückliegenden Kapitel zur Wechselwirkung von Uran mit Citronensäure zeigen welche Vielzahl an Reaktionen zwischen dem Metall und dem Bioliganden in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern auftreten können. Diese gewonnenen Kenntnisse sollen nun als Grundlage zur Betrachtung eines weiteren Bioliganden dienen. Neben der Citronensäure (Citronensäurezyklus) ist die Glucose (Glykolyse) eine der wichtigsten biologischen Verbindungen. Im folgenden Abschnitt sind die wichtigsten Ergebnisse zur Wechselwirkung von Uran mit Glucose bezüglich Komplexierung und Reduktionsverhalten zusammengefasst und diskutiert.

4.3. Wechselwirkung von Uran mit Glucose

4.3.1. Komplexierung von Uran(VI) mit Glucose

4.3.1.1. Photochemische Stabilität

Bevor eine Komplexbildungskonstante zwischen dem Uranyl(VI)-Ion und der Glucose mittels Fluoreszenzspektroskopie ermittelt werden kann, muss wie bei Uran(VI)-Komplexierung durch Citronensäure die photochemische Stabilität der Lösungen nachgewiesen werden. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, hat Licht einen Einfluss auf die Stabilität von uranylhaltigen Zuckerlösungen. Somit kann durch Bestrahlung mit Laserlicht die Probe verändert werden.

Zur Bestimmung der photochemischen Stabilität wurde eine $5 \cdot 10^{-4}$ M Uranyl(VI)-Lösung in 0,01 M Glucose-Lösung bei pH 5 hergestellt. Dabei wurde der Einfluss der Anregungswellenlänge und Energie des Laserstrahls auf die Probe durch Messung des UV/VIS-Spektrums und des pH-Wertes vor und nach der Laserbestrahlung untersucht. Zuerst erfolgten die Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm mit dem Inlite-System. Abbildung 4-24 zeigt die Absorptionsspektren nach der Laserbestrahlung im Vergleich zum vorher aufgenommenen Uran-Spektrum.

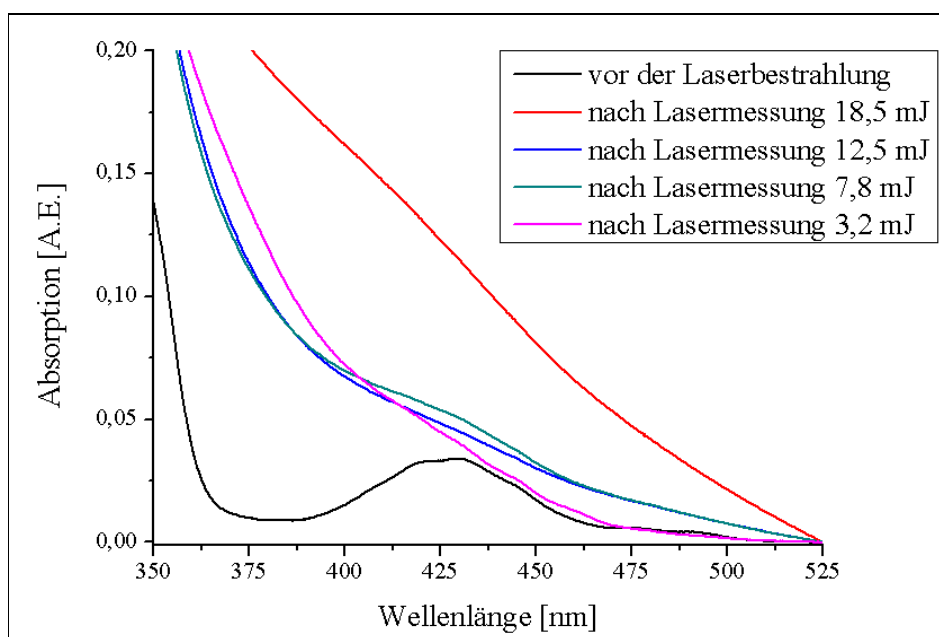


Abbildung 4-24: UV/VIS-Spektren von $5 \cdot 10^{-4}$ M Uranyl(VI)-Lösung in 0,01 M Glucose-Lösung bei pH 5 vor und nach der Laserbestrahlung mit 266 nm in Abhängigkeit von der Laserenergie

Die Veränderungen des Uran(VI)-Absorptionsspektrums nach Bestrahlung sind deutlich zu erkennen. Mit abnehmender Laserenergie nähert sich das Spektrum langsam dem Ausgangsspektrum mit einem Maximum bei ca. 430 nm an, ohne Deckungsgleichheit zu erreichen. Zusätzlich zur signifikanten Veränderung sinkt der pH-Wert im Verlauf der zeitaufgelösten Messung von pH 5 auf pH 4,3 ab, was ebenfalls auf eine Instabilität des Systems zurückzuführen ist. Aufgrund der Zerstörung der Probe mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm, wurden die weiteren Untersuchungen bei einer Anregungswellenlänge von 410 nm durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge kann die Uran(VI) Fluoreszenz ebenfalls angeregt werden (Kapitel 3.1.2), aber die Anregung organischer Verbindung ist bei dieser Wellenlänge geringer.

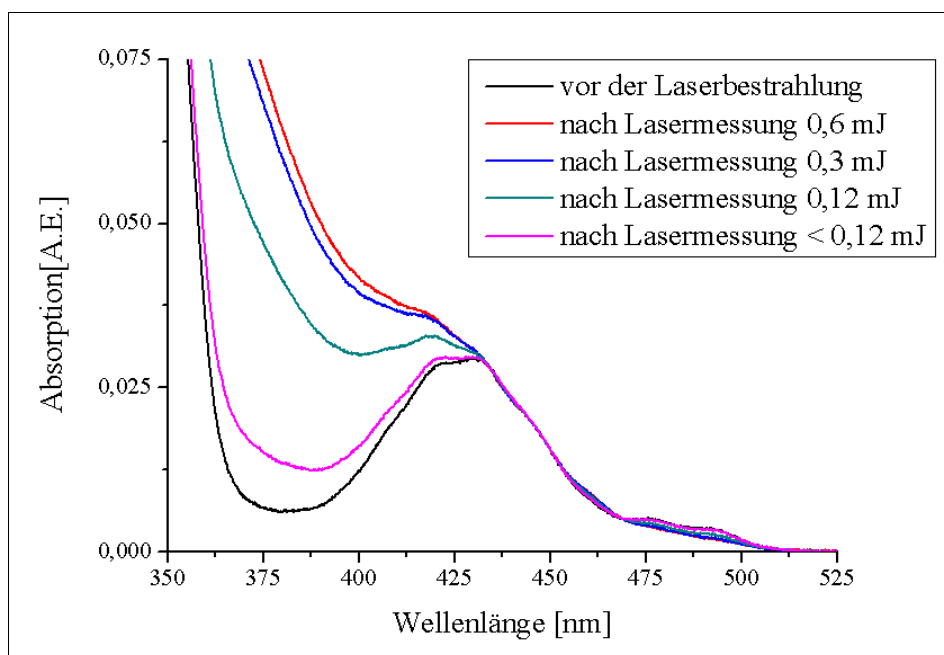


Abbildung 4-25: UV/VIS-Spektren von $5 \cdot 10^{-4}$ M Uranyl(VI)-Lösung in 0,01 M Glucose-Lösung bei pH 5 vor und nach der Laserbestrahlung mit 410 nm in Abhängigkeit von der Laserenergie

Auch zu Beginn der Anregung mit 410 nm wurde die Probe durch die Bestrahlung zerstört, aber mit abnehmender Laserenergie nähern sich die UV/VIS-Spektren vorher und nachher an, was auf eine weitgehende zerstörungsfreie Messung der Probe schließen lässt (Abbildung 4-25). Die Messung des pH-Wertes unterstützte die These zusätzlich. Senkte sich dieser noch bei höheren Energien auf pH 4,7 ab, so blieb er nach der zeitaufgelösten Messung bei einer Energie von kleiner als 0,12 mJ unverändert bei pH 5.

Für optimale Messbedingungen wurden zum Schluss noch der Einfluss der Schusszahl (Pulse pro Spektrum), der Spektrenanzahl, der Größe der Spaltöffnung des Spektrographen und die Standzeit unter Neonlicht betrachtet. Die Dauer der Messung setzt sich aus Schusszahl und Spektrenanzahl zusammen und sollte nicht mehr als 25 Minuten betragen, was einer Schusszahl von 25 Pulsen pro Spektrum und 101 Einzelspektren für das zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrum entspricht. Für das beste Signal-Rausch-Verhalten erwies sich eine Spaltöffnung von 0,5 mm für die emittierte Strahlung vor dem Spektrographen als günstig. Die Stabilität der Probe während der Präparation bis zur Messung wurde durch Verdunklung der Proberöhrchen gewährleistet (Abbildung 4-26).

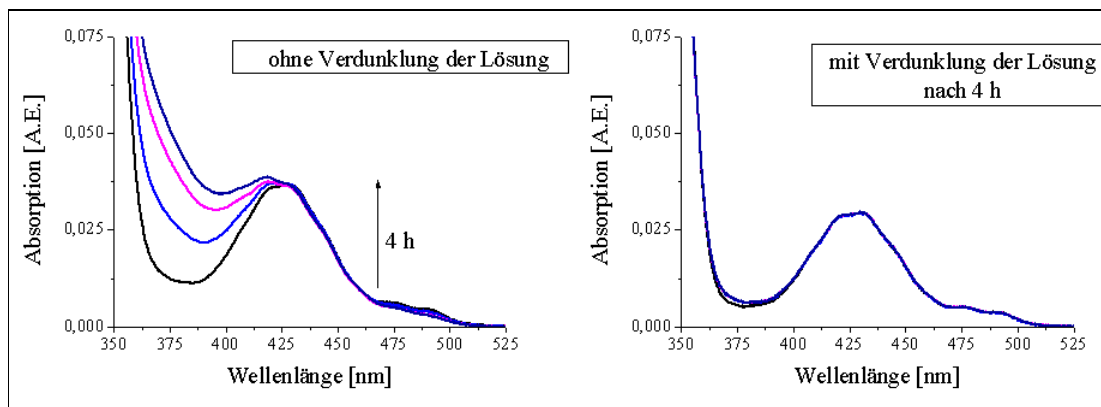


Abbildung 4-26: Einfluss von Neonlicht auf die Probe während der Präparation und Standzeit nach 4 h, **links:** ohne Verdunklung der Lösung, **rechts:** mit Verdunklung der Lösung

Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten zwischen Uran und Glucose mittels zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie wurden zusammenfassend folgenden Parameter als unabdingbar eingeschätzt:

- Verdunklung der Probe bei deren Präparation
- Anregung der Probe mit einer Laserwellenlänge von 410 nm
- Energie des Laserpulses max. 100 μ J
- zeitnahe Vermessung der Lösung
- Vergleich der Fluoreszenzintensität vor und nach der zeitaufgelösten Messung
- Vergleich des pH-Wertes vor und nach der zeitaufgelösten Messung

4.3.1.2. pH-Abhängigkeit der Komplexierung

Die Bestimmung der Komplexbildungskonstante erfolgte durch die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie von Lösungen mit einer festen Uranyl(VI)-Konzentration in Abhängigkeit von der Glucose-Konzentration (0 bis $5 \cdot 10^{-3}$ M) im pH-Wertbereich von 2 bis 6. Dabei wurden Messungen erst bei Raumtemperatur und dann bei tiefen Temperaturen 153 K (-120°C) durchgeführt.

a) pH-Wertbereich 2 – 4

Im sauren Milieu zeigen die Raumtemperaturmessungen für die pH-Werte 2, 3 und 4 gleiches spektroskopisches Verhalten. Mit zunehmender Ligand-Konzentration nimmt die Fluoreszenzintensität des freien Uranyl(VI)-Ions nur wenig ab. Erst ab einem Uran:Glucose-Verhältnis von 1:20 ist eine signifikante Abnahme der Fluoreszenzintensität erkennbar. In Abbildung 4-27 ist dieses Verhalten stellvertretend für pH 3 dargestellt. Die Hauptemissionsbanden des Uranyl(VI)-Ions veränderten sich weder mit steigender Ligand-Konzentration noch mit steigendem pH-Wert und wurden jeweils bei 473,3 nm, 489,4 nm, 510,8 nm, 534,5 nm, 559,6 nm und 588,8 nm bestimmt. Diese Bandenpositionen stimmen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen Werten für das freie Uranyl(VI)-Ion von $470,0 \pm 2,0$ nm, $487,9 \pm 0,8$ nm, $509,8 \pm 0,6$ nm, $533,6 \pm 0,6$ nm, $559,8 \pm 0,6$ nm und $588,0 \pm 2,0$ nm überein [86].

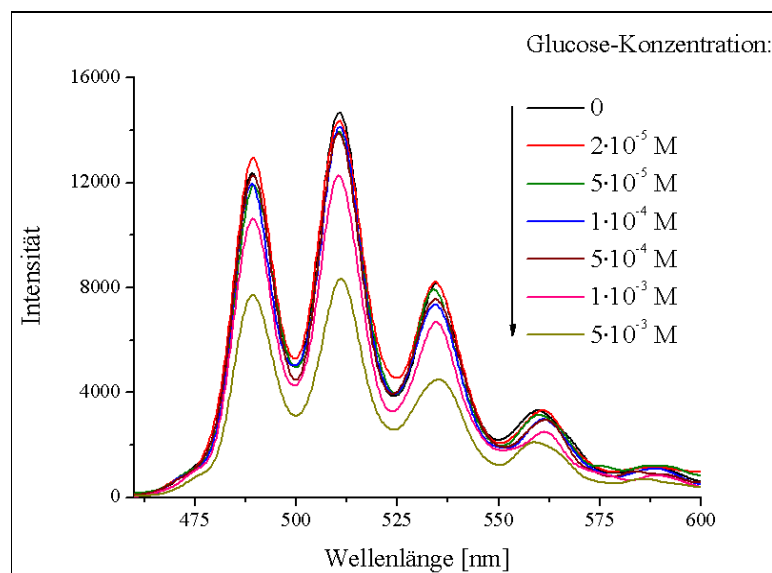


Abbildung 4-27: Fluoreszenzspektrum des $5 \cdot 10^{-5}$ M Uranyl(VI)-Ions in Abhängigkeit von der Glucose-Konzentration bei pH 3 und einer Ionenstärke 0,1 M bei RT

Für die Auswertung der Lebensdauerkurven des Uranyl(VI)-Ions wurden die aufgenommenen Graphen bei pH 2 und pH 3 mit einem monoexponentiellen Fluoreszenzzerfall und bei pH 4 mit einem biexponentiellen Fluoreszenzzerfall angefitet. Die zweite Fluoreszenzlebensdauer bei pH 4 ist auf die Anwesenheit erster Uranyl(VI)-Hydroxo-Spezies zurückzuführen. Diese besitzen aber nur einen minimalen Anteil von ca. 5 % an der Gesamtspeziation des Uranyl(VI)-Ions bei diesem pH-Wert und werden deshalb in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt [92]. Die erste Fluoreszenzlebensdauer verhält sich identisch zur Fluoreszenzintensität. Das heißt, dass erst ab einem Metall:Ligand-Verhältnis von 1:20 eine Abnahme der Lebensdauer feststellbar ist (Abbildung 4-28). Die Fluoreszenzabklingkonstanten für das freie Uranyl(VI)-Ion liegen zwischen 1,8 μs bei niedrigeren Ligand-Konzentrationen und 0,9 μs bei höheren Ligand-Konzentrationen. Diese Lebensdauern können alle dem ungebunden U(VI) zugeordnet werden [84, 144, 145]. Die geringen Abnahmen in der Fluoreszenzintensität und der Fluoreszenzlebensdauer mit zunehmender Ligand-Konzentration lassen nicht direkt auf eine Komplexbildung zwischen Uran(VI) und Glucose schließen. Ob es sich bei diesen Abnahmen um statisches oder dynamisches Quenchen handelt, wurde mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie bei tiefer Temperatur von 153 K (-120°C) untersucht.

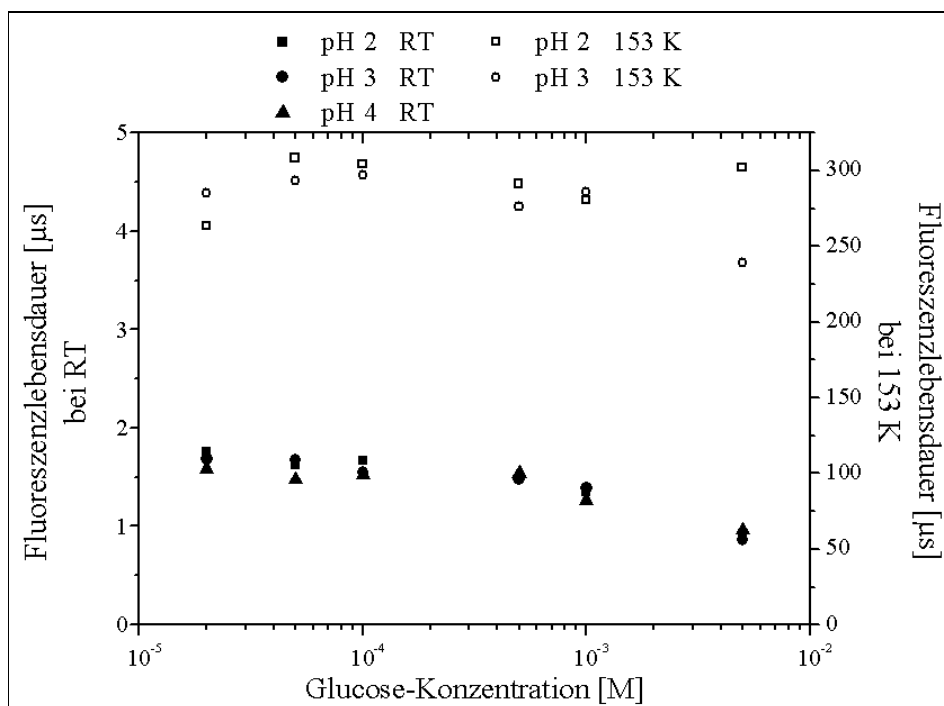


Abbildung 4-28: Fluoreszenzlebensdauer des freien Uranyl(VI)-Ion bei RT und 153 K in Abhängigkeit der Glucose-Konzentration bei den pH-Werten 2, 3 und 4 [$c(\text{U(VI)})=5 \cdot 10^{-5}$ M, $I=0,1$ M]

Wie Abbildung 4-28 zeigt, sind die bestimmten Fluoreszenzlebensdauern bei tiefen Temperaturen um das ungefähr 150-fache größer gegenüber denen bei Raumtemperatur. Die Auswertung der Fluoreszenzlebensdauern bei pH 4 wurde nicht in die Abbildung mit einbezogen, da diese eine zu starke Streuung in ihren Einzelwerten zeigten. Zudem verhielten sich die Lebensdauern bei den Raumtemperaturmessungen analog denen bei pH 2 und 3. Somit kann eine Aussage über deren Verhalten auf pH 4 übertragen werden. Die Fluoreszenzlebensdauern bei pH 2 und 3 zeigen bei den Tieftemperaturmessungen keinerlei Tendenz mit steigender Glucose-Konzentration. Sie reichen von 240 μ s bis 310 μ s, wobei ein Mittelwert von 286 ± 14 μ s bestimmt wurde. Dieser Wert stimmt sehr gut mit denen in der Literatur angegebenen Werten von 270 μ s für die Lebensdauer des freien Uranyl(VI)-Ions bei 6 K [104] oder in schwach sulfathaltigem Medium [102] überein. Auch der in Abbildung 4-29 dargestellte Vergleich der Uranyl(VI)-Spektren bei höchster Glucose-Konzentration zeigt keine Anzeichen einer möglichen Komplexierung im pH-Wertbereich von 2 bis 4. Die mittels Gauss-Funktion angefitzten Bandenpositionen (grüne Kurven) des freien Uranyl(VI)-Ions bei 487,8 nm, 509,7 nm, 531,8 nm, 556,6 nm und 587,7 nm stimmen exakt mit den Bandenlagen der Tieftemperaturmessungen (schwarze Kurven) bei den pH-Werten 2, 3 und 4 überein. Diese Bandenpositionen entsprechen wiederum den Literaturwerten [86].

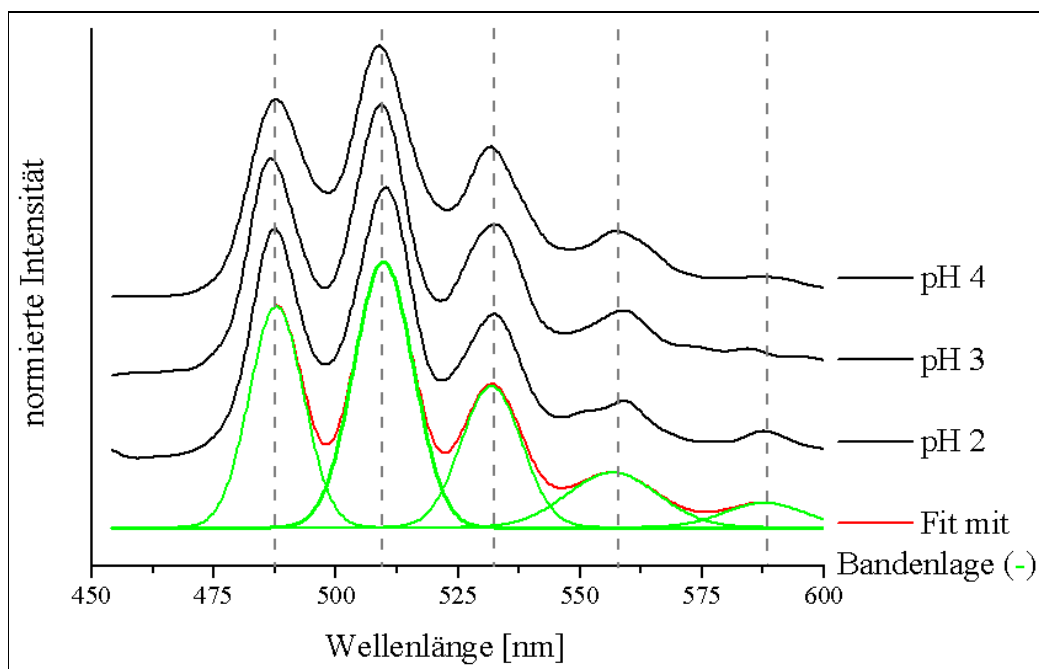


Abbildung 4-29: Vergleich der Tieftemperaturspektren bei der höchsten Glucose-Konzentration mit der Bandenlage des freien Uranyl(VI)-Ions [$c(\text{U(VI)})=5 \cdot 10^{-5}$ M, $c(\text{Glucose})=5 \cdot 10^{-3}$ M, $I=0,1$ M, pH 2, 3 und 4, $T=153$ K]

Eine Komplexierung zwischen Uran(VI) und Glucose konnte somit im pH-Wertbereich von 2 bis 4 spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Durch dynamisches Quenching wurde die Fluoreszenzeigenschaft des freien Uranyl(VI)-Ions bei den Raumtemperaturmessungen durch die steigende Glucose-Konzentration unterdrückt. Bei den Tieftemperaturmessungen trat dieser Effekt nicht auf. Dies ist der Nachweis, dass es sich um für dynamisches Quenching handelt.

b) pH-Wertbereich 5 – 6

Mit Erhöhung des pH-Wertes und dadurch einsetzender Hydrolyse und Carbonatbildung des Urans wird die Speziation des Uranyl(VI)-Ions in wässrigen Lösungen deutlich komplexer. Die U(VI)-Speziation wird bei pH 5 und 6 von Uranyl(VI)-Hydroxo-Spezies und Uranyl(VI)-Carbonat-Spezies bestimmt. Die Anwesenheit dieser Komplexe macht die Auswertung der Fluoreszenzlebensdauer, der Fluoreszenzintensität und der Lage der Hauptemissionsbanden bei den Messungen schwieriger.

Die Fluoreszenzintensitäten bei den Raumtemperaturmessungen sind nicht von der Ligand-Konzentration abhängig. Über den gesamten Konzentrationsbereich bleiben diese unverändert. Die Fluoreszenzlebensdauern konnten bei beiden pH-Werten mit einem biexponentiellen Zerfall bestimmt werden und zeigten ebenfalls keine Veränderung durch Erhöhung der Glucose-Konzentration. Einen Vergleich der über den ganzen Konzentrationsbereich gemittelten Lebensdauern und der bestimmten Emissionsbanden mit den Literaturdaten liefert Tabelle 4-5.

Tabelle 4-5: Vergleich der experimentell ermittelten Hauptemissionsbanden und Fluoreszenzlebensdauern (τ) bei pH 5 und 6 mit Literaturwerten

| UO₂²⁺-Spezies | Hauptemissionsbanden [nm] | | | | τ [μs] | Literatur |
|---|---------------------------------------|-------|-------|-------|--|------------------|
| UO ₂ OH ⁺ | 497 | 519 | 544 | 570 | 39,3 ± 4,4 | [146] |
| | 498 | 519 | 543 | 570 | 35,0 ± 2,0 | [92] |
| (UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺ | 499 | 519 | 542 | 566 | 2,9 ± 0,4 | [144] |
| | 497 | 519 | 542 | 570 | 9 ± 1 | [145] |
| (UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺ | 496 | 514 | 535 | 556 | 25,3 ± 3 | [146] |
| | 498 | 514 | 534 | 557 | 20,5 ± 2 | [147] |
| UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ | keine Fluoreszenzeigenschaften bei RT | | | | | [104] |
| pH 5 | 500,6 | 515,1 | 535,0 | 560,3 | 4,3 ± 0,9 | diese |
| | | | | | 16,3 ± 1,0 | Arbeit |
| pH 6 | 500,6 | 513,3 | 535,2 | - | 5,6 ± 0,4 | diese |
| | | | | | 20,9 ± 2,7 | Arbeit |

Während der Messungen bei den pH-Werten 5 und 6 wurden zwei Fluoreszenzlebensdauern ermittelt. Die Bandenpositionen wurden bei 500,6 nm, 515,1 nm, 535,0 nm und 560,3 nm für pH 5 und bei 500,6 nm, 513,3 nm und 535,2 nm für pH 6 bestimmt. Als kürzere Fluoreszenzlebensdauern wurden $\tau_{\text{pH}5} = 4,3 \pm 0,9 \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{pH}6} = 5,6 \pm 0,4 \mu\text{s}$ und als längere Lebensdauer wurden $\tau_{\text{pH}5} = 16,3 \pm 1,0 \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{pH}6} = 20,9 \pm 2,7 \mu\text{s}$ ermittelt. Durch den Vergleich mit den Literaturwerten kann die kürzere Fluoreszenzlebensdauer der $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ -Spezies des Uranyl(VI)-Ions und die längere der $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ -Spezies zugeordnet werden. Diese zwei Komplexe sind die dominierenden Hydroxo-Spezies in diesem pH-Wertbereich. Bei pH 5 ist der Anteil der $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ -Spezies 20 %, bei pH 6 beträgt der Anteil der $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ -Spezies 70 % an der gesamten Uran(VI)-Speziation. Zudem zeigten die detektierten Hauptemissionsbanden bei beiden pH-Werten keine signifikante Verschiebung gegenüber den Literaturwerten (Tabelle 4-5). Alle Ergebnisse der Raumtemperaturmessungen lassen wiederum auf keine Komplexbildung zwischen Uranyl(VI)-Ionen und Glucose schließen. Im Gegensatz zu den Tieftemperaturmessungen bei pH 2 bis 4 zeigten die Messungen bei pH 5 und 6 deutliche Veränderungen hinsichtlich der Bandenlage und der Fluoreszenzlebensdauer mit Erhöhung der Glucose-Konzentration.

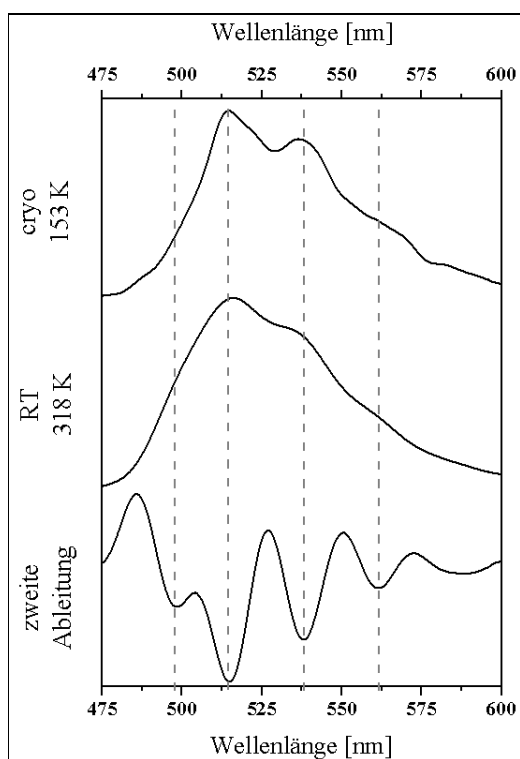


Abbildung 4-30: Uranyl(VI)-Fluoreszenzspektren gemessen bei 153 K und 318 K bei pH 5 [$c(\text{U(VI)})=5 \cdot 10^{-5}$ M, $I=0,1$ M] und die gebildete zweite Ableitung des Spektrums aufgenommen bei 153 K.

Abbildung 4-30 zeigt die aufgenommenen Uranyl(VI)-Spektren bei pH 5 in Abwesenheit von Glucose gemessen bei Raumtemperatur (mittleres Spektrum) und unter cryo-Bedingungen bei 153 K (oberes Spektrum). Zur genauen Bestimmung der Bandenpositionen wurde das erhaltene Spektrum zweimal abgeleitet. Die Bandenminima in der zweiten Ableitung entsprechen den Bandenmaxima im gemessenen Spektrum [148]. Bei pH 5 ändert sich das Ausgangsspektrum in Abwesenheit von Glucose bei tiefen Temperaturen gegenüber dem Spektrum bei Raumtemperatur nicht. Die Lage der Emissionsbanden bei 498,8 nm, 514,9 nm, 537,4 nm und 561,1 nm stimmt mit denen der nicht komplexierten Uranyl(VI)-Hydroxo-Spezies bei Raumtemperatur überein. Die Fluoreszenzlebensdauer konnte durch einen monoexponentiellen Zerfall beschrieben werden und beträgt $225,8 \pm 3,2 \mu\text{s}$ für das Uranyl(VI)-Ion im glucosefreien Medium (Abbildung 4-31 - rechts unterer Graph). Die Veränderung des Uranyl(VI)-Spektrums durch Erhöhung des Glucose-Anteils ist in Abbildung 4-31 (links) dargestellt. Durch Zugabe von Glucose verschiebt sich das Bandenmaximum von 514 nm zu höheren Wellenlängen. Bei der höchsten Glucose-Konzentration wurde das Maximum bei 525 nm detektiert. Diese starke Verschiebung weist deutlich auf eine Komplexierung zwischen Uran(VI) und Glucose hin. Zusätzlich wurden bei Messungen der glucosehaltigen Proben bei pH 5 immer zwei Fluoreszenzlebensdauern bestimmt. In Abbildung 4-31 (rechts oberer Graph) ist dies anhand der Probe mit einem Glucose-Gehalt von $5 \cdot 10^{-4}$ M stellvertretend für alle Messungen gezeigt. Dabei wurde die Lebensdauer für die U(VI)-Hydroxo-Spezies bei $178,0 \pm 5,5 \mu\text{s}$ und für den U(VI)-Glucose-Komplex bei $17,7 \pm 0,8 \mu\text{s}$ bestimmt.

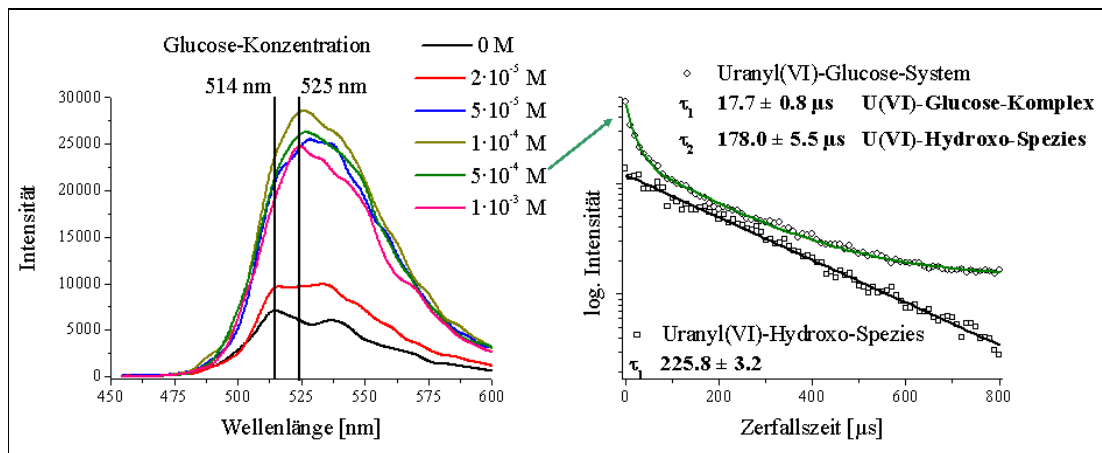


Abbildung 4-31: Verschiebung des Uranyl(VI)-Fluoreszenzsignals mit steigendem Glucose-Anteils (links) und die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern des Uranyl(VI)-Hydroxo- und des Uranyl(VI)-Glucose-Komplexes (rechts) [$c(\text{U(VI)})=5 \cdot 10^{-5}$ M, $I=0,1$ M, pH 5]

Im Mittel wurde für die Hydroxo-Spezies eine Lebensdauer von $200,0 \pm 3,3 \mu\text{s}$ und für den Komplex eine Lebensdauer von $20,9 \pm 2,9 \mu\text{s}$ detektiert. Durch die Bildung der zweiten Ableitung des Fluoreszenzspektrums des U(VI)-Glucose-Komplexes wurden für den neugeformten Komplex die Hauptemissionsbanden bei 499,0 nm, 512,1 nm, 525,2 nm, 541,7 nm und 559,3 nm bestimmt.

Die Tieftemperaturspektren bei pH 6 (Abbildung 4-32 - Mitte) unterscheiden sich deutlich gegenüber den Raumtemperaturspektren bei pH 6 (Abbildung 4-32 - unten) und auch gegenüber den Messungen bei pH 5 (Abbildung 4-30).

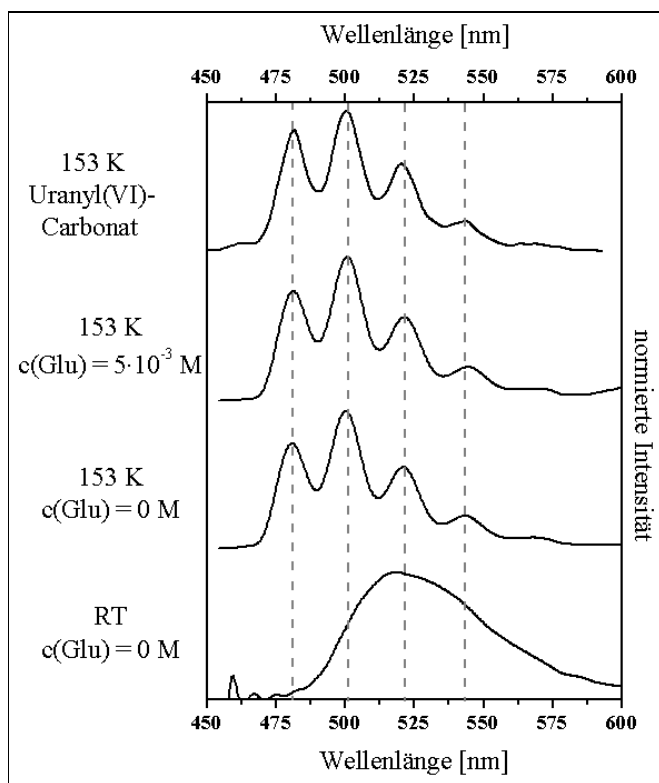


Abbildung 4-32: Uranyl(VI)-Fluoreszenzspektren gemessen bei 153 K und 318 K bei pH 6 [$c(\text{U(VI)})=5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $I=0,1 \text{ M}$] und zum Vergleich ein TRLFS-Spektrum von Uranyl(VI)-Carbonat bei 153 K [$c(\text{U(VI)})=1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{CO}_3^{2-})=1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $I=0,1 \text{ M}$, pH 6]

Das TRLFS-Spektrum aufgenommen bei 153 K ($c(\text{Glu}) = 0 \text{ M}$) zeigt gegenüber dem Spektrum gemessen bei Raumtemperatur ($c(\text{Glu}) = 0 \text{ M}$) fünf ausgeprägte Fluoreszenzbanden. Diese charakteristische Fingerform verschiebt sich durch die Erhöhung der Ligand-Konzentration nicht mehr. Die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer konnte bei den glucosefreien und den glucosehaltigen Proben durch einen monoexponentiellen Fit der gemessenen Lebensdauerkurve erfolgen. Beide Erscheinungen lassen auf die Existenz nur einer nicht komplexierten Uranyl(VI)-Spezies schließen. Durch einen Vergleich der mittleren Fluoreszenzlebensdauer von $829,3 \pm 13,5 \mu\text{s}$ und der Bandenpositionen bei 480,8 nm, 500,1 nm, 520,9 nm, 543,1 nm und 566,8 nm mit der Literatur konnten die Beobachtungen mit Bildung von Uranyl(VI)-Carbonat-Spezies erklärt werden. Uranyl(VI)-Carbonate zeigen bei Raumtemperatur keine Fluoreszenz, im gefrorenen Zustand der Probe wird das dynamische Quenchen jedoch unterdrückt und sie fluoreszieren. Die in der Literatur angegebenen Lebensdauern von $962,7 \mu\text{s}$ für den $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ -Komplex und von $883,62 \mu\text{s}$ für den $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex stimmen sehr gut mit dem hier dargestellten Ergebnis überein [104]. Auch die Bandenlagen weichen nur gering von Literaturdaten ab [104]. Uranyl(VI)-Carbonat-Komplexe sind sehr stark [17], weswegen die Komplexbildung durch Glucose bei pH 6 unterdrückt wird. Somit war es erstmalig mittels zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen möglich, eine Komplexbildung bei pH 5 festzustellen. Die Bestimmung der Komplexbildungskonstante zwischen dem Uranyl(VI)-Ion und Glucose bei pH 5 wird im folgenden Kapitel genauer beschrieben.

4.3.1.3. Bestimmung der Komplexbildungskonstante

Für die Bestimmung der Komplexstabilitätskonstante wurden die Hydrolyse-Konstanten des Uran(VI) mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten vom Standardwert für unendliche Verdünnung auf eine Ionenstärke der Lösung von 0,1 M bei 25°C umgerechnet. Zur Umrechnung der Aktivitätskoeffizienten wurde die Theorie der spezifischen Ionen-Wechselwirkung (SIT) angewendet [24]. Die in der Literatur angegebene Dissoziationskonstante (K_d) der Glucose für eine Ionenstärke von 0,1 M bei 25°C beträgt $K_d = 12,34$ [149]. Zusammengefasst sind die für die Bestimmung verwendeten $\log \beta$ -Werte in Tabelle 4-6.

Tabelle 4-6: Hydrolyse-Konstanten bei 25°C und einer Ionenstärke von 0,1 M. Literaturwerte des Uran(VI) [24] mittels SIT umgerechnet.

| Spezies | $\log \beta$ (I = 0 M) | $\log \beta$ (I = 0,1 M) |
|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| UO_2OH^+ | $-5,2 \pm 0,3$ | -5,39 |
| $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ | $-5,62 \pm 0,04$ | -5,84 |
| $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ | $-15,55 \pm 0,12$ | -16,20 |

Die Beteiligung aller Uranyl(VI)-Hydroxo-Spezies am Ausgangsspektrum bei pH 5 ist für die anschließende Bestimmung der Komplexbildungskonstante ungünstig. Deswegen wurde zuerst das Hydroxo-Spektrum (Summe aller Einzelspezies) bei pH 5 aus den Ausgangsspektren der pH-Werte 2 bis 5 bestimmt. Dieses wurde dann mit dem Einzelkomponentenspektrum des freien Uranyl(VI)-Ions, den Hydrolyse-Konstanten der Uranyl(VI)-Hydroxo-Komplexe und der Dissoziationskonstante der Glucose in das Computerprogramm SPECFIT als feststehende Werte eingelesen. Als variable Größe dienten die Tieftemperaturspektren bei pH 5. Durch die Änderung der Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von der Glucosekonzentration kann das Programm die Komplexbildungskonstante und die Einzelkomponentenspektren der beteiligten Spezies berechnen [70]. Die berechneten Einzelkomponentenspektren sind in Abbildung 4-33 grafisch dargestellt.

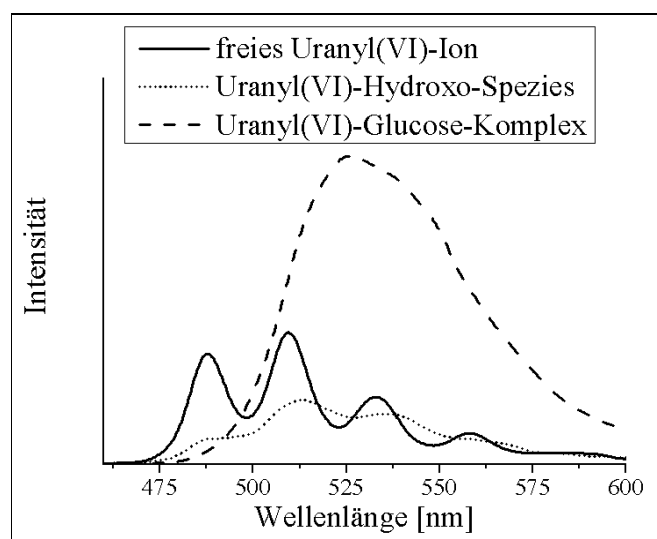
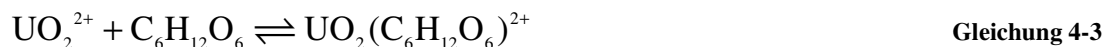


Abbildung 4-33: Einzelkomponentenspektren des freien Uranyl(VI)-Ions, der Uranyl(VI)-Hydroxo-Spezies und des Uranyl(VI)-Glucose-Komplexes berechnet von SPECFIT.

Die Analyse der fluoreszenzspektroskopischen Messungen ergab die Bildung eines 1:0:1-Komplexes zwischen dem Uranyl(VI)-Ion und der Glucose mit einer Komplexbildungskonstante von $\log \beta_{I=0,1 M} = 15,25 \pm 0,96$. Die bestimmte Konstante wurde unter Annahme folgender Komplexbildungsreaktion (Gleichung 4-3) berechnet.



Die Formation eines 1:1-Komplexes zwischen dem Uranyl(VI)-Ion und der Glucose beschrieb bereits Tajmir-Riahi in seiner Studie von 1988 [63]. Dabei erfolgte die Bindung einer Uranyl(VI)-Einheit über die Hydroxylgruppen am C1- und C2-Atom eines Glucose-Moleküls (Abbildung 2-12). Durch die von mir eingesetzte Methode der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie war es nicht möglich die vorgeschlagene Bindung zu bestätigen. Nur das breitbandige Einkomponentenspektrum des Uranyl(VI)-Glucose-Komplexes (Abbildung 4-33) deutet auf eine Bindung über die Hydroxylgruppen der Glucose hin, denn diese breite Spektrenform zeigt sich auch bei den anorganisch gebundenen Uranyl(VI)-Hydroxo-Spezies [84]. Im Vergleich zu diesen besitzt die Uranyl(VI)-Glucose-Spezies mit $\log \beta_{I=0,1 M} = 15,25 \pm 0,96$ die deutlich höhere Komplexbildungskonstante. In biogeochemischen Transportverhalten wird die Bildung des Glucose-Komplex allerdings eher eine untergeordnete Rolle spielen, da durch die Anwesenheit der hohen Carbonat-Konzentration, die Uranyl(VI)-Carbonat-Spezies durch die höheren Komplexbildungskonstanten (z.B. $\log_{10} K^\circ = 21,6 \pm 0,3$ für den $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex [150]) die Uranspeziation dominieren.

Aber nicht nur nicht die Bindungsform des Urans, sondern auch die Oxidationsstufe ist für das Transportverhalt in der Umwelt relevant. Deswegen wurde wie bei der Betrachtung zur Wechselwirkung der Citronensäure mit Uran der Einfluss der Glucose auf den Oxidationszustand des sechswertigen Urans untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel zusammengefasst.

4.3.2. Reduktion von Uran(VI) durch Glucose

Die Reduktion von Uran(VI) durch Glucose konnte nur unter Inertgasbedingungen bei Bestrahlung mit Neonlicht beobachtet werden. Eine Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) unter aeroben oder dunklen Versuchsbedingungen war spektroskopisch nicht nachweisbar. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich somit nur auf die photochemische Reduktion unter Inertgasatmosphäre.

4.3.2.1. pH-Abhängigkeit

Zur Betrachtung der pH-Abhängigkeit der Reduktion wurden Uranyl(VI)-Lösungen mit einer Ausgangskonzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M, $1 \cdot 10^{-4}$ M und $5 \cdot 10^{-4}$ M in Anwesenheit von 0,01 M Glucose untersucht. Dafür wurden die Proben im pH-Wertbereich von 4 bis 9 hergestellt und 7 Tage unter Bestrahlung mit Neonlicht geschüttelt. Der eingestellte pH-Wert wurde jeden Tag überprüft und gegebenenfalls nachgestellt.

Schon nach einigen Stunden zeigten sich die zu Anfang gelben Lösungen leicht trüb und nach 1 bis 2 Tagen waren bei den höheren pH-Werten ($\text{pH} > 6$) braune Ausfällungen deutlich erkennbar. Nach 7 Tagen wurden die Lösungen zentrifugiert, der Niederschlag wurde zweimal gewaschen und anschließend für UV/VIS-Spektroskopie in 1 M HClO_4 aufgelöst. Die Absorptionsspektren der gelösten Ausfällungen wiesen eindeutig eine Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) durch das für Uran(IV) typische Bandenmaximum bei 648 nm (Abbildung 3-3) nach. Eine Existenz der metastabilen fünfwertigen Oxidationsstufe des Urans konnten über den ganzen Betrachtungszeitraum spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Eine Übersicht zum Einfluss des pH-Wertes auf die photochemische Reduktion zeigt Abbildung 4-34. Dabei sind die Ergebnisse der einzelnen U(VI)-Startkonzentrationen und der daraus gebildete Mittelwert in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

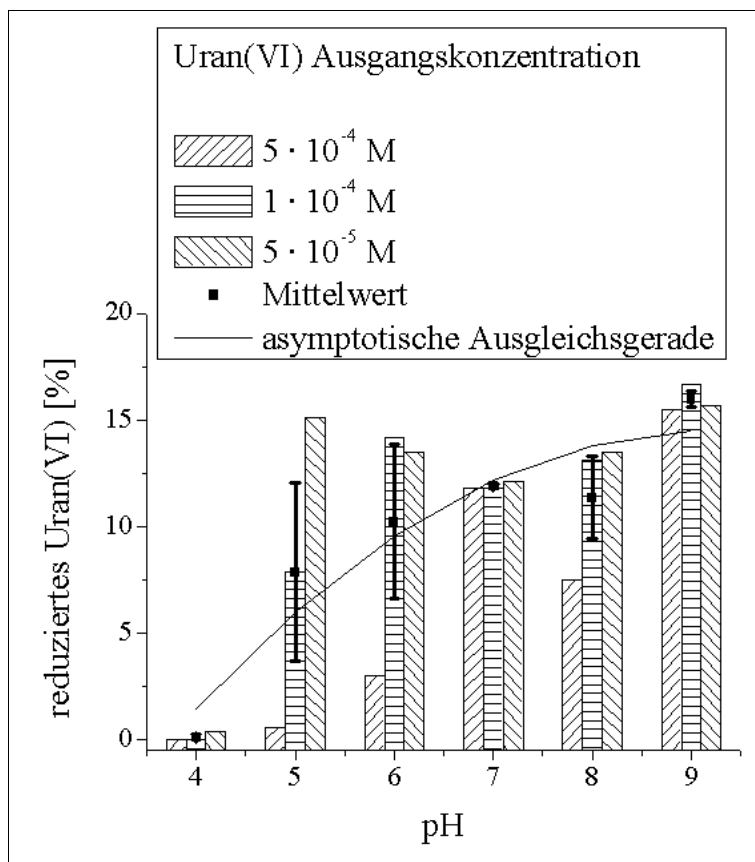


Abbildung 4-34: Anteil an reduziertem Uran(VI) in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 7 d [$c(\text{Glu})=0,01 \text{ M}$, $I=0,1 \text{ M}$]

Eine Reduktion von Uran(VI) konnte bei pH 4 nur bei der höchsten Startkonzentration von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ beobachtet werden. In den Lösungen mit den niedrigeren U(VI)-Konzentrationen wurde das Uran über den gesamten Versuchszeitraum als Uran(VI) identifiziert. Bei einem pH-Wert von 5 nimmt der Anteil an gebildetem Uran(IV) mit Erhöhung der Uran(VI)-Ausgangskonzentration zu. Mit weiterer Zunahme an Basizität (pH 6 und 8) zeigen nur die Versuchsreihen mit einer Startkonzentration von $U(\text{VI})_{\text{Start}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ eine deutliche Abweichungen vom Mittelwert der Reduktion. Über den gesamten pH-Wertbereich steigt der Anteil an Uran(IV) mit Erhöhung des pH-Wertes asymptotisch an und erreicht bei pH 9 sein Maximum von 16 %.

Die unvollständige Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) könnte auf eine parallele Ausfällung von Uran(VI)- und Uran(IV)-Feststoffen als Hydroxo- oder organische Komplexspezies oder mit der Bildung eines gemischten Uran(VI)-Uran(IV)-Feststoffes als mögliches Reaktionsprodukt der Redoxreaktion erklärt werden. Die Betrachtung zur Identifizierung des gemischten Uran(VI)-Uran(IV)-Feststoffes als Reaktionsprodukt der Redoxprodukte schließt sich im nächsten Abschnitt an.

4.3.2.2. Identifizierung der Reaktionsprodukte der Redoxreaktion

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte der Redoxreaktion erwies sich als schwierig, da es sich bei dem ausgefallenen braunen Feststoff um eine Mischung aus vierwertigen und sechswertigen Uran handelte. In diesem Feststoff befand sich in Abhängigkeit vom pH-Wert der Großteil des ursprünglich in der Ausgangslösung eingesetzten Urans. Unter Sauerstoffzufuhr oxidierte der im braunen Feststoff enthaltene Uran(IV)-Anteil sehr rasch zu Uran(VI). Deutlich wurde diese Reaktion durch den Farbumschlag der Ausfällung von braun zu gelb. Im Absorptionsspektrum der in Säure gelösten, gelben Ausfällung konnte kein Uran(IV) mehr nachgewiesen werden. Das Verhältnis zwischen vier- und sechswertigen Uran im Niederschlag zeigt sich unabhängig von der Ausgangskonzentration der Urans und lag bei 1:5. Diese Erkenntnisse über die braune Ausfällung lassen auf eine Bildung eines gemischten Uran(VI)-Uran(IV)-Feststoffe als Reaktionsprodukt in der photochemischen Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) schließen.

Die chemische Veränderung des Uran(VI) und der Glucose in der Lösung durch die Bestrahlung mit Neonlicht zeigt das ATR FT-IR-Spektrum in Anhängigkeit der Versuchszeit.

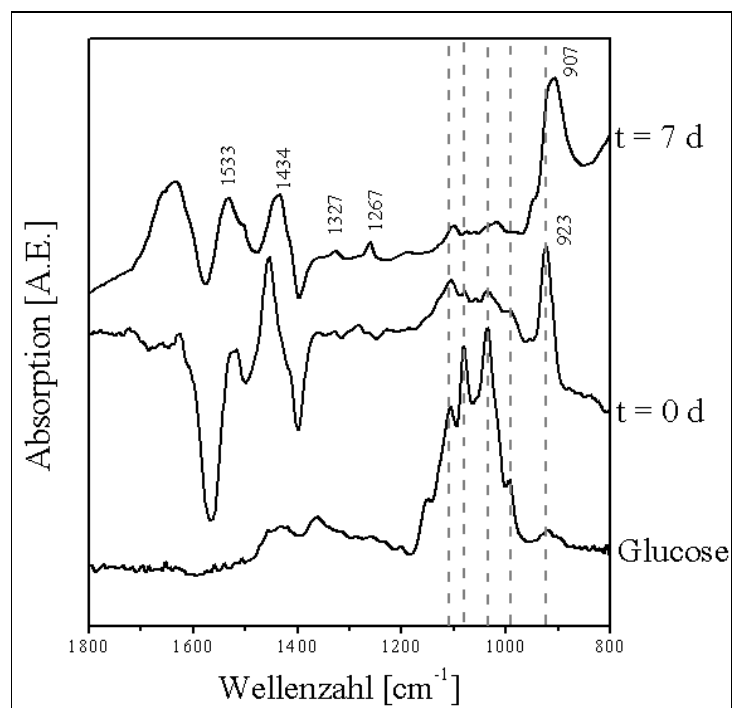


Abbildung 4-35: Zeitliche Änderungen der ATR FT-IR-Spektren bei der Reduktion von Uran durch Glucose [$c(\text{U})=5 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\text{Glu})=0,01$ M, $I=0,1$ M, pH 6] im Vergleich zum Glucose Spektrum [$c(\text{Glu})=1$ M, pH 6]

In der Abbildung 4-35 sind die Infrarot-Spektren der frisch präparierten Lösung und der Versuchslösung nach 7 Tagen dargestellt. In der Ausgangslösung (Tag 0) liegt das Uran mit einem Bandenmaximum bei 923 cm^{-1} als Uranyl(VI)-Hydroxo-Komplex [99] vor und auch die Banden der Glucose sind zwischen 1200 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} erkennbar. Nach 7 Tagen ist die Existenz der Glucose-Banden im Spektrum nur noch zu erahnen. Die Ausbildung der Banden bei 1533 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} und die Verschiebung der Uranyl(VI)-Bande zu 907 cm^{-1} weisen auf die Anwesenheit von Carbonat- [151] oder Carboxyl-Gruppen [152] hin. Durch das Arbeiten unter Inertgasatmosphäre kann die Bildung von Carbonat jedoch ausgeschlossen werden. Die auftretenden Veränderungen erfolgen somit durch die Oxidation der Glucose zur Carbonsäure. Die symmetrische und antisymmetrische Carboxyl-Schwingung ($\nu_s(\text{COO}^-)$ und $\nu_{as}(\text{COO}^-)$) ist also der Bildung der Gluconsäure, Glucuronsäure oder Glucarsäure zuzuordnen. Auch das Absinken des pH-Wertes zwischen den Versuchstagen lässt auf die Entstehung dieser Säuren schließen. Bei der Oxidation zu den Säuren werden H^+ -Ionen freigesetzt, welche den pH-Wert der Lösung absinken lassen können. Das Infrarot-Spektrum des abgetrennten Feststoffes in KBr besitzt nur eine charakteristische Bande bei 910 cm^{-1} , die sich gegenüber der Bande der Suspension bei der Durchflussmessung von 907 cm^{-1} nicht nennenswert unterscheidet. Die Untersuchungen des Feststoffes und der Suspensionen ($U_{\text{Total}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, $\text{Glu} = 1 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, $\text{pH } 6$) mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie zeigen weder bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm noch bei einer von 410 nm ein Uran-Fluoreszenzsignal. Auch die Messungen bei tiefen Temperaturen, um eventuell auftretende Quencheffekte auszuschließen, brachten das gleiche Ergebnis. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Ausfällung keine Mischung aus individuellen Uran(VI)- und Uran(IV)-Feststoffen ist, sondern eine gemischte Uran(VI)-Uran(IV)-Festphase ohne Fluoreszenzeigenschaften.

Nach Betrachtung aller Einzelnachweise mittels verschiedenster Techniken ergibt sich für die Redoxreaktion zwischen dem sechswertigen Uran und Glucose folgende Gleichung 4-4:



Gleichung 4-4

Bei der photochemischen Reduktion von Uran(VI) durch Glucose wird diese zu Gluconsäure ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$) oxidiert und das gebildete Uran(IV) fällt als gemischter Uran(VI)-Uran(IV)-Feststoff aus. Dieser Feststoff hat eine ähnliche Struktur zu der von Burns et al. (1997) beschriebenen Uran(VI)-Uran(IV)-Mischphase Ianthinit [153].

Die von ihnen publizierte Summenformel von $[(U^{IV})_2(U^{VI}O_2)_4O_6(OH)_4(H_2O)_4](H_2O)_5$ unterscheidet sich deutlich von der Formel $U^{IV} \cdot 5 U^{VI}O_3 \cdot 10,56 \cdot H_2O$, die Guillemin und Protas (1959) in ihrer Studie publizierten [154]. Die in dieser Arbeit angegebene Summenformel für die Uran(IV)-Uran(VI)-Mischphase ist eine Mischung aus den beiden bekannten Formeln und beschreibt am besten die Zusammensetzung des amorphen Feststoffes. Die Oxidation von Glucose zu Gluconsäure bei der Reduktion von Uran(VI) ist mit der Arbeit von Bayen et al. (2005) [155] gut vergleichbar. Die Studie beschreibt die katalysierte Oxidation von Glucose in Anwesenheit von Chrom(VI). Bei der Reaktion wird das in Lösung vorliegende Hydrogenchromat ($HCrO_4^-$) erst zu Chrom(IV) und anschließend weiter zu Chrom(III) reduziert. Dabei wird die Glucose zu Gluconsäure oxidiert.

4.3.2.3. Reduktion durch verschiedene Zuckerderivate

Um den Einfluss der Isomerie, der Größe und der Funktionalität des Zuckermoleküls auf die photochemische Reduktion zu untersuchen wurde die Uran(VI)-Reduktion durch Fructose, Xylose, Glucosamin, N-Acetyl-Glucosamin und Glucose-6-phosphat (G6P) bei pH 6 betrachtet. Der Versuchszeitraum betrug 7 Tage. Den Anteil an reduziertem Uran(VI) durch die fünf Zuckerderivate im Vergleich zu Reduktion durch Glucose zeigt das linke Säulendiagramm der Abbildung 4-36.

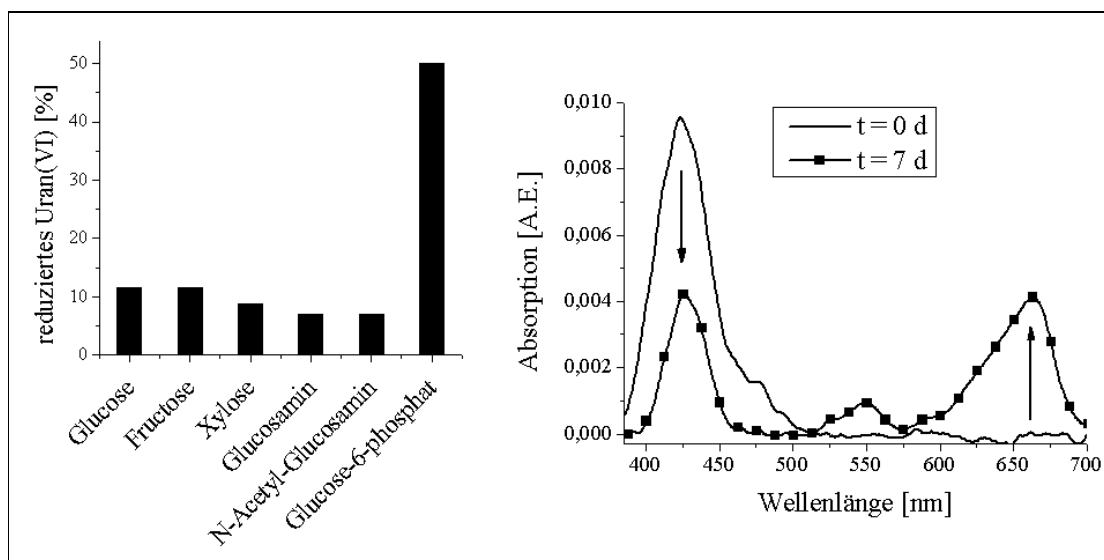


Abbildung 4-36: links: Reduziertes Uran(VI) durch Glucose, Fructose, Xylose, Glucosamin, N-Acetyl-Glucosamin und Glucose-6-Phosphat rechts: Absorptionsspektrum einer frisch präparierten Uran(VI)-Lösung und im Vergleich die Lösung nach 7 Tagen Reaktionszeit [$c(\text{U(VI)})=5 \cdot 10^{-4}$ M U(VI), $c(\text{G6P})=0,01$ M, pH 6]

In den Reduktionsansätzen mit Fructose, Xylose, Glucosamin und N-Acetyl-Glucosamin bildeten sich wie bei der Reduktion durch Glucose nach 1 bis 2 Tagen braune Ausfällungen. Dagegen zeigten die Lösungen versetzt mit Glucose-6-Phosphat keine Veränderung. Nach 7 Tagen wurden die Proben zentrifugiert, die Ausfällungen gewaschen und für die UV/VIS-Messungen in 1 M HClO_4 gelöst. Auch nach 7 Tagen war kein Niederschlag im Glucose-6-Phosphat-System feststellbar und die Lösung wurde direkt für UV/VIS-Spektroskopie verwendet. Alle Absorptionsspektren zeigten die typischen Uran(IV)-Banden im Wellenlängenbereich von 600 nm bis 700 nm.

Die Isomerie des Zuckers hat keinen Einfluss auf die Reduktion. Beide C₆-Zucker reduzieren mit 11,5 % (Fructose) und 11,3 % (Glucose) fast den identischen Anteil von Uran(VI) zu Uran(IV). Die Xylose, als C₅-Zucker, reduziert im Gegensatz dazu nur 8,5 %. Die Größe des Zuckermoleküls hat somit Einfluss auf die Reduktion. Die beiden mit Aminogruppen funktionalisierten Zucker besitzen mit 7 % die gleiche Reduktionskapazität und die zusätzlich eingeführte Acetylgruppe (CH₃COO⁻) in N-Acetyl-Glucosamin hat keinen Einfluss auf die Reduktionseigenschaften.

Bei der photochemischen Reduktion durch Glucose-6-Phosphat würde mit 50 % ein deutlich erhöhtes Reduktionsvermögen gegenüber den anderen Zuckern gefunden. Im Vergleich zu den anderen Redoxreaktionen bildete sich im G6P-System kein gemischter U(IV)-U(VI)-Feststoff. Das reduzierte Uran(IV) lag vielmehr als gelöste Spezies in der Lösung vor. Die Hauptbandenlage des Absorptionsspektrums der wässrigen Uran(IV)-Spezies wurde bei 662 nm bestimmt (Abbildung 4-36, rechts). Im Vergleich zu der typischen Bandenlage des freien U⁴⁺-Ionen bei 648 nm (Abbildung 6-2) ist das G6P um 14 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Eine mögliche Erklärung für diese deutliche Bandenverschiebung ist die Bildung einer U(IV)-G6P-Spezies oder die Uran(IV)-Spezies mit einem Oxidationsprodukt von Glucose-6-Phosphat. U(IV)-Hydroxo-Spezies können ausgeschlossen werden, weil deren Löslichkeit in diesem pH-Wertbereich bei ca. 10⁻⁷ M bis 10⁻⁸ M [140] liegt und somit der Anteil an gelöstem Uran(IV) weit unter den Nachweisgrenzen für Uran(IV) von 10⁻⁴ M bei UV/VIS-Spektroskopie ist (Kapitel 3.1.1). Der molare Extinktionskoeffizient der gebildeten Uran(IV)-Spezies ist 16,5 l/(mol·cm) und somit deutlich geringer als die in Tabelle 6-2 angegebenen Werte.

Zusammengefasst ist die photochemische Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV) durch Zucker unabhängig von der Isomerie des Zuckers, aber abhängig von der Größe (Anzahl der Kohlenstoffatome) und der Funktionalität des Zuckers.

4.3.2.4. Reduktion im gepufferten System

Da in der Natur gepufferte Systeme vorherrschend sind [156, 157], wurde die Reduktion von Uran durch Glucose in einem durch Citronensäure/NaOH (60,3 % / 39,7 %) bei pH 6 gepufferten System sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen untersucht. Schnell wurde deutlich, dass sich durch die im System enthaltene Citronensäure das Verhalten der Reduktion von U(VI) zu U(IV) ändert. Bereits die frisch präparierten Lösungen zeigten eine unterschiedliche Uran(VI)-Speziation gegenüber den Lösungen im ungepufferten System. Das Uranyl(VI)-Ion wird in Anwesenheit der Citronensäure in Form von Citrat-Spezies [42, 44] unterschiedlich gebunden. So bildet sich unter aeroben Bedingungen eine Uranyl(VI)-Citrat-Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei 437 nm und unter anaeroben Bedingungen eine Uranyl(VI)-Citrat-Spezies mit einem Maximum bei 439 nm. Beide Spektren sind deutlich gegenüber der Hauptbande des Uranyl(VI)-Hydroxo-Komplexes bei 430 nm [127] bei der Reduktion von Uran(VI) durch Glucose im ungepufferten Medium verschoben. Im zeitlichen Verlauf der Reduktion wurde im Gegensatz zur Reduktion in Abwesenheit der Citronensäure keine Trübung und anschließende Ausfällung in der Lösung beobachtet. Dennoch zeigt das UV/VIS-Spektrum nach 7 Tagen die Existenz von gelösten Uran(IV)-Spezies sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Sauerstoff (Abbildung 4-37).

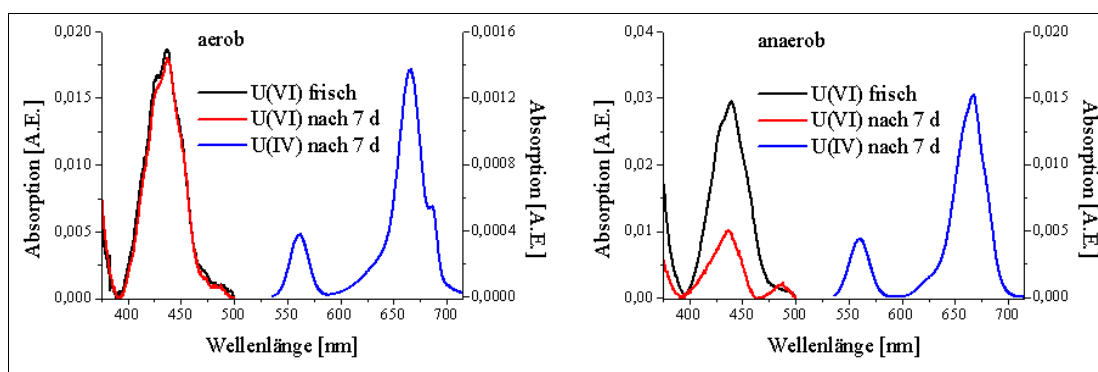


Abbildung 4-37: Vergleich der Reduktion von Uran(VI) im gepufferten System unter aeroben (**links**) und anaeroben Bedingungen (**rechts**) [$c(\text{U})=5 \cdot 10^{-4}$ M, $c(\text{Glu})=0,01$ M, Citrat-Puffer, pH 6]

Die Bestimmung der Urankonzentration der einzelnen Oxidationsstufen wurde über die Abnahme der Absorption des Uran(VI) bei 437 nm und 439 nm durchgeführt.

Unter aeroben Bedingungen wurden 3,8 % und unter anaeroben Bedingungen 33 % des sechswertigen Urans zu vierwertigen Uran reduziert. Die Reduktion unter Luftausschluss war somit zehnmal höher als an Luft, da in Gegenwart von Sauerstoff eine ständige Rückoxidation des vierwertigen Urans stattfinden kann. In Analogie zu den Uran(VI)-Citrat-Spezies bilden die Uran(IV)-Ionen unter den unterschiedlichen Bedingungen verschiedene Komplexe mit Citronensäure. Auch die Hauptbandenlage mit 667 nm für die Uran(IV)-Citrat-Spezies unter Inertgas ist wie bei den Uran(VI)-Citrat-Spezies zu höheren Wellenlängen gegenüber den 665 nm unter O₂-Atmosphäre verschoben. Die beiden detektierten Absorptionsbanden von 665 nm und 667 nm stimmen sehr gut mit den in Suzuki et al. (2006) [45] beschriebenen Uran(IV)-Citrat-Spezies überein. Der Vergleich zwischen den Reduktionen im Citronensäure/NaOH gepufferten und dem ungepufferten System unter Abwesenheit der Citronensäure zeigt mit 33 % eine wesentlich höhere reduzierende Wirkung im gepufferten System gegenüber den 10 % Reduktion allein durch Glucose unter gleichen pH-Wert-Bedingungen (pH 6). Dies ist dadurch zu erklären, dass durch die Bildung von Uranyl(VI)-Citraten kein Uran(VI) durch Ausfällungen aus dem System entzogen wird und somit weiter als Reaktionspartner zur Verfügung steht.

4.4. Zur Bestimmung der Uranspeziation in natürlichen Proben

Durch den Einsatz der Tieftemperaturtechnik konnte auch die Nachweisgrenze für Uran(VI) deutlich gesenkt werden. Kann Uran(VI) unter Raumtemperaturbedingungen bis zu einer Konzentration von 10^{-7} M U(VI) (Minilite-System) nachgewiesen werden, so steigert sich die Empfindlichkeit des Systems bei tiefen Temperaturen (153 K) auf 10^{-10} M U(VI) (Inlite-System). Somit war es möglich, Uran(VI) in unbehandelten natürlichen Proben, wie zum Beispiel handelsüblichen Mineralwässern oder Urin, nicht nur nachzuweisen, sondern auch die chemische Speziation des Uran(VI) direkt spektroskopisch zu bestimmen.

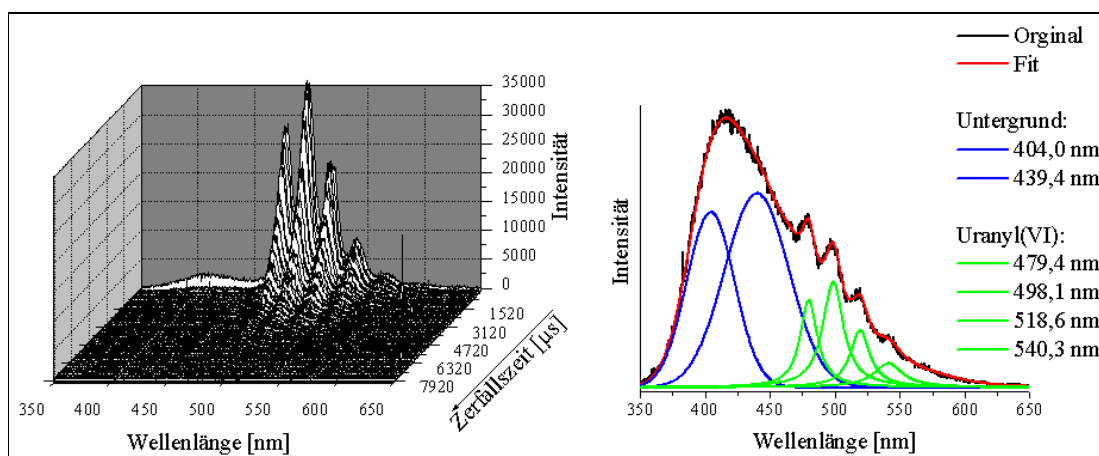


Abbildung 4-38: Spektroskopischer Nachweis von Uran in natürlichen Wässern **links:** cryo-TRLFS-Spektrum von Wasser aus der Nürtinger Heinrichsquelle [$c(\text{U}) = 503,5 \mu\text{g/L} = 2 \cdot 10^{-6}$ M] **rechts:** Peakfit von Uran(VI) im Mineralwasser der Sorte Aquarel [$c(\text{U}) = 0,0968 \mu\text{g/L} = 4 \cdot 10^{-10}$ M]

Uranspeziation im Mineralwasser

In Abbildung 4-38 sind die cryo-TRLFS-Spektren bei 153 K von natürlichen Wässern in zwei Beispielen dargestellt. Auf der linken Seite ist das zeitaufgelöste Spektrum eines Wassers aus der Nürtinger Heinrichsquelle abgebildet, bei dem eine Fluoreszenzlebensdauer von $913,2 \pm 9,1 \mu\text{s}$ bei 153 K für das Uranyl(VI)-Ion bestimmt wurde. Die Emissionsbandenlagen für das Uranyl(VI)-Ion wurden bei den untersuchten Proben bei 479,0 nm, 498,1 nm, 518,9 nm, 540,7 nm und 565,6 nm detektiert. Dafür wurden die Bandenpositionen aller einzelnen Messungen (Abbildung 4-38 rechts) gemittelt.

Durch den Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Werten für die Fluoreszenzlebensdauer von $883,62 \mu\text{s}$ und den Emissionsbandenlagen bei $479,6 \text{ nm}$, $499,2 \text{ nm}$, $519,9 \text{ nm}$, $542,4 \text{ nm}$ und $565,6 \text{ nm}$ [104] kann der Uranyl(VI)-Tricarbonat-Komplex ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) als dominante Spezies in den untersuchten Wässern identifiziert werden. Frühere Untersuchungen zur Uranspeziation in natürlichen Gewässern bestätigen dies Ergebnis [21, 22].

Uranspeziation im Urin

Um den Metabolismus und die toxische Wirkung des Urans auf den menschlichen Körper genauer zu verstehen, ist es wichtig, die Uranspeziation in Biofluiden zu kennen. In dieser Arbeit konnte die chemische Bindungsform des Urans im Urin direkt durch die cryo-TRLFS nachgewiesen werden. Die Analyse der aufgenommenen TRLFS-Spektren von verschiedenen natürlichen und synthetisch hergestellten Urinen und ausgewählten Vergleichslösungen erfolgte dabei auf eine spezielle Art. Für die quantitative Auswertung von Mehrkomponentensystemen wird die zweite Ableitung des Spektrums gebildet [148]. Die genauen Bandenlagen werden aus den Minima der zweiten Ableitung bestimmt.

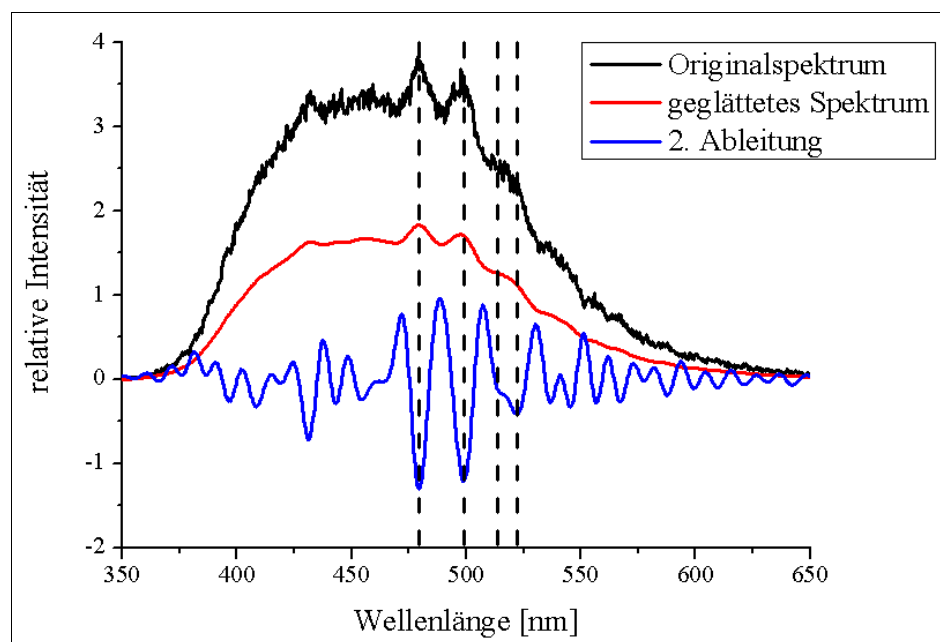


Abbildung 4-39: Beispiel für die Bildung der zweiten Ableitung eines Spektrums von einem natürlichen Urin [mit $c(\text{U})=5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ versetzt, pH 6,86]

In Abbildung 4-39 ist grafisch die schrittweise Umwandlung einer mit Uran versetzten natürlichen Urinprobe dargestellt. Durch den hohen Anteil an Organika ist der Untergrund des Originalspektrums im Bereich von 400 nm bis 600 nm deutlich erhöht und das Uranspektrum hebt sich nur leicht gegenüber dem Untergrundspektrum ab. Durch Glättung mittels FFT Filter (Fast Fourier Transformation) des Ausgangsspektrums werden die typischen Uranyl(VI)-Banden im Bereich von 475 nm bis 550 nm besser hervorgehoben, dennoch ist eine genaue Bestimmung der Bandenlagen schwierig. Erst die Minima der zweiten Ableitung dieses geglätteten Spektrums zeigen scharfe Banden mit denen es möglich ist, die exakten Bandenpositionen zu bestimmen.

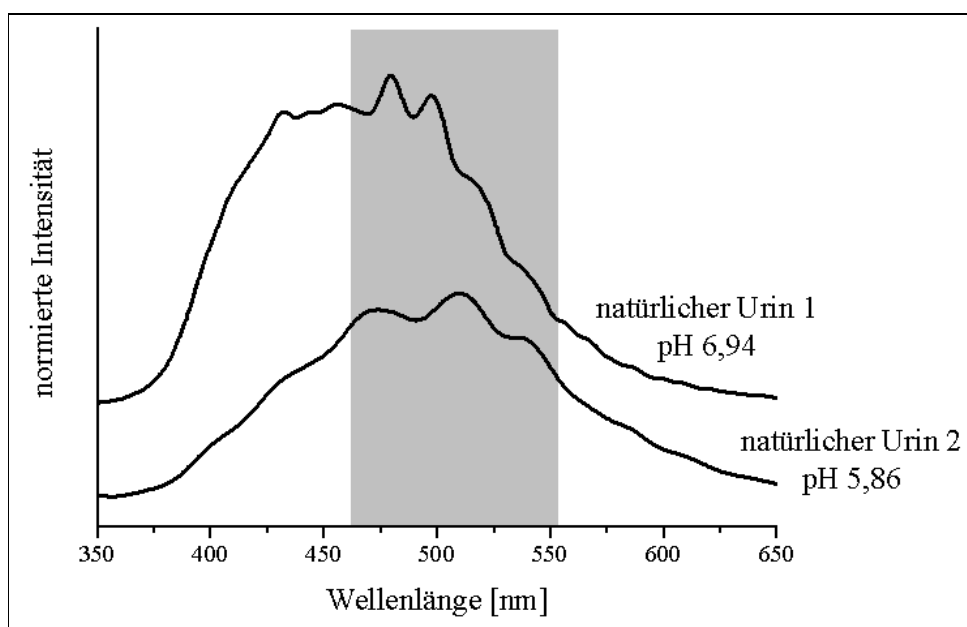


Abbildung 4-40: Vergleich der cryo-TRLFS-Spektren von natürlichem Urin 1 [$c(\text{U})=8,5 \cdot 10^{-9}$ M, pH 5,89] mit natürlichem Urin 2 [mit $c(\text{U})=5,0 \cdot 10^{-7}$ M versetzt, pH 6,86]

Für die Bestimmung der Uranspeziation im Urin wurden zwei verschiedene natürliche Urinproben, mit Uran versetzten synthetische Urine und eine Vielzahl von Referenzproben unterschiedlichster Zusammensetzung bei -120°C mittels TRLFS gemessen. Die zwei natürlichen Urine unterschieden sich im pH-Wert. Der Urin mit dem pH-Wert von 5,86 enthielt in seiner natürlichen Zusammensetzung die Urankonzentration von $8,5 \cdot 10^{-9}$ M. Bei dem Urin mit dem höheren pH-Wert von 6,94 wurde Uran in einer Konzentration von $5,0 \cdot 10^{-7}$ M hinzugefügt, weil dieser von Natur aus kein Uran enthielt.

Für beide Konzentrationen konnte ein typisches Uransignal im geglätteten Fluoreszenzspektrum der beiden natürlichen Urine detektiert werden. In Abbildung 4-40 ist der Vergleich der Fluoreszenzspektren der zwei natürlichen Urine mit den unterschiedlichen pH-Werten dargestellt und der typischen Fluoreszenzbereich des Uranyl(VI)-Ion grau unterlegt. Eine Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern in den natürlichen Urinen war nicht möglich, da durch den hohen Anteil an Organika das Untergrundspektrum im Bereich von 350 nm bis 650 nm erhöht war und das Uranspektrum sich nur leicht gegenüber dem Untergrundspektrum abhob. Der Vergleich der Bandenlagen des Uran(VI) in den zwei Urinproben zeigt deutlich die Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals vom pH-Wert. In der Probe mit dem höheren pH-Wert ist der Fingerprint des Uranyl(VI)-Ions zu niedrigeren Wellenlängen gegenüber der Probe mit dem niedrigeren pH-Wert verschoben. Das deutet auf eine unterschiedliche Uranspeziation im Urin hin. Die aus der zweiten Ableitung bestimmten Peakminima für den natürlichen Urin 1 befinden sich bei 479,5 nm, 498,9 nm und 522,2 nm mit einer Schulter bei 514,0 nm.

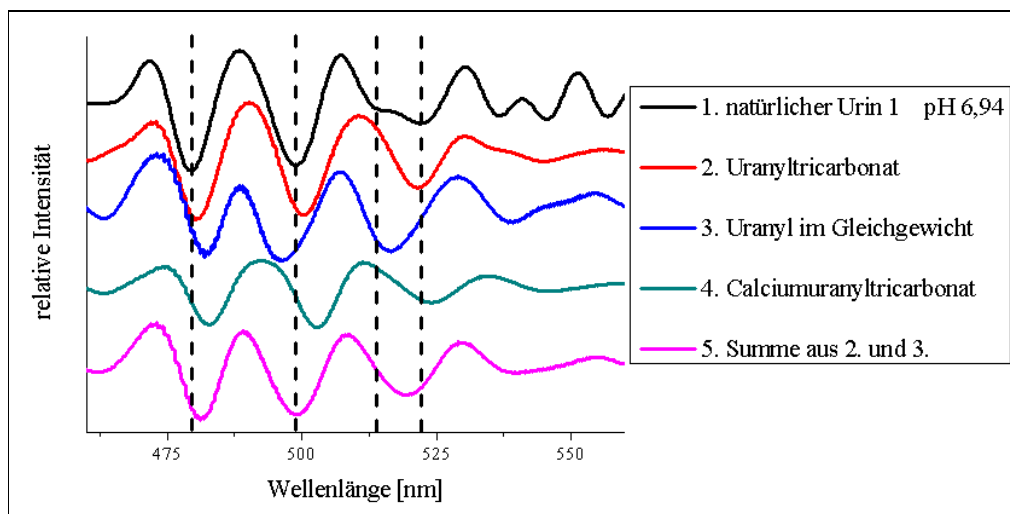


Abbildung 4-41: Vergleich der cryo-TRLFS-Spektren von natürlichem Urin 1 [$c(\text{U})=5,0 \cdot 10^{-7}$ M, pH 6,94] mit verschiedenen carbonathaltigen Referenzproben

Diese Blauverschiebung und der Vergleich mit den Referenzproben zeigt eine Dominanz des Fluoreszenzspektrums durch Uranyl(VI)-Carbonat-Spezies. Die Summe der zweiten Ableitungen aus dem Spektrum von Uranyl(VI)-Tricarbonato (Spektrum 2, Abbildung 4-41) und dem Spektrum des Uranyl(VI)-Ions im Gleichgewicht des $\text{UO}_2^{2+}\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ Systems (Spektrum 3, Abbildung 4-41) liefert die beste Übereinstimmung mit der zweiten Ableitung des natürlichen Urins 1.

Dominiert werden die Uranspeziationen in den Referenzsystemen von dem gemischten $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ -Komplex und dem $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex. Die Berechnung der Speziesverteilung in den Referenzsystemen erfolgte mit Hilfe des Speziationsprogrammes EQ3/6 (Wolery, 1992, [158]) unter Einbeziehung der Komplexbildungskonstanten nach Guillaumont et al. (2003) [17]. Diese Dominanz spiegelt sich somit in dem natürlichen Urin 1 wieder. Die Anwesenheit des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Komplexes konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Bei dem zweiten Urin mit dem niedrigeren pH-Wert ist die genaue Bestimmung der Uranspeziation schwierig, weil sich mit abnehmenden pH-Wert auch Uranyl(VI)-Komplexe mit verschiedenen anderen anorganischen und organischen Liganden bilden können. Die Uranspeziation wird somit nicht mehr allein von Uranyl(VI)-Hydroxo- und -Carbonato-Spezies bestimmt (Abbildung 2-2 b).

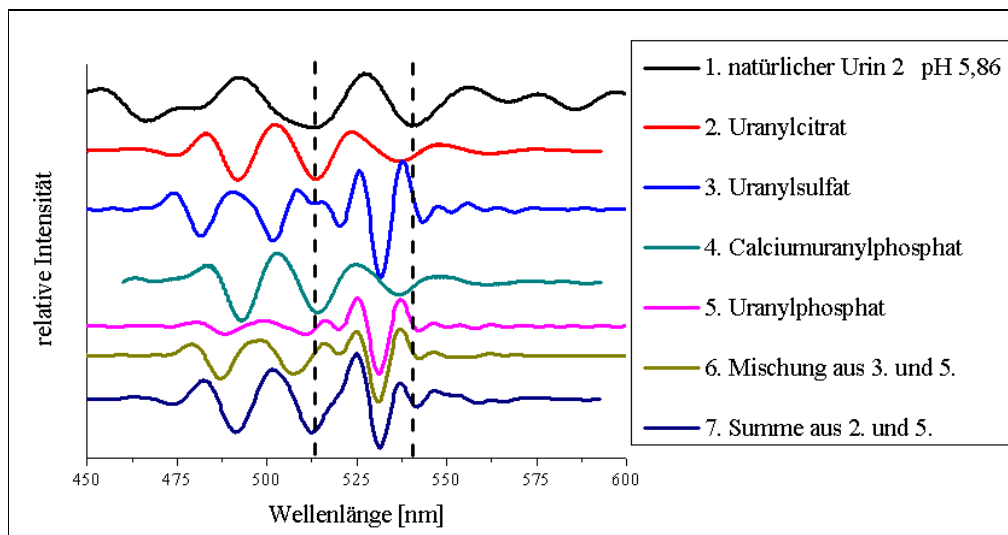


Abbildung 4-42: Vergleich der cryo-TRLFS-Spektren von natürlichem Urin 2 [$c(\text{U})=8,5 \cdot 10^{-9}$ M, pH 5,86] mit verschiedenen anorganischen und organischen Referenzproben

Ein Vergleich mit verschiedenen möglichen Referenzspektren unterschiedlicher Zusammensetzung zeigt Abbildung 4-42. Die Hauptbanden der Uranyl(VI)-Spezies des natürlichen Urins 2 wurden bei 513,3 nm und 540,6 nm bestimmt. Bei der in den Referenzspektren auftretenden scharfen Bande bei 531,5 nm handelt es sich nicht um eine zusätzlich auftretende Bande bei tiefen Temperaturen, sondern um den Laserdispersionspeak des Anregungslasers (entstanden durch Beugung in 2. Ordnung am Gitter des Spektrographen). Die Spektren der Referenzproben zeigten im Gegensatz zu dem Spektrum des natürlichen Urins 2 Banden geringere Halbwertsbreiten.

Das weist auf eine Überlagerung verschiedener Uran-Spezies im Spektrum des natürlichen Urins hin. Die beste Anpassung an das aufgenommene Spektrum des natürlichen Urins 2 liefert die Summe (7. Spektrum, Abbildung 4-42) aus den Spektren des Uranyl(VI)-Citrates (1:0:1-Komplex) (2. Spektrum, Abbildung 4-42) und des Uranyl(VI)-Phosphates (5. Spektrum, Abbildung 4-42).

In den beiden untersuchten Urinproben unterschied sich die Uranspeziation deutlich voneinander. Während bei höheren pH-Werten ($> 6,5$) das Uran als gemischter Uranyl(VI)-Hydroxo-Carbonat-Komplex und als Uranyl(VI)-Tricarbonato-Komplex vorliegen, wird das Uran bei niedrigeren pH-Werten ($< 6,5$) als Citrat- und Phosphat-Komplex gebunden.

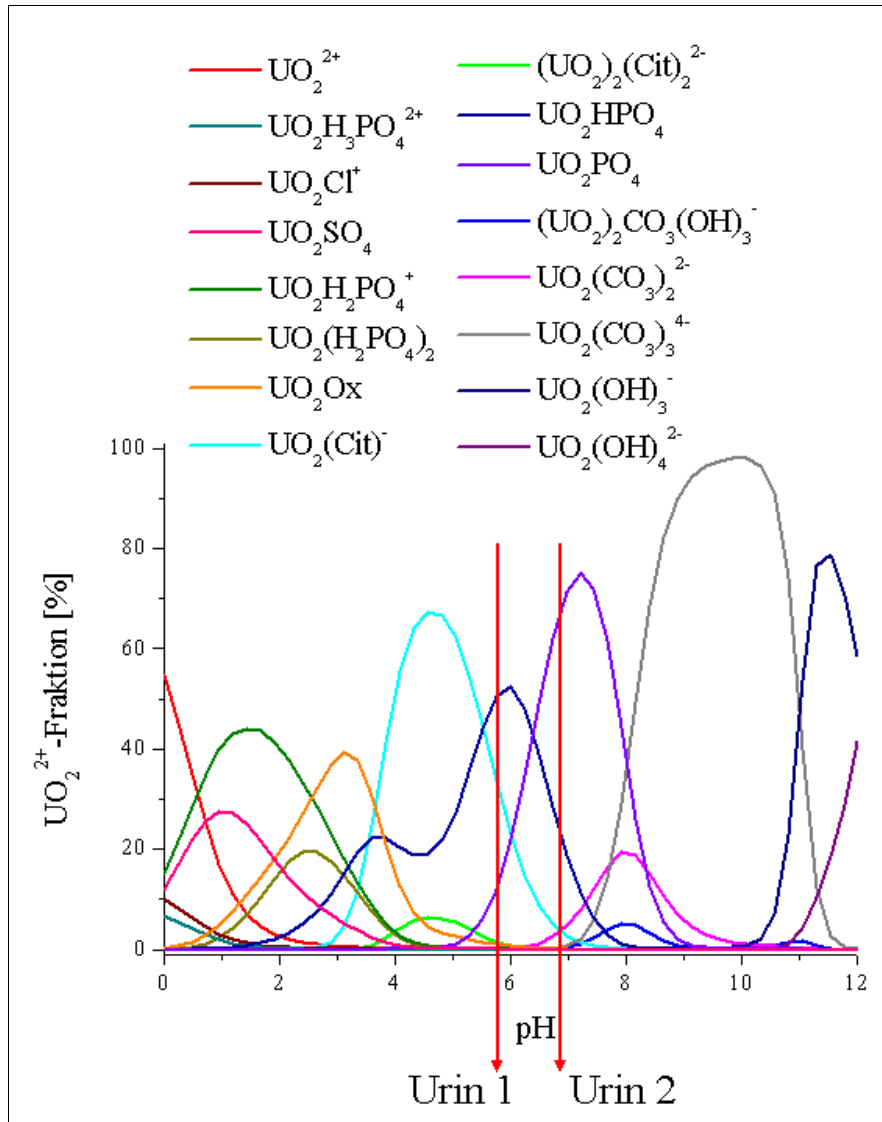


Abbildung 4-43: Uran(VI)-Speziation im synthetischen Urin nach Ebisuno et al. (1997) [159]

Die Arbeit von Sutton et al. (2004) [160] und eine mit den bekannten Komplexbildungskonstanten berechnete Uranspeziation in einem synthetischen Urin nach Ebisuno et al. (1997) [159] untersetzten diese Ergebnisse deutlich. Sutton et al. (2004) beschreibt in seiner Studie zu Uran(VI)-Modellspeziationen in verschiedenen Biofluiden die Dominanz von Phosphat- und von Carbonat-Komplexen, in welchen das Uranyl(VI)-Ion als $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ - oder als $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Spezies vorliegt. Auch die berechnete Uranspeziation in dem synthetischen Urin wird ab einem pH-Wert von 6 durch die Bildung von verschiedenen Uranyl(VI)-Phosphat- und Uranyl(VI)-Carbonat-Komplexen bestimmt (Abbildung 4-43). Im Gegensatz zu Sutton et al. (2004) wird aber in dieser Arbeit von Ebisuno et al. (1997) der Anteil der organischen Substanzen des Urins mitbetrachtet. Der Anteil an Citronensäure im Urin beträgt, je nach Ernährungsweise, ca. 3 mmol [161]. Durch die große Affinität von Uranyl(VI)-Ionen mit den Salzen der Oxalsäure und Citronensäure starke Komplexe zu bilden und die relativ hohe Konzentration organischer Säuren im Urin gegenüber den anorganischen Bestandteilen, wird die Speziation unter einem pH-Wert kleiner 6 durch diese Spezies mitbestimmt. Diese Uranyl(VI)-citrate konnten ebenfalls direkt durch die cryo-TRLFS im Urin nachgewiesen werden.

5. Anwendung der Erkenntnisse auf die zukünftige Betrachtung uranhaltiger Umweltsysteme

Für zukünftige Arbeiten bieten die erhaltenen Ergebnisse sowohl chemisch als auch methodisch eine Vielzahl von neuen Ansatzmöglichkeiten. Der Nachweis über die Existenz der Uran(V)-Fluoreszenz und die darauf folgende mikroskopische Visualisierung und Verifizierung der Anregungswellenlängen sind nur die nötigen spektroskopischen Grundlagen, welche zur fluoreszenzspektroskopischen Analyse des fünfwertigen Urans nötig sind. Die entdeckten fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften können zur Aufklärung der Uran(V)-Speziation, zum Uran(V)-Nachweis als Bestandteil ablaufender Redoxreaktion oder zur Uran(V)-Lokalisierung in natürlichen Proben mittels Fluoreszenzmikroskopie dienen. Methodisch öffnet diese Arbeit durch die Kopplung der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie mit der Tieftemperaturtechnik völlig neue Anwendungsgebiete. Durch die Kombination dieser Techniken konnte nicht nur die Nachweisgrenze für Uran(VI) um mehrere Größenordnungen auf 10^{-10} M gesenkt werden, sondern es gelang auch die direkte spektroskopische Bestimmung der Uran(VI)-Speziation in natürlichen Medien (Mineralwasser und Urin). Ein weiteres Einsatzgebiet liegt in der spektroskopischen Bestimmung von Komplexbildungskonstanten. Anhand solcher ablaufenden Komplexbildungsreaktionen und der auftretenden Redoxreaktionen können generelle Aussagen über das Umweltverhalten des Urans getroffen werden. Die wichtigsten Ergebnisse zur Wechselwirkung von Uran mit den Bioliganden Citronensäure und Glucose werden in den nächsten zwei Anstrichen verglichen und eingeordnet. Dabei wird generell zwischen den Komplexbildungs- und den Redoxreaktionen unterschieden.

5.1. Komplexbildungsreaktionen

Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten erfolgte durch spektroskopische Messungen bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen (-120°C). Bei den erhaltenen Komplexbildungskonstanten können nur Werte bei gleichen Bestimmungstemperaturen miteinander diskutiert werden. Ein Vergleich der Werte untereinander ist nicht möglich, da die Komplexbildungskonstante temperaturabhängig ist. In der Literatur werden hauptsächlich Messungen und Extrapolationen der Konstanten zu höheren Temperaturen publiziert.

Durch die Anwendung der cryo-TRLFS war es erstmalig möglich, Komplexbildungskonstanten bei tiefen Temperaturen zu bestimmen und bei Raumtemperatur nicht fluoreszierende Spezies bei -120°C spektroskopisch zu charakterisieren. Durch die Überführung der flüssigen Proben in den gefrorenen Zustand wurden Quencheffekte weitestgehend zurückgedrängt und es konnte eine Ermittlung der Komplexbildungskonstante durch Bandenverschiebung durchgeführt werden. Sowohl für das Uranyl(VI)-Glucose- als auch für das Uranyl(VI)-Citronensäure-System wurden Konstanten bestimmt. Das resultierende Speziationsdiagramm eines gemischten Modellsystems ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

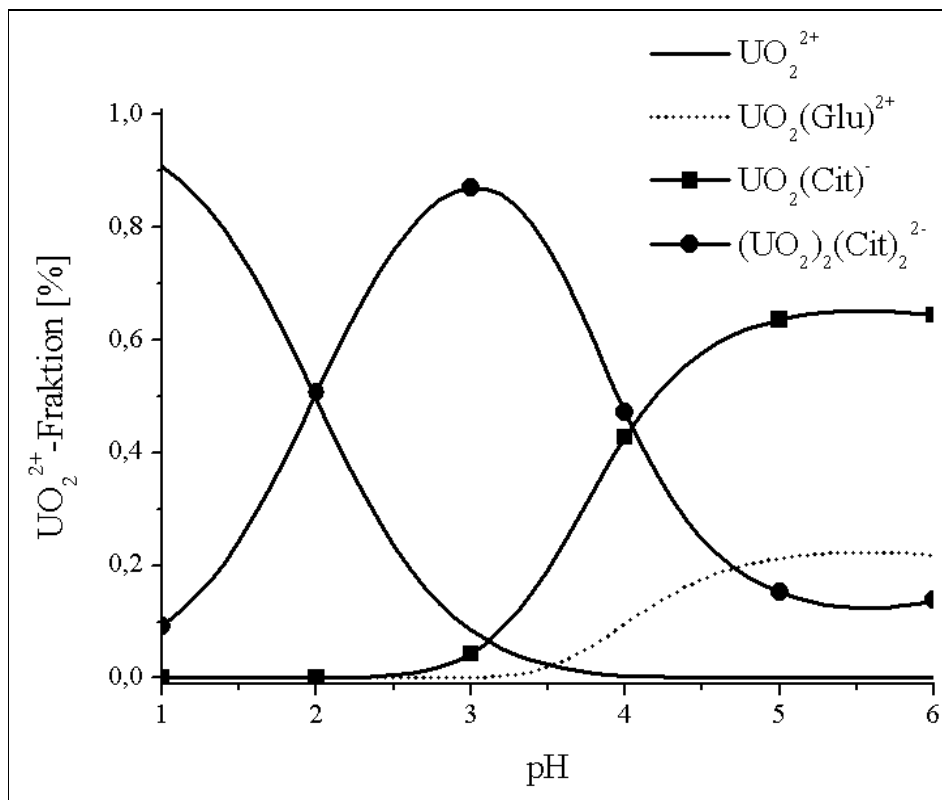


Abbildung 5-1: Uranyl(VI)-Speziationsdiagramm im Uran(VI)-Glucose-Citronensäure-Modellsystem [$c(\text{UO}_2^{2+}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{L}) = 0,01 \text{ M}$, $T = -120^{\circ}\text{C}$]

Im stark sauren pH-Wertbereich ($\text{pH} < 2$) dominiert das freie Uranyl(VI)-Ion die Speziation. Mit zunehmendem pH-Wert bilden sich die organischen Uranyl(VI)-Komplexe, wobei zwischen pH-Wert 2 und 4 die Glucose-Spezies und ab einem pH-Wert von 4,5 die Citrat-Spezies die Uranyl(VI)-Speziation bestimmen.

Für die Vorhersage des Umweltverhaltens von Uran ist es allerdings ungenügend nur die Uran(VI)-Speziation in sterilen Modellsystemen ohne die Berücksichtigung von Hydroxo- und Carbonato-Spezies zu kennen. Vielmehr ist die Zusammensetzung in umweltnahen Systemen von entscheidender Bedeutung. Diese unterscheiden sich deutlich von den Modellsystemen durch den Anteil an organischen Liganden. Der Anteil an organischen Liganden ist im Vergleich zu den anorganischen Liganden in den natürlichen Wässern gering und in Mooren, Sümpfen und Biofluiden, wie Blut, Urin und Speichel deutlich höher. Somit werden die organischen Uranyl(VI)-Komplexe eher in den komplexeren Fluiden von größerer Bedeutung sein.

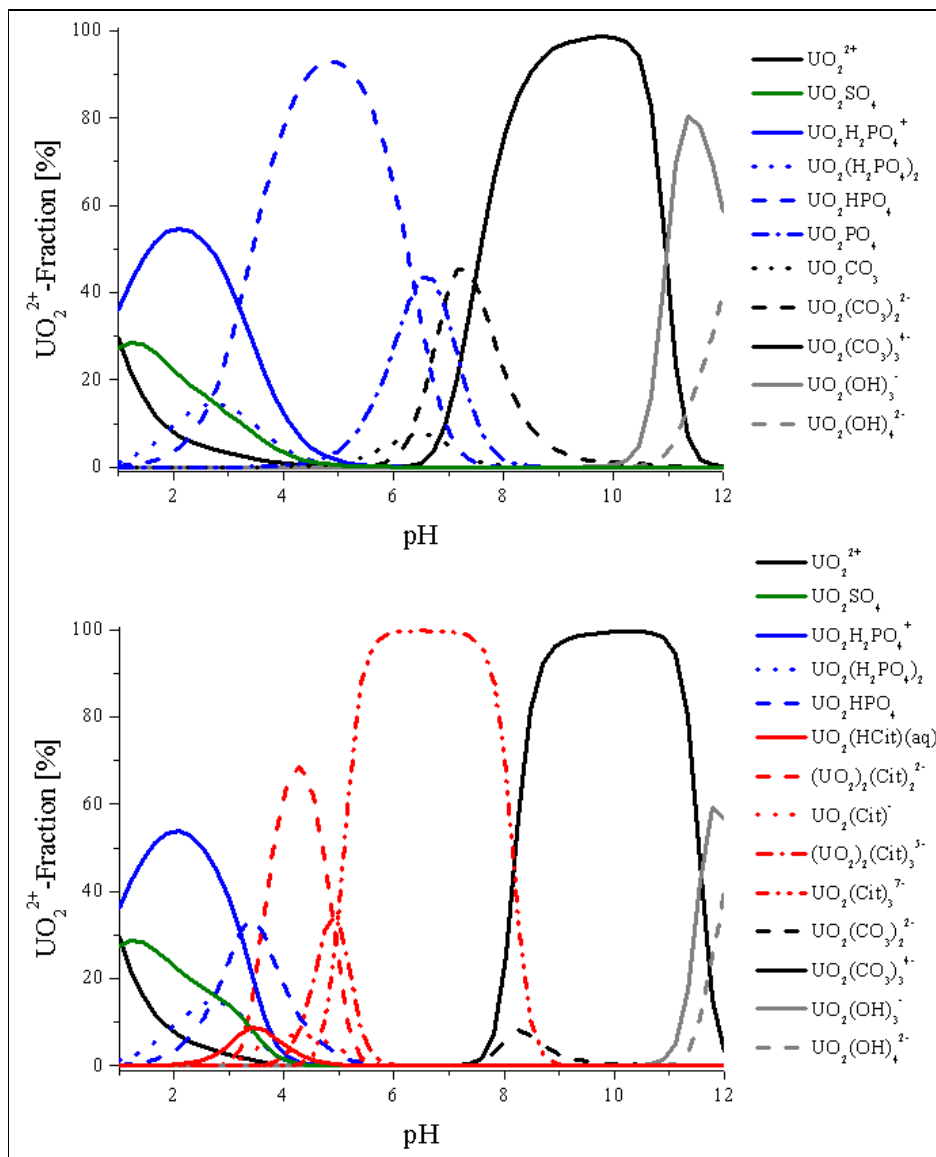


Abbildung 5-2: Vergleich der Uranyl(VI)-Speziationsdiagramm im Ab- und Anwesenheit von Citronensäure [c(UO₂²⁺) = 1·10⁻⁵ M, c(L) = 0,1 M, T = RT]

Deutlich wird dies durch die beiden Speziationsdiagramme in Abbildung 5-2, in denen die Konzentration an Citronensäure repräsentativ für den gesamten Anteil an organischem Kohlenstoff stehen soll. Für die Berechnung der Speziationen wurden die in Kapiteln 4.2.1 bei Raumtemperatur experimentell ermittelten Komplexbildungskonstanten der Uranyl(VI)-Citrat-Spezies verwendet. Die beiden Speziationen wurden unter identischen Bedingungen in Ab- und in Anwesenheit von Citronensäure berechnet. Im Vergleich zu der oberen Speziation wird die untere Speziation entscheidend von den Uranyl(VI)-Citrat-Spezies mitbestimmt. Die Bildung dieser Spezies im umweltrelevanten pH-Wertbereich von 4 bis 9 zeigt deutlich, dass das Migrationsverhalten des Urans im Bio- und Geosystem nicht allein von den Carbonat- und Phosphat-Komplexen abhängig ist, sondern dass die organischen Uranyl(VI)-Komplexe diese Prozesse mitbestimmen. Aus diesem Grund muss es Ziel weiterer Arbeiten sein, die Komplexierung des Uran(VI) mit organischen Liganden nicht nur im pH-Wertbereich von 1 bis 4, sondern auch bei höheren pH-Werten zu untersuchen, um so das gesamte Prozessverständnis zu verbessern. Eine mögliche Untersuchungstechnik bietet dabei die in dieser Arbeit verwendete cryo-TRLFS, mit welcher zum einen sehr geringe Uran-Konzentrationen zur Bestimmung eingesetzt werden können, um die geringen Löslichkeiten der Uran-Spezies in den mittleren pH-Werten zu unterschreiten. Zum anderen konnten mit dieser Methode organische Uranyl(VI)-Spezies in komplexen Systemen bzw. Biofluiden am Beispiel des Uranyl(VI)-Citrats im Urin nachgewiesen werden.

Einen wesentlich größeren Einfluss organischer Liganden auf die Mobilität des Urans hat meinen Ergebnissen zufolge allerdings nicht die Wechselwirkung in Form der Uran(VI)-Komplexbildung, sondern in Form möglicher Redoxreaktionen.

5.2.Redoxreaktionen

Mit Übergang vom Geo- hin zum Biosystem wird das Transportverhalten des Urans nicht alleine durch Oberflächenkomplexierungsreaktionen und daraus resultierende Sorptions- und Diffusionseigenschaften bestimmt, sondern auch durch mögliche Redoxreaktionen im Biosystem.

Die in dieser Arbeit verwendeten Bioliganden Glucose und Citronensäure zeigen beide ein deutlich unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Redoxreaktion mit Uran. Der Einfluss von pH-Wert, Licht und Sauerstoffgehalt sind dabei neben dem eingesetzten Bioliganden die wichtigsten Randbedingungen für die ablaufende Reduktion. Abbildung 5-3 zeigt schematisch den Einfluss der Parameter Licht und Sauerstoffgehalt auf Uran(VI)-Reduktion durch Glucose und Citronensäure. Bei fehlender Bestrahlung durch UV-Licht bleibt bei beiden Bioliganden eine Reduktion des Uran(VI) sowohl unter anaerob als auch aeroben Bedingungen aus. Mit einsetzender Bestrahlung der Lösungen wird das Uran(VI) durch Glucose und Citronensäure zu Uran(IV) reduziert. Bei der Reduktion durch Glucose erfolgte diese Reaktion nur unter anaeroben Bedingungen bei der Reduktion durch Citronensäure auch unter aeroben. Die unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre ablaufende Uran(VI)-Reduktion durch Citronensäure widerspricht der weitläufigen Meinung, dass unter diesen Parametern keine Reaktion erfolgen kann und das Uran in der sechswertigen Oxidationsstufe vorliegt. In Folge der Redoxreaktion entsteht bei der Reduktion durch Glucose ein Feststoff in Form eines gemischten Uran(IV)-Uran(VI)-Mischoxides. Im Gegensatz dazu liegt das Uran(IV) bei der Reduktion durch Citroensäure in Form von gelösten Uran(IV)-Citrat-Komplexen in der wässrigen Phase vor. Die Existenz dieser gelösten Spezies zeigt deutlich, dass die Ausbreitung des Urans in Bio- und Geosphäre nicht allein vom sechswertigen Uran bestimmt wird. Auch das vierwertige Uran bildet unter umweltrelevanten Bedingungen wasserlösliche Komplexe, welche dann über den Wasserkreislauf transportiert werden und somit das Uran mobilisieren.

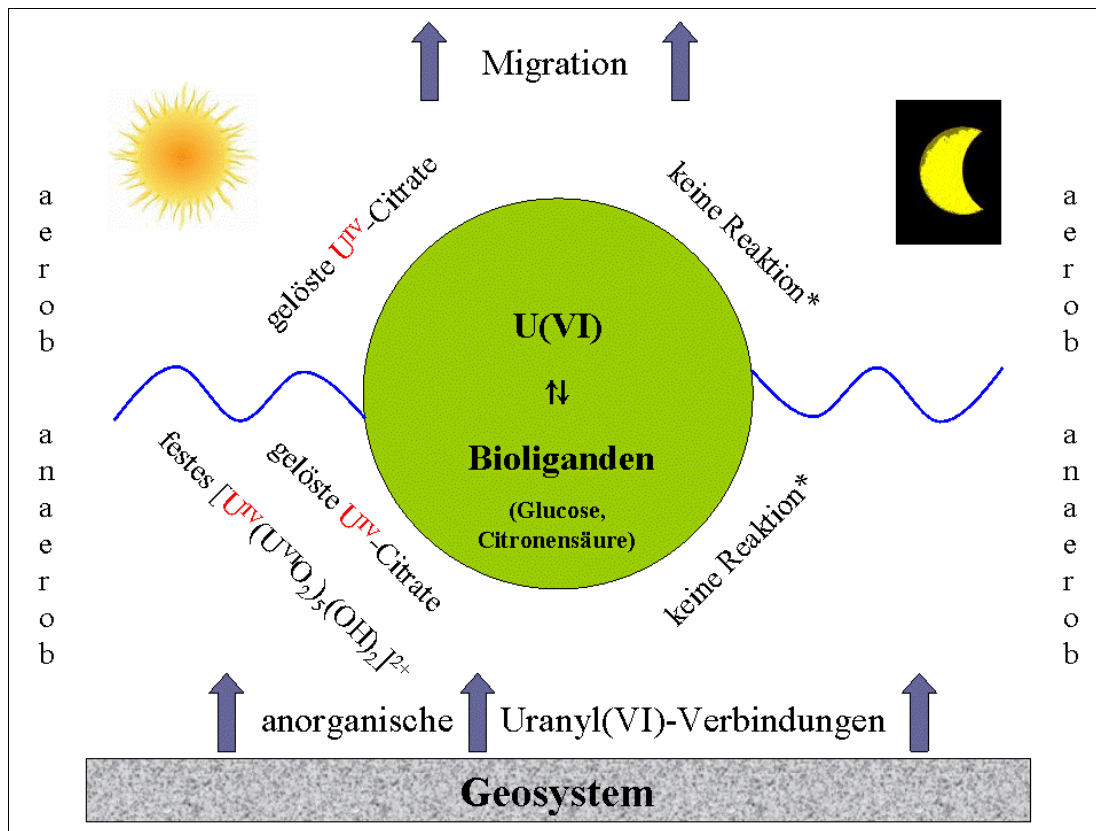


Abbildung 5-3: Schema des Einflusses von Licht und Sauerstoffgehalt auf den Uran-Oxidationszustand bei der Wechselwirkung mit den Bioliganden Glucose und Citronensäure (*spektroskopisch nachweisbar)

Dass diese Reduktionen keine Einzelfälle sind zeigten auch die vergleichenden Untersuchungen mit Fructose, Xylose, Glucosamin, N-Acetyl-Glucosamin und Glucose-6-phosphat. Diese Substanzen, alle mögliche Bestandteile eines Biosystemes, besitzen ebenfalls einen Einfluss auf den Oxidationszustand des Urans. Dabei wurde je nach eingesetztem Bioliganden das eingesetzte Uran(VI) zu festen oder gelösten Uran(IV)-Reaktionsprodukten reduziert.

Der Einfluss von Bioliganden auf die Oxidationsstufe des Urans besitzt vor allem unter umweltrelevanten Bedingungen einen viel größeren Stellenwert, als bisher in der Wissenschaft angenommen. Vor allem an den Grenzflächen zwischen Geo- und Biosphäre, an denen sich Speziation, Ligandenangebot, pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Redoxpotential ändern, werden solche Redoxprozesse stattfinden können. Aber auch in homogenen Systemen kann die Einwirkung von Sonnenlicht zur Änderung des Oxidationszustands des Urans führen.

Anwendung der Erkenntnisse auf die zukünftige Betrachtung uranhaltiger Umweltsysteme

Die weitläufige Meinung dass, die Komplexe des vierwertigen Urans wasserunlöslich und nur die Komplexe des sechswertigen Urans wasserlöslich sind und somit die Mobilität des Urans allein durch diese bestimmt wird, muss gerade im neutralen pH-Wertbereich für Systeme mit komplexer Zusammensetzung überdacht werden. Ziel weiterer Arbeiten muss es sein, genau die Chemie des Urans in diesen Bereichen weiter aufzuklären. Dabei muss neben den weit verbreiteten Anwendungen zur Betrachtung von Komplexbildungsreaktionen auch die Möglichkeit ablaufender Redoxreaktionen in den Mittelpunkt zukünftiger Untersuchungen gestellt werden, um somit das chemische Verhalten des Urans genauer anhand der Modellsysteme auf die Natur übertragen zu können.

6. Experimenteller Teil

6.1. Chemikalien

Die in Tabelle 6-1 genannten Chemikalien wurden für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Experimente verwendet. Bei den Arbeiten unter Inertgasbedingungen wurden die benötigten Feststoffe außerhalb der Glove-Box eingewogen und erst unter O₂-freier Atmosphäre gelöst. Um den Sauerstoff oder das Kohlenstoffdioxid aus den reinen Flüssigkeiten, den frisch präparierten Lösungen oder dem entionisiertem Wasser (Milli-Q) zu vertreiben wurde 2 bis 3 Stunden Stickstoff eingeleitet und danach die evakuierten Gefäße direkt in die Glove-Box transferiert.

Tabelle 6-1: Verzeichnis der in dieser Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Chemikalien

| Substanz | Summenformal | Reinheit | Hersteller |
|---|--|----------------|------------|
| Uranyl(VI)-Nitrat-Hexahydrat | UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O | z.A. | Chemapol |
| Perchlorsäure 70 % | HClO ₄ | suprapur | Merck |
| Natriumperchlorat-Monohydrat | NaClO ₄ · H ₂ O | p.A. | Merck |
| 2-Propanol | C ₃ H ₈ O | p.A. | Merck |
| Aceton | C ₃ H ₆ O | reinst | Merck |
| Natriumcarbonat wasserfrei | Na ₂ CO ₃ | z.A. | Merck |
| Natronlauge 1N | NaOH | Ampulle | Merck |
| D-(+)-Glucose wasserfrei | C ₆ H ₁₂ O ₆ | --- | Fluka |
| Natriumhydrogencarbonat | NaHCO ₃ | z.A. | Merck |
| Citronensäure-Monohydrat | C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O | 99 % | Merck |
| D-(+)-Fructose | C ₆ H ₁₂ O ₆ | für biochem. | |
| D-(+)-Xylose | C ₅ H ₁₀ O ₅ | > 99 % HPLC | Fluka |
| D-(+)-Glucose-6-Phosphat-Dinatriumsalz-Dihydrat | C ₆ H ₁₁ Na ₂ O ₉ P · 2 H ₂ O | ≥ 98 % | Sigma |
| D-(+)-Glucosamin Hydrochlorid | C ₆ H ₁₃ NO ₅ · HCl | 99,5 % | Calbiochem |
| N-Acetyl-α-D-Glucosamin | C ₈ H ₁₅ NO ₆ | --- | Calbiochem |
| Citronensäure wasserfrei | C ₆ H ₈ O ₇ | ≥ 99,5 %, p.A. | Roth |

6.2. Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten von Uran(IV)

Die Ermittlung des molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ) ist wichtig für die spätere Bestimmung der U(IV)-Konzentration in sauren Lösungen. Dafür wurde mittels elektrochemischer Reduktion eine Uran(IV)-Stammlösung produziert und daraus eine Verdünnungsreihe hergestellt. Für die Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten von Uran(IV) wurde durch elektrochemische Reduktion eine Uran(IV)-Stammlösung hergestellt. Dafür wurde eine 0,01 M $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung in 0,1 M HClO_4 auf der Kathoden- und eine 0,5 M HClO_4 auf der Anodenseite vorgelegt (Abbildung 6-1). Durch Anlegen einer Stromstärke von 5 mA über ca. 12 Stunden wurde das Uran(VI) zu Uran(IV) reduziert. Der Verlauf der Reduktion lies sich durch die Veränderung der Farbe der Lösung von gelb (Uran(VI)) zu grün (Uran(IV)) deutlich verfolgen.

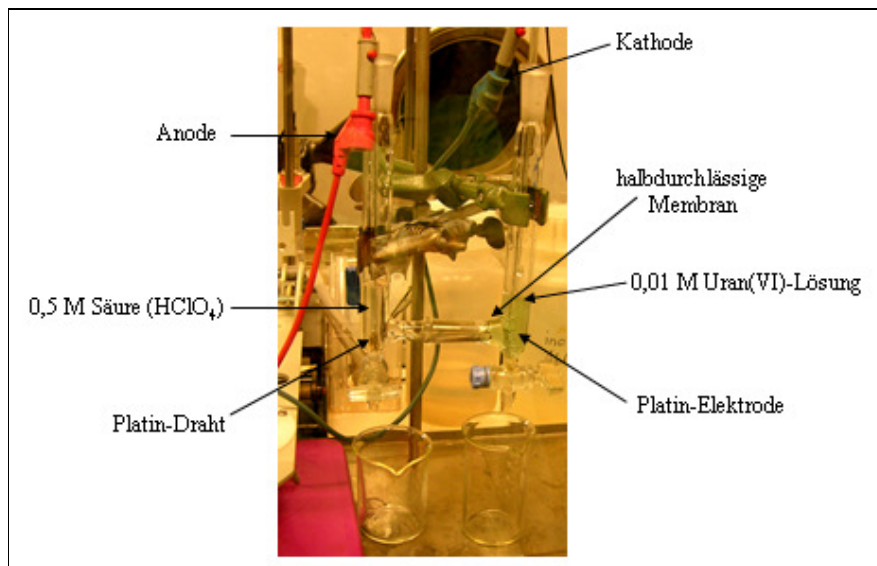


Abbildung 6-1: Apparativer Aufbau der elektrochemischen Reduktion von Uran(VI)

Anschließend wurde aus der U(IV)-Stammlösung eine Verdünnungsreihe zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ M und $1 \cdot 10^{-3}$ M in 1 M HClO_4 hergestellt. Der Restgehalt an Uran(VI) wurde mit der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie bestimmt und betrug kleiner 0,0001 %. Von dieser Reihe wurde dann ein Absorptionsspektrum mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie aufgenommen (Abbildung 6-2 (a)). Das Maximum des Absorptionsspektrums des Uran(IV) wurde bei 648 nm bestimmt. Die gewonnenen Werte wurden gegen die U(IV)-Konzentration in einem Diagramm aufgetragen (Abbildung 6-2 (b)).

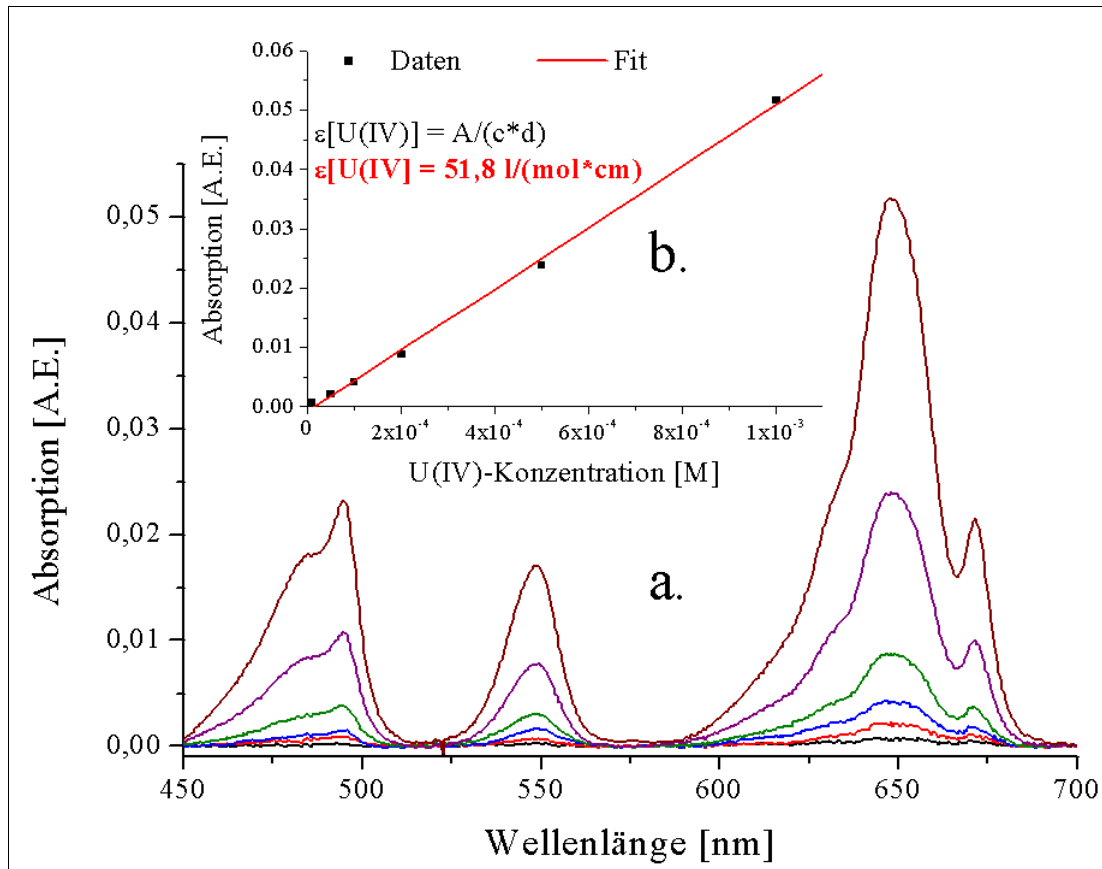


Abbildung 6-2: (a) U(IV)-Absorptionsspektren in 1 M HClO₄ und (b) grafische Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten bei 648 nm

Durch lineare Regression wird eine Gerade durch die Datenpunkte gelegt, deren Anstieg dem molaren Extinktionskoeffizienten für U⁴⁺ in 1 M HClO₄ entspricht. Die lineare Regression der Verdünnungsreihe ergab einen molaren Extinktionskoeffizienten von 51,8 l/(mol·cm) für U⁴⁺ in 1 M HClO₄ bei 648 nm. Ein Vergleich mit bekannten Literaturwerten zeigt Tabelle 6-2. Im anorganischen Milieu sind die U⁴⁺-Extinktionskoeffizienten von der Ionenstärke und von der Art der Säure abhängig. Diese sind aber im Vergleich zu den organisch gebundenen U(IV)-Komplexen um das 2000-fache kleiner, was die Bestimmung des Uran(IV)-Gehaltes im unteren Konzentrationsbereich (10⁻⁵ M bis 10⁻⁴ M) erschwert. Deswegen ist es notwendig den molaren Extinktionskoeffizienten für das jeweilige betrachtete System zu bestimmen, um die spektroskopisch gewonnen Daten exakt auszuwerten.

Tabelle 6-2: U^{4+} -Extinktionskoeffizienten in verschiedenen Medien

| U^{4+} -Bande [nm] | Medium | Molarer Extinktionskoeffizient [l/(mol·cm)] | Literatur |
|-------------------------|------------------------------|--|--------------|
| 648,0 | 1 M $HClO_4$ | 51,8 | diese Arbeit |
| 647,5 | 0,03 M $HClO_4$ | 48,11 | [80] |
| 652,0 | 3 M H_2SO_4 | 49,6 | [162] |
| 653,0 | 1 M H_2SO_4 | 42,73 | [163] |
| 652,0 | Arsenazo III in 6 M HCl | 1:1-Komplex 81300 1:2-Komplex 132000 | [164] |

6.3. Uran(V)-Fluoreszenz

Nachweis

Die für diesen Nachweis verwendeten Uran(V)-Lösungen wurden durch photochemische Reduktion von Uran(VI) zu Uran(V) nach Howes et al. (1988) [75] hergestellt. Dafür wurde eine Uranyl(VI)-Stammlösung mit einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-4}$ M in 0,2 M NaClO_4 und 0,5 M 2-Propanol bei $\text{pH } 2,41 \pm 0,1$ ($\text{HClO}_4 = 2 \text{ mM}$) vorgelegt und diese durch Bestrahlung mittels Quecksilberdampfampe ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$, LOT-Oriel) zur Uran(V)-Probelösung reduziert. Der Bestrahlungszeitraum variierte je nach Versuchsanordnung von 1 Minute bis 60 Minuten. Die fluoreszenzspektroskopischen Betrachtungen erfolgten mit dem MOPO-System bei einer Anregungswellenlänge von 255 nm und der Verlauf der Reduktion wurde mit dem CARY 5G UV-VIS-NIR Spektrophotometer in dem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 700 nm überprüft.

Visualisierung

In diesem Experiment wurde die Oxidation von verschiedenen vierwertigen Uran-Spezies, über die Stufe Uran(V) zum sechswertigen Uran mit Hilfe des CLSM-Systems beobachtet. Als Proben wurden dabei Uraninit, Urantetrachlorid (UCl_4), als Feststoffproben und eine 1×10^{-2} M Uran(IV)-Lösung eingesetzt. Das Mineral Uraninit wurde nach einer Vorschrift von Opel et al. (2007) [165] und die UCl_4 -Probe wurden nach einer Vorschrift von Wagner und Dean (1954) [166] hergestellt. Die Präparation der Uran(IV)-Lösung erfolgte wie im Kapitel 6.2 auf elektrolytischem Weg.

Verifizierung

Für die Untersuchungen in dieser Studie wurde der einzig bekannte stabile Uranyl(V)-komplex, ein Carbonato-Komplex ($\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$) hergestellt [113]. Dabei wurde anhand Vorschrift nach Li et al. (2001) [167] in einem ersten Schritt $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ aus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ synthetisiert. Dieses $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ wurde in 1,5 M Na_2CO_3 -Lösung ($\text{pH} = 11,8$) aufgelöst. Die Uran(VI)-Konzentration der Lösung betrug 0,5 mM. Die Reduktion des Urans in der Lösung erfolgte elektrolytisch. Dabei wurden Pt als Arbeitselektrode und eine Ag/AgCl als Referenzelektrode eingesetzt. Eine detaillierte Beschreibung der Elektrolyse dieses Systems findet sich in Ikeda et al. (2007) [168]. Die komplette Elektrolyse wurde in einer Inertgasbox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zur Überprüfung der Reduktion wurden vor und nach den Reduktionsexperimenten UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die anschließenden Fluoreszenzmessungen erfolgten am MOPO-System bei einer Temperatur von 153 K.

6.4. Temperaturabhängigkeit der Uranyl(VI)-Fluoreszenz

Bei den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz des freien Uranyl(VI)-Ions wurde eine $5 \cdot 10^{-5}$ M $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung in 0,1 M HClO_4 aus einer $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Stammlösung in 0,05 M HClO_4 hergestellt. Aliquote zu je 3,5 mL wurden in Quarzküvetten oder in Plastiküvetten abgefüllt. Die Plastiküvetten für Messungen bei tiefen Temperaturen wurden anschließend in den Gefrierschrank überführt, wo die Probe innerhalb von 1 Stunde gleichmäßig durchgefroren war. Alle TRIFS-Messungen erfolgten mit dem Inlite-System im Temperaturbereich von 73 K (-200°C) bis 313 K (40°C). Die wichtigsten Gerätekonfigurationen waren dabei folgende:

- Mittelwellenlänge = 507,3 nm
- Pulse width = 2 oder 20 μs
- Pulse Delay Start = 30 ns
- Pulse Delay End = variabel
- Number Frames = 101
- Accumulations = 3
- Laserenergie \approx 1 mJ

6.5. Stabilität citronensäurehaltigen Uranyl(VI)-Lösungen

Für die Untersuchungen zur photochemischen Stabilität wurde eine $1 \cdot 10^{-3}$ M Uranyl(VI)-Lösung mit $2 \cdot 10^{-3}$ M Citronensäure in 0,5 M NaClO_4 (Ionenstärke) bei pH 3 hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit 0,1 M HClO_4 und 0,1 M NaOH . Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen wurden mit dem Minilite-System (266 nm) durchgeführt. Die Absorptionsspektren wurden mit dem CARY 5G UV-VIS-NIR Spektrophotometer vor und nach den Lasermessungen aufgenommen.

6.6. Komplexierung zwischen Uran(VI) und Citronensäure

Bei allen Probenpräparationen zur Komplexbildung zwischen Uran und Citronensäure ist es wichtig, die Probe ab der Zugabe von Citronensäure vor der Einwirkung von Licht durch Verdunklung des Probegefäßes die Lösung zu schützen.

konstanter pH-Wert

Für die Bestimmung wurden Uranyl(VI)-Lösungen mit einer konstanten Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ M, einer Citronensäure-Konzentration von 0 bis $3 \cdot 10^{-2}$ M und einer Ionenstärke von 0,5 M NaClO_4 in dem pH-Wertbereich von 5 bis 8 hergestellt und mittels UV/VIS-Spektroskopie gemessen. Die Proben bei pH 7 und 8 wurden zusätzlich mit $1 \cdot 10^{-3}$ M NaHCO_3 versetzt. Die pH-Wert-Einstellung erfolgte mit 0,01 M, 0,1 M und 1 M HClO_4 oder NaOH.

konstante Konzentrationen

Bei den Untersuchungen über den ganzen pH-Wertbereich von 0 bis 12 wurde das Verhältnis zwischen Uran und Citronensäure konstant gehalten und nur der pH-Wert in 0,25 bzw. in 0,5 Schritten erhöht. Alle Lösungen wurden mit CO_2 -freiem Wasser aufgefüllt. Die Konzentrationen betragen an Uran $5 \cdot 10^{-4}$ M und an Citronensäure $1 \cdot 10^{-2}$ M. Die Ionenstärke war 1 M (NaClO_4) und die pH-Werte wurden mit 0,01 M, 0,1 M und 1 M Perchlorsäure oder Natronlauge eingestellt. Die UV/VIS-Spektroskopie wurde für die Aufnahme der Spektren verwendet.

Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen

Die Experimente wurden bei einer festen Uranyl(VI)-Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M bei pH 3,5 und einer Ionenstärke von 0,1 M durchgeführt. Die Konzentration an Citronensäure variierte zwischen 0 und $2,5 \cdot 10^{-3}$ M in den Lösungen. Nach Überführung der Probe in Plastikvönetten (vorher zweimal mit Probe gespölt) wurden sie im Tiefkühlshrank eingefroren. Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen wurden mit dem Inlite-System durchgeführt. Die Laserenergie lag bei 0,5 mJ und eine Delay time von 20 μs gegenüber dem Laserpuls wurde eingestellt. Das Kryostat-System der Firma Oerlicon Leybold wurde für die Kühlung der Messprobe auf 153 K verwendet.

6.7. Komplexierung zwischen Uran(IV) und Citronensäure

Bei der Komplexierung zwischen Uran(IV) und Citronensäure wurde der ganze pH-Wertbereich von 0 bis 12 betrachtet. Die Konzentrationen an U(IV) betragen $1 \cdot 10^{-4}$ M und an Citronensäure $1 \cdot 10^{-2}$ M. Damit hatte die Lösung ein konstantes Verhältnis von 1:100 zwischen Uran und Citronensäure. Bei der Herstellung der Lösungen wurde zuerst die Citronensäure hinzu gegeben, danach das Uran(IV) aus einer 0,01 M U^{4+} -Stammlösung (analog hergestellt wie im Kapitel 6.2 beschrieben), dann die Ionenstärke von 1 M mit Natriumperchlorat und zum Schluss die Lösung mit CO_2 -freiem Wasser aufgefüllt. Die pH-Werte der Lösungen wurden schrittweise um 0,5 pH-Wert-Einheiten zwischen den pH-Werten 0 und 12 mit 0,01 M, 0,1 M und 1 M Perchlorsäure oder Natronlauge eingestellt. Auch hier musste auf die Verdunklung der Proben von Beginn der Herstellung bis zur Messung mittels UV/VIS-Spektroskopie geachtet werden.

6.8. Reduktion von Uran(VI) durch Citronensäure

Die Redoxexperimente wurden unter Inertgas- und atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden Lösungen mit einer Ausgangskonzentration von Uran(VI) von $5 \cdot 10^{-4}$ M und einer Citronensäure-Konzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ M im pH-Wertbereich von 1 bis 10 hergestellt. Die Lösungen hatten eine Ionenstärke von 0,5 M $NaClO_4$ und die pH-Werte wurden mit 0,01 M, 0,1 M und 1 M $HClO_4$ oder $NaOH$ eingestellt. Anschließend wurden die Proben für 7 Tage unter Bestrahlung von Neonlicht geschüttelt, wobei der pH-Wert in bestimmten Zeitintervallen überprüft und gegebenenfalls nachgestellt wurde. Die Bestimmung der Urangelhalte erfolgte mittels UV/VIS-Spektroskopie.

6.9. Stabilität glucosehaltigen Uranyl(VI)-Lösungen

Für die Untersuchungen zur photochemischen Stabilität wurde eine $5 \cdot 10^{-4}$ M Uranyl(VI)-Lösung mit 0,01 M Glucose in 0,1 M $NaClO_4$ (Ionenstärke) bei pH 5 hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit 0,1 M $HClO_4$ und 0,1 M $NaOH$. Die zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzmessungen wurden mit dem Inlite-System (266 nm) und dem MOPO-System (410 nm) durchgeführt. Die Absorptionsspektren wurden mit dem CARY 5G UV-VIS-NIR Spektrophotometer im Bereich zwischen 300 - 800 nm in 0,1 nm Schritten aufgenommen.

6.10. Komplexierung zwischen Uran(VI) und Glucose

Für die Betrachtung der Komplexbildung zwischen Uran(VI) und Glucose wurden Lösungen ($V = 40 \text{ mL}$) mit einem festen Urangehalt von $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ und steigender Glucosekonzentration unter CO_2 -Atmosphäre bei einer Ionenstärke von $0,1 \text{ M}$ hergestellt und mittels TRLFS untersucht. Dafür wurden zunächst nach der Zugabe von Uranyl(VI)-Perchlorat, NaClO_4 und NaHCO_3 die Proberöhrchen auf ca. 35 mL mit entionisiertem Wasser aufgefüllt und der pH-Wert eingestellt. Die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat erfolgte nur bei den pH-Werten 5 und 6 und nicht bei den sauren pH-Werten von 2 bis 4. Nach Einstellung des pH-Wertes mit $0,01 \text{ M}$, $0,1 \text{ M}$ und 1 M Perchlorsäure oder Natronlauge wurden die Proben über Nacht auf dem bei 100 rpm geschüttelt, damit sich das Carbonat-Gleichgewicht zwischen Lösung und Atmosphäre einstellen konnte. Anschließend wurden die Lösung mit Alufolie verdunkelt und mit Glucose in den Konzentrationen 0 M , $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ versetzt, wobei die Glucose-Stammlösung jeden Tag neu hergestellt wurde. Nach der Korrektur des pH-Wertes wurde die Lösung auf ihr Endvolumen von 40 mL aufgefüllt und der pH-Wert nochmals überprüft. Für die Raumtemperaturmessung wurden ca. 3 mL Lösung nach zweimaligen Spülen (mit ca. $1,5 \text{ mL}$) in eine Quarzküvette gefüllt und für die Tieftemperaturmessungen bei gleichem Spülvorgang in die Plastiküvette (BI-SCP, Brookhaven Instruments, USA) überführt. Diese wurden in den Gefrierschrank transferiert, wo sie binnen 30 Minuten durchgefroren waren.

Die Messungen erfolgten am MOPO-System mit einer Anregungswellenlänge von 410 nm und bei einer Pulsenergie von kleiner als $0,1 \text{ mJ}$. Die weiteren Gerätekonfigurationen des Spektrographen und der Kamera wurden wie folgt gewählt:

| Spektrograph | Kamera |
|---|------------------------------------|
| - Mittelwellenlänge = 530 nm | - Starting Delay = 0 ns |
| - Delay time = $0,121\text{E-}6 \text{ s}$ | - Delay Increment value = variabel |
| - Pulse width = $0,200\text{E-}5 \text{ s}$ | - Pulse width = 2000 ns |
| - Slit = $0,5 \text{ mm}$ | - Number of pulse per scan = 25 |
| - Pulse counting = 25 | - Number of scan = 101 |
| - Accumulations = 3 | - Pause = 0 |

Die tiefgefrorenen Proben wurden bei 153 K (-120°C) vermessen. Nach der Lasermessung erfolgte erneut in den Proben bei Raumtemperatur die pH-Wert-Messung direkt in der Küvette und die Proben bei tiefen Temperaturen wurden verworfen.

In der verbleibenden Ausgangslösung wurden der Urangehalt mittels ICP-MS (induktiv gekoppeltes Plasma – Massenspektrometer), der Carbonatgehalt und der Glucosegehalt über den TOC-Wert (totaler organischer Kohlenstoff) bestimmt.

6.11. Reduktion von Uran(VI) durch Glucose

pH-Wert-Abhängigkeit

Bei den Redoxexperimenten wurden Lösungen mit einer Ausgangskonzentration von Uran(VI) von $5 \cdot 10^{-5}$ M bis $5 \cdot 10^{-4}$ M und einer Glucose-Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ M bis $1 \cdot 10^{-1}$ M im pH-Wertbereich von 4 bis 9 hergestellt. Die Lösungen hatten eine Ionenstärke von 0,1 M NaClO₄ und die pH-Werte wurden mit 0,01 M, 0,1 M und 1 M HClO₄ oder NaOH eingestellt. Anschließend wurden die Proben unter Bestrahlung mit Neonlicht geschüttelt, wobei der pH-Wert in bestimmten Zeitintervallen überprüft und gegebenenfalls nachgestellt wurde. Nach Beendigung des Versuchszeit (max. 14 d) wurde die Lösung auf Ausfällung überprüft. Wenn Ausfällungen in den Lösungen existent waren, wurden die Proben bei 3500 rpm 25 Minuten zentrifugiert. Der abgesetzte Niederschlag wurde zweimal mit deionisiertem Wasser gewaschen und zwischendurch wieder zentrifugiert. Danach erfolgte die Auflösung des Niederschlages in 1 M HClO₄. Die Bestimmung der Urangehalte erfolgte mittels UV/VIS-Spektroskopie und ICP-MS.

Gepuffertes System

Bei der Reduktion im gepufferten System wurden $5 \cdot 10^{-4}$ M Uranyl(VI)-Lösungen in 0,1 M Glucose untersucht. Das Volumen der Lösungen wurde nicht durch deionisiertes Wasser aufgefüllt, sondern durch Citronensäure-Puffer (60,3 % Citronensäure-Monohydrat 21,014 g/L + 200 mL NaOH 1 mol/L; 39,3 % NaOH 0,1 mol/). Der dadurch gepufferte pH-Wert stellte sich bei 6 ein. Die Lösungen wurden ebenfalls unter Lichteinstrahlung 7 Tagen geschüttelt. Die Versuche wurden unter atmosphärischen und Inertgasbedingungen durchgeführt. Die Konzentrationsbestimmung der Uran-Spezies erfolgte mittels UV/VIS-Spektroskopie.

Reduktion durch verschiedene Zuckerderivate

Bei Uran(VI)-Reduktion durch verschiedene Zuckerderivate wurden D(+)-Fructose, D-(+)-Xylose, D-(+)-Glucose-6-phosphat, D-(+)-Glucosamin und N-Acetyl-D-Glucosamin eingesetzt. Die Ausgangskonzentration von Uran(VI) betrug $5 \cdot 10^{-4}$ M und die der Zuckerderivate $1 \cdot 10^{-5}$ M bis $1 \cdot 10^{-2}$ M. Die Lösungen hatten eine Ionenstärke von 0,1 M NaClO_4 und die pH-Werte wurden mit 0,01 M, 0,1 M und 1 M HClO_4 oder NaOH eingestellt. Unter Inertgasatmosphäre wurden die Proben 7 Tage geschüttelt und mit Neonlicht bestrahlt. Nach Beendigung der Versuchszeit wurden die Lösungen auf eventuell auftretende Ausfällungen überprüft. Dafür wurden die Lösungen bei 3500 rpm 25 Minuten zentrifugiert. Wenn Ausfällungen in den Lösungen existent waren wurde der abgesetzte Niederschlag zweimal mit deionisiertem Wasser gewaschen und zwischendurch wieder zentrifugiert. Danach erfolgte die Auflösung des Niederschlages in 1 M HClO_4 . Die Bestimmung der Urangehalte erfolgte mittels UV/VIS-Spektroskopie.

6.12. Uran in natürlichen Proben***Uran im Mineralwasser***

Der Nachweis zur Uranspeziation in Mineralwässern erfolgte mittels cryo-TRLFS bei 153 K. Nach der pH-Wert-Bestimmung der handelsüblichen Mineralwässer wurden 3 bis 4 mL Probe in Plasteküvetten überführt, eingefroren und am Inlite-System spektroskopisch untersucht. Folgende Setup-Einstellungen wurden dabei gewählt:

- Mittelwellenlänge = 507,3 nm
- Pulse width = max. 2 ms
- Pulse Delay Start = 30 ns
- Pulse Delay End = variabel
- Number Frames = 101
- Accumulations = 3

Zusätzlich wurde der Urangehalt in den Mineralwässern durch ICP-MS bestimmt.

Uran im Urin

Zur Analyse der Bindungsform des Urans im Urin wurden zwei natürliche Urinproben untersucht (pH 5,86 und 6,94), wobei der eine Urin (pH 6,94) noch zusätzlich mit $5 \cdot 10^{-7}$ M Uranyl(VI)-Perchlorat versetzt wurde. Zum Vergleich wurden ein synthetischer Urin und verschiedene einfache Referenzlösungen bei verschiedenen pH-Werten fluoreszenzspektroskopisch bei 153 K am Inlite-System untersucht. Der synthetische Urin wurde nach einer Vorschrift von Ebisuno et al. (1997) [159] hergestellt und mit $1 \cdot 10^{-7}$ M, $1 \cdot 10^{-6}$ M oder $1 \cdot 10^{-5}$ M Uran(VI) versetzt. In den Referenzproben betrug die Urankonzentration $5 \cdot 10^{-7}$ M oder $1 \cdot 10^{-6}$ M und die Ligand-Konzentrationen an Phosphat, Sulfat, Carbonat oder Citrat zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ M und $1 \cdot 10^{-2}$ M. Die pH-Werte der synthetischen Urin- und der Referenzproben wurden auf die pH-Werte $5,8 \pm 0,1$ und $6,9 \pm 0,1$ eingestellt. Die gewählten Lasereinstellungen waren dabei folgende:

- Mittelwellenlänge = 507 nm
- Pulse width = max. 2 ms
- Pulse Delay Start = 30 ns
- Pulse Delay End = variabel
- Number Frames = 101
- Accumulations = 3 oder 5

7. Geräte

7.1. Lasersysteme

Abbildung 7-1 zeigt die schematische Darstellung der fluoreszenzspektroskopischen Messanordnung für tiefe Temperaturen, welche sich von dem Setup für Raumtemperaturmessungen nur durch die spezielle Messzelle für die Probe im Kryostat unterscheidet.

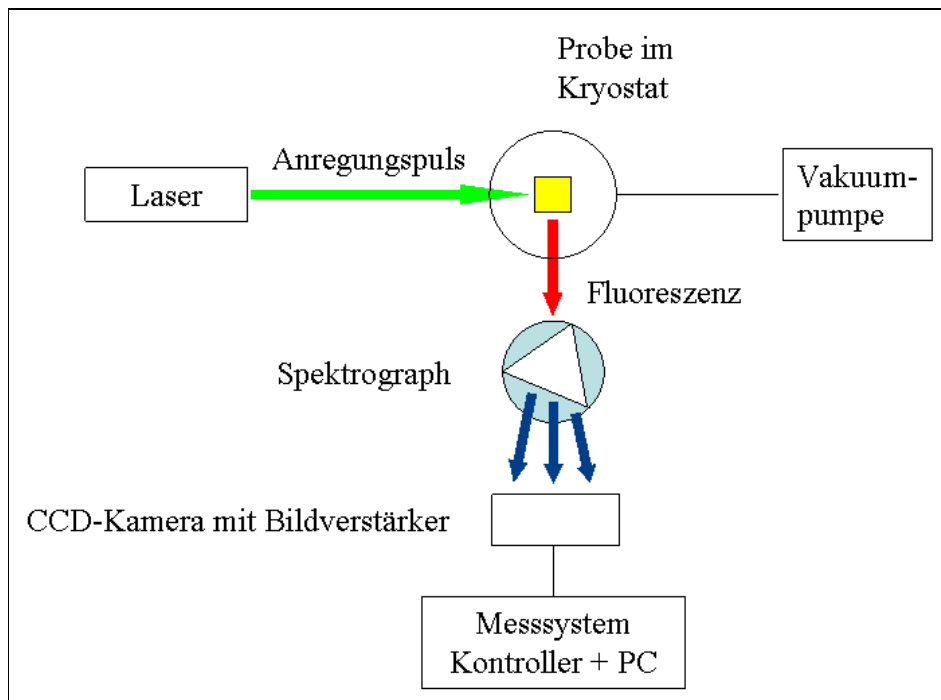


Abbildung 7-1: Schematische Darstellung der fluoreszenzspektroskopischen Messanordnung für tiefe Temperaturen

Im Folgenden werden die verwendeten Lasersysteme im Detail vorgestellt.

Inlite-System

Die Messeinheit besteht aus einem Inlite-Laser (Firma Continuum), welcher eine Anregungswellenlänge von 266 nm generiert, und einer intensivierten CCD-Kamera (Firma Roper-Scientific), die die Aufnahme von zeitaufgelösten Spektren ermöglicht. Weiterhin war das Lasersystem mit einem temperierbaren Küvettenhaus (Temperature Control, Quantum Northwest), welches mit einem Umluftkühler (Lauda RM6) reguliert wurde, ausgestattet.

Zusätzlich war es möglich, Proben bei tiefen Temperaturen (153 K) zu vermessen. Dabei wurden sie mittels dem Kaltgassystems Typ TG-KKK der Firma KGW-Isotherm oder dem Kryostat RDK 10-320 mit dazugehöriger Ultrapumpstation (PT50 KIT/DN 40 KF), Kompressionseinheit (RW2), Temperiereinheit (LTC60) der Firma Oerlicon Leybold (Dresden, Germany) abgekühlt.

Minilite-System

Das System besteht aus einem Nd-YAG Laser (Minilite, Continuum) mit einer gepulsten Anregungswellenlänge von 266 nm und einer Laserpulsenergie von 250 μ J. Das emittierte Fluoreszenzlicht wurde mit einem Spektrographen (iHR 550, HORIBA Jobin Yvon) und einer ICCD-Kamera (HORIBA Jobin Yvon) detektiert.

MOPO-System

Das abstimmbare Lasersystem besteht aus einem Nd:YAG-MOPO Laser (Spectra Physics), welches Wellenlängen im Bereich von 220 nm und 1800 nm erzeugen kann. Die Anregung der Probe erfolgte mit 410 nm und das dabei gewonnene Fluoreszenzspektrum und die Fluoreszenzlebensdauer wurden mit Hilfe eines Spektrographen (M270, HORIBA Jobin Yvon GmbH, Deutschland) und einer ICCD-Kamera (HORIBA Jobin Yvon GmbH, Deutschland) aufgenommen. Die Energiemessung erfolgte mit dem Lab Master Ultima der Firma Coherent. Auch an dieser Apparatur bestand die Möglichkeit Proben, bei tiefen Temperaturen (153 K) mit dem Kaltgassystem Typ TG-KKK (KGW-Isotherm) zu untersuchen.

CLSM-System

Für die Messungen am kombinierten System aus CLSM und LIFS wurden die Proben auf einen Standardobjektträger (Marienfeld Laboratory Glasware, Lande-Königshofen, Deutschland) oder auf einem hochreinen Quarzglasobjektträger (Qualität: Suprasil und Herasil [Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, Deutschland]) präpariert. Die Proben wurden ohne Deckglas vermessen. Die mikroskopische Messung erfolgte an einem konfokalen Laser Scanning Mikroskop der Firma Leica (Leica TCS SP2, Leica Microsystems Heidelberg GmbH, Bensheim, Deutschland) mit 100facher Vergrößerung im 10er Objektiv (HC PL FLUOTAR 10.0 x 0.30 [Leica Microsystems, Wetzlar, Germany]). Zur spektroskopischen Auswertung wurden die internen Photomultiplier des CLSM und das zusätzlich eingekoppelte externe LIFS-Detektionssystem von Andor eingesetzt.

Die Fluoreszenzanregung der Probe bei 408 nm erfolgte durch einen in das Mikroskop eingekoppelten Dioden Laser COH 405 (Coherent, Inc., Santa Clara, USA). Das extern gemessene Fluoreszenzsignal wurde aus dem Mikroskop ausgekoppelt und über ein verstellbares Linsensystem auf den Spalt eines Shamrock sr-303i Spektrographen der Firma Andor fokussiert (Andor Technology, Belfast, Nordirland). Zur Detektion des spektral zerlegten Fluoreszenzlichtes wurde eine CCD-Kamera (iXonEM DU-888) der Firma Andor eingesetzt. Die von der Kamera detektierten spektralen Daten wurden über die Software SOLIS (Andor SOLIS for Spectroscopy, Version 4.6.3.0) auf einem separaten PC visualisiert.

Auswertung der Spektren

Nach verschiedenen Konvertierungsschritten, welche von der Software des Messsystems abhängig war, erfolgten die anschließende Entfaltung des Emissionssignals und die Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauer mit Hilfe des Programms Origin 7.5 (OriginLab Corporation, Northhampton, USA). Die Glättung der Fluoreszenzspektren erfolgte in Origin 7.5 mit der Funktion FFT Filter (Fast Fourier Transformation). Dabei variierte die Anzahl der für die Bestimmung der Grenzfrequenz verwendeten Datenpunkte zwischen 5 und 50.

7.2. UV/VIS-System

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit dem CARY 50 Bio UV-Visible Spektrophotometer (Varian Co.) oder dem CARY 5G UV-VIS-NIR Spektrophotometer (Varian Co.) bei einer Temperatur von $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

7.3. IR-Systeme

ATR FT-IR-System

ATR FT-IR-Spektren von wässrigen Lösungen wurden im Wellenzahlenbereich von 5200 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} von einem Bruker Vertex/v Vakuumspektrometer ausgestattet mit einem Quecksilber Cadmium Tellur (MCT)-Detektor aufgenommen. Die spektrale Auflösung betrug 4 cm^{-1} und es wurde 256 aufgenommene Spektren gemittelt.

Zur Aufnahme der Reflexionsspektren wurde ein horizontaler Diamandkristall mit 9 internen Reflektionen (DURA SamplIR II, Smith Inc.) genutzt. Für optimale Untergrundkorrektur wurde mit einer Durchflusszelle gearbeitet. Der größte Vorteil des eingesetzten ATR FT-IR-Systems ist die Anaerobic Box (Abbildung 7-2). Diese speziell konstruierte Box erlaubt es unter Inertgasatmosphäre präparierte Proben unter normalen Laborbedingungen zu messen. Durch die Überführung der Durchflusszelle in die inertgashaltige Anaerobic Box bleiben die Proben gegenüber äußeren Einflüssen kontaminationsfrei. Die Durchflusszelle ist über einen Dreiwegehahn an der ATR Einheit angeschlossen. Über eine Peristaltikpumpe (Ismatec S.A.) wurden zuerst der Blank und anschließend die Probe mit kontinuierlichen Flussraten (200 $\mu\text{L}/\text{min}$) über den Kristall hinweg gepumpt. Anschließend erhält man aus dem Differenzspektrum von Blank und Probe die infrarotspektroskopischen Informationen der Probe.

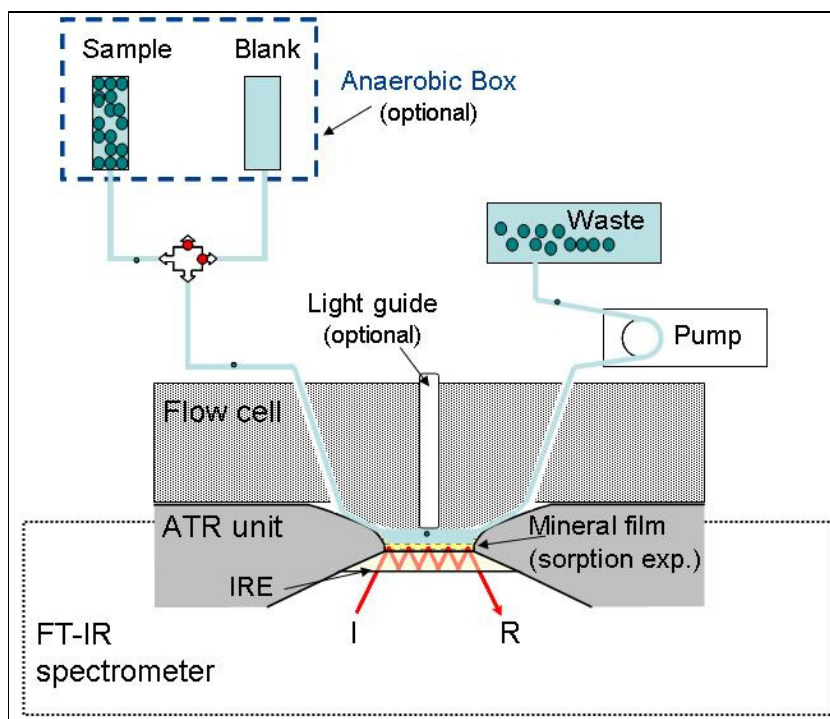


Abbildung 7-2: Schematische Darstellung der ATR FT-IR-spektroskopischen Messanordnung [169]

KBr-System

Die IR-Spektren von festen Substanzen wurden als KBr-Preßlinge mit dem FT-IR-Spektrometer Spektrum 2000 der Firma Perkin Elmer im Wellenzahlenbereich von 7800 cm^{-1} bis 370 cm^{-1} aufgenommen.

7.4. Neonlicht

Zur Bestrahlung der Proben durch Neonlicht wurde eine T5 Lumilux der Firma OSRAM eingesetzt. Der emittierte Spektralbereich der Lampe zwischen 380 nm und 780 nm ist in Abbildung 7-3 dargestellt.

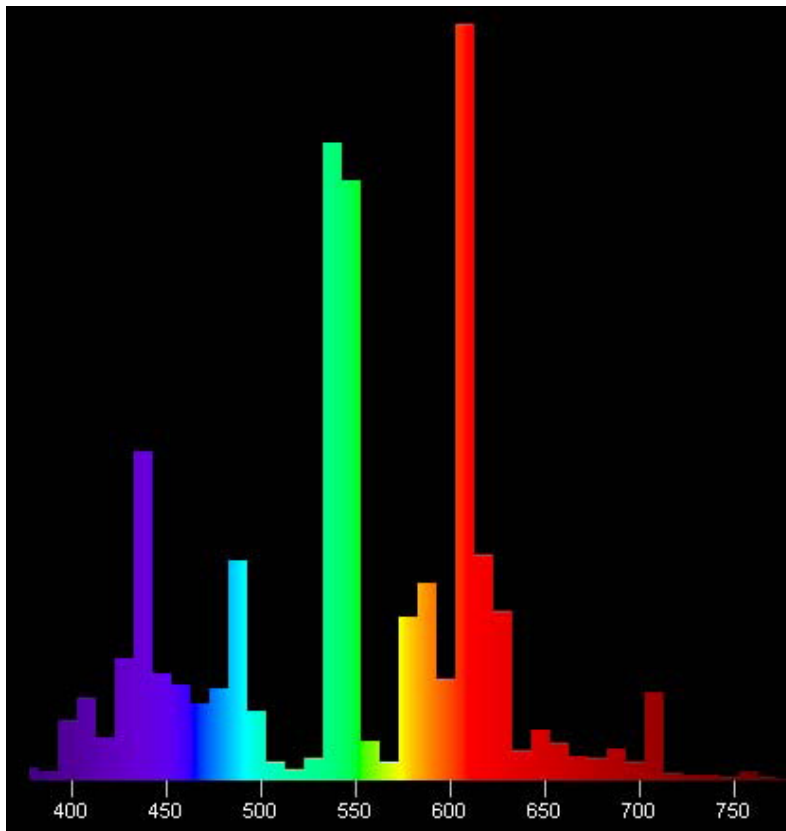


Abbildung 7-3: Spektralbereich der T5 Lumilux von OSRAM

7.5. Elementaranalysen

Uran

Die Uran(VI)-Konzentration in wässrigen Lösungen wurde mit Hilfe eines ICP-MS ELAN 6000 der Firma Perkin Elmer bestimmt. Dafür wurden vorher alle Proben mit ca. 15 μL konzentrierter HNO_3 versetzt.

Carbonat

Der Carbonatgehalt der Feststoffe wurde mit dem Analysator multi N/C der Firma Analytik Jena AG ermittelt.

Glucosebestimmung mittels TOC

Bei der Bestimmung des Gehalts an Glucose in der wässrigen Probelösung wurde zuerst der Gehalt an TOC mit dem Analysator multi N/C der Firma Analytik Jena AG ermittelt. Danach wurde dieser mit der molaren Masse der in Glucose enthaltenen Kohlenstoffatome dividiert. Das Ergebnis ist die Konzentration an Glucose in mol/L (Gleichung 7-1).

$$c(\text{Glucose})[\text{mol/l}] = \frac{\text{TOC}[\text{g/l}]}{M(\text{Kohlenstoffatome in Glucose}) [\text{g/mol}]} = \frac{\text{TOC}[\text{g/l}]}{72,06 [\text{g/mol}]} \quad \text{Gleichung 7-1}$$

7.6.pH-Wert-Messung

Die pH-Werte der Proben wurden mit einem pH-Meter pH 540 GLP (WTW, Weilheim, Deutschland) ausgestattet mit einer BlueLine 16 pH microelectrode (Schott Instruments, Mainz, Deutschland) gemessen. Die Zweipunktkalibrierung wurde je nach pH-Wertbereich mit den 1,68-, 4,01-, 6,87- und 9,18- Standardpuffer der Firma WTW (Weilheim, Deutschland) durchgeführt.

7.7.Experimente unter Inertgas

Für die Experimente unter Sauerstoffausschluss wurden die Untersuchungen in Inertgasbox (Glove-Box) der MBraun Inertgas-Systeme GmbH (Garching, Deutschland) durchgeführt. Der Sauerstoffanteil betrug maximal 30 ppm.

7.8.Proben schütteln

Die Proben wurden unter Inertgasbedingungen auf einem Horizontalschüttler Typ VIBRAX-VXR (IKA-Werke GmbH & Co.KG, Staufen, Deutschland) und unter Normalatmosphäre auf einem Horizontalschüttler Promax 2020 (Heidolph Instruments, Schwalbach, Deutschland) geschüttelt.

7.9.Probenzentrifugation

Für die Fest-Flüssig-Trennung der Proben wurden die Lösungen mit der Megafuge 1.0 (Heraeus Sepatech, Osterode/Harz, Deutschland) zentrifugiert.

8. Literaturverzeichnis

1. Moore, C.M. and T.J. DiChristina, *Metal (U,Fe,Mn,Hg) cycling*. 2002, John Wiley & Sons: New York. p. 1902-1912.
2. Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, *Chemie der Elemente 1. korrigierter Nachdruck*. 1990: VCH Weinheim Basel Cambridges New York.
3. Magill, J., G. Pfennig, and J. Galy, *Karlsruher Nuklidkarte 7. Auflage*. 2006.
4. Hollemann, A.F., et al., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 2007, Berlin [u.a.]: de Gruyter.
5. Herb, S., *Untersuchungen zur Entfernungen von Uran aus Trinkwasser*. 2008, Bayerisches Landesamt für Umwelt.
6. Langmuir, D., *Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with application to sedimentary ore deposits*. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 1978. **42**: p. 547-569.
7. Craft, E.S., et al., *Depleted and natural uranium: Chemistry and toxicological effects*. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part B-Critical Reviews*, 2004. **7**(4): p. 297-317.
8. Bliefert, C., *Umweltchemie*. 1995: Verlag Chemie Weinheim.
9. FAL-PB, *Urangehalte im Mineralwasser*. 2008, Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der ehemaligen Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft.: Datenausschnitt einzusehen unter:
http://foodwatch.de/foodwatch/content/e10/e2569/e13515/e14087/FAL_Uranbelastung_Mineralwasser_bearb_20080227_ger.pdf. p. 15.
10. Gellermann, R. and W. Stolz, *Uran in Wässern*. *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 1997. **9**(2): p. 87-92.
11. Burns, P.C. and R. Finch, *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment*. *Reviews in mineralogy* ed. Vol. 38. 1999, Mineralogical Society of America.
12. Frindik, O., *Uranium contents in soils, plant and foods*. *Landwirtschaftliche Forschung*, 1986. **39**(1-2): p. 75-86.
13. Frindik, O., *Thorium and uranium in foods of animal origin*. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -forschung*, 1992. **194**(4): p. 377-380.
14. Li, W.B., et al., *Biokinetic modeling of uranium in man after injection and ingestion*. *Radiation and Environmental Biophysics*, 2005. **44**(1): p. 29-40.

15. Leggett, R.W. and J.D. Harrison, *Fractional absorption of ingested uranium in humans*. Health Physics, 1995. **68**(4): p. 484-498.
16. Mortimer, C.E., *Chemie: Das Basiswissen der Chemie; Mit Übungsaufgaben, 5., völlig neubearb. u. erw. Aufl.* 1987, Georg Thieme Verlag: Stuttgart.
17. Guillaumont, R., et al., *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. 2003, Elsevier: OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, Issy-les-Moulineaux (France).
18. Puigdomenech, I., *Medusa and Input-predom.* 2004, Royal Institut of Technology (KTH): SE-100 44 Stockholm, Schweden.
19. Tripathi, V.S., *Uranium solution mineral equilibria at low-temperatures with applications to sedimentary ore-deposits - Comment*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1979. **43**(12): p. 1989-1990.
20. Guenther, A., et al., *Uranium speciation in plants*. Radiochimica Acta, 2003. **91**(6): p. 319-328.
21. Bernhard, G., et al., *Uranium speciation in waters of different uranium mining areas*. Journal of Alloys and Compounds, 1998. **271**: p. 201-205.
22. Bernhard, G., et al., *Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Radiochimica Acta, 1996. **74**: p. 87-91.
23. Lide, D.R., *Uranium*. 1994, CRC Press: Boca Raton (USA). p. 31-32.
24. Grenthe, I., et al., *Chemical thermodynamics of uranium*. 1st ed. 1992, Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V.
25. Meinrath, G., *Aquatic chemistry of uranium - a review focusing on aspects of environmental chemistry*. Freiberg Online Geoscience, 1998. **1**: p. 1-100.
26. Runde, W., *The chemical interactions of actinides in the environment*. Los Alamos Science, 2000. **26**: p. 392 - 411.
27. Clark, D.L., et al., *Uranium and uranium compounds*. 1997, John Wiley & Sons: New York. p. 638-694
28. Suzuki, Y. and J.F. Banfield, *Geomicrobiology of uranium*. 1999, Mineralogy Society of America: Washington, D.C. p. 393-424.
29. Renshaw, J.C., et al., *Bioreduction of uranium: Environmental implications of a pentavalent intermediate*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(15): p. 5657-5660.

30. Liger, E., L. Charlet, and P. Van Cappellen, *Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II)*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999. **63**(19-20): p. 2939-2955.
31. Behrends, T. and P. Van Cappellen, *Competition between enzymatic and abiotic reduction of uranium(VI) under iron reducing conditions*. *Chemical Geology*, 2005. **220**(3-4): p. 315-327.
32. Neuberg, C., *Chemical conversions by means of radiation. Memorandum. I. Catalytic reactions of sunlight*. *Biochemische Zeitschrift*, 1908. **13**: p. 305-320.
33. Wan, J.M., et al., *Reoxidation of bioreduced uranium under reducing conditions*. *Environmental Science & Technology*, 2005. **39**(16): p. 6162-6169.
34. Lautenschläger, K.-H., W. Schröter, and J. Teschner, *Taschenbuch der Chemie*. Vol. 19. überarbeitete Auflage. 2002, Frankfurt am Main: Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH.
35. Strobel, B.W., *Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - a review*. *Geoderma*, 2001. **99**(3-4): p. 169-198.
36. Falbe, J. and M. Regitz, *Römpp kompakt Basislexikon*. Vol. 9. Auflage. 1998, Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag.
37. Francis, A.J., C.J. Dodge, and J.B. Gillow, *Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic-metal mobility*. *Nature*, 1992. **356**(6365): p. 140-142.
38. Francis, A.J. and C.J. Dodge, *Bioreduction of uranium(VI) complexed with citric acid by clostridia affects its structure and solubility*. *Environmental Science & Technology*, 2008. **42**(22): p. 8277-8282.
39. Roth, K., *The most futile: The citric acid cyclus*. *Chemie in Unserer Zeit*, 2005. **39**(5): p. 348-354.
40. Ando, R.A., et al., *Oxidation of two alpha-hydroxy acids by vanadium(V)*. *Monatshefte Fur Chemie*, 2003. **134**(10): p. 1321-1331.
41. Kuma, K., S. Nakabayashi, and K. Matsunaga, *Photoreduction of Fe(III) by hydroxycarboxylic acids in seawater*. *Water Research*, 1995. **29**(6): p. 1559-1569.
42. Hummel, W., et al., *Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands*. 2005, OECD Nuclear Energy Agency, ed., Data Bank Issy-les-Moulineaux (France): Elsevier. p. 1133.

43. Alderighi, L., et al., *Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species*. Coordination Chemistry Reviews, 1999. **184**: p. 311-318.
44. Pasilis, S.P. and J.E. Pemberton, *Speciation and coordination chemistry of uranyl(VI)-citrate complexes in aqueous solution*. Inorganic Chemistry, 2003. **42**(21): p. 6793-6800.
45. Suzuki, Y., et al., *Reduction behavior of uranium in the presence of citric acid*. Radiochimica Acta, 2006. **94**(9-11): p. 579-583.
46. Bonin, L., G. Cote, and P. Moisy, *Speciation of An(IV) (Pu, Np, U and Th) in citrate media*. Radiochimica Acta, 2008. **96**(3): p. 145-152.
47. Adams, A. and T.D. Smith, *The formation and photochemical oxidation of uranium(VI) citrate complexes*. Journal of the Chemical Society, 1960(DEC): p. 4846-4850.
48. Nebel, D. and G. Urban, *Potentiometrische Untersuchungen zur Komplexbildung von Ce(II), Ce(IV), Th(IV), U(IV) und Citrat in wässriger Lösung*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1966. **233**(1-2): p. 73-84.
49. Shalimov, V.V., et al., *Uranium(IV) citrate complexes*. 1974, Akademiya Nauk SSSR: Moscow, USSR.
50. Ohyoshi, A. and K. Ueno, *Studies on actinide elements. 6. Photochemical reduction of uranyl-ion in citric-acid solution*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1974. **36**(2): p. 379-384.
51. Dodge, C.J. and A.J. Francis, *Photodegradation of a ternary iron(III)-uranium(VI)-citric acid complex*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(9): p. 2094-2100.
52. El Makhfouk, M., et al., *Effect of citrate, oxalate and pyrophosphate ligands on the electrochemical reduction of the uranyl ion in perchloric acid medium*. Bulletin of Electrochemistry, 2002. **18**(2): p. 63-70.
53. Choppin, G.R. and B. Allard, *Complexes of actinides with naturally occurring organic compounds*. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides ed. Vol. 3. 1985: Elsevier Science Publishers B.V. 407-429.
54. Vollhardt, K.P.C. and N.E. Schore, *Organische Chemie*. Vol. 3. Auflage. 2000, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.

55. Virtanen, P.O.I., et al., *Vanadium(V). 16. Oxidation of D-glucose and D-mannose with vanadium(V) - A comparative kinetic approach*. Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry, 1986. **40**(3): p. 200-206.
56. de Wit, D. *Oxidation of sucrose and glucose to chiral building blocks*. 1992. TU Delft.
57. Röper, H., *Selective oxidation of D-glucose: Chiral intermediates for industrial utilization*. Starch, 1990. **42**: p. 342.
58. Comotti, M., C. Della Pina, and M. Rossi, *Mono- and bimetallic catalysts for glucose oxidation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **251**: p. 89-92.
59. Ibert, M., et al., *Determination of the side-products formed during the nitroxide-mediated bleach oxidation of glucose to glucaric acid*. Carbohydrate Research, 2002. **337**(11): p. 1059-1063.
60. Micheel, F., *Chemie der Zucker und Polysaccharide*. Vol. 2. auflage. 1956, Leipzig: Akademischer Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.
61. Hatt, E.C., *The photolysis of uranyl formiates*. Zeitschrift für Physikalische Chemie - Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, 1918. **92**(5): p. 513-562.
62. Tajmir-Riahi, H.A., *Sugar complexation with uranium ion - Synthesis, spectroscopic and structural-analysis of UO₂-fructose adducts*. Inorganica Chimica Acta-Bioinorganic Chemistry, 1987. **135**(1): p. 67-72.
63. Tajmir-Riahi, H.A., *D-glucose interaction with uranium ion - Synthesis, spectroscopic and structural characterization of uranyl glucose adducts and the effect of metal cation binding on the sugar anomeric structures*. Inorganica Chimica Acta-Bioinorganic Chemistry, 1988. **153**(3): p. 155-159.
64. Sawyer, D.T. and R.J. Kula, *Uranium(VI) gluconate complexes*. Inorganic Chemistry, 1962. **1**(2): p. 303.
65. Warwick, P., et al., *Stability constants of uranium(IV)-alpha-isosaccharinic acid and gluconic acid complexes*. Radiochimica Acta, 2004. **92**(12): p. 897-902.
66. Rao, L.F., et al., *Protonation and complexation of isosaccharinic acid with U(VI) and Fe(III) in acidic solutions: Potentiometric and calorimetric studies*. Radiochimica Acta, 2004. **92**(9-11): p. 575-581.
67. Koban, A., G. Geipel, and G. Bernhard, *Complex formation between uranium(VI) and alpha-D-glucose 1-phosphate*. Radiochimica Acta, 2003. **91**(7): p. 393-396.
68. Koban, A., et al., *Uranium(VI) complexes with sugar phosphates in aqueous solution*. Radiochimica Acta, 2004. **92**(12): p. 903-908.

69. Satapath, K.C. and B. Sahoo, *Uranium(IV) succinates and tartrate*. Current Science, 1967. **36**(12): p. 320.
70. Gampp, H., et al., *Calculation of equilibrium-constants from multiwavelength spectroscopic data. 2. SPECFIT - 2 user-friendly programs in basic and standard fortran-77*. Talanta, 1985. **32**(4): p. 257-264.
71. Lakowicz, J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd. ed. 2006, Baltimore: Springer.
72. Skoog, D.A. and J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen*. 4th ed. 1996, Berlin: Springer-Verlag.
73. Großmann, K. *Zur Lokalisation und Bindungsform des Urans in Biofilmen*. 2008. TU Dresden.
74. Wörfel, P., M. Bitzer, and U. Claus, *Laborpraxis IV. Analytische Methoden*. Vol. Auflage: 5., vollst. überarb. A. 2005: Birkhäuser Verlag.
75. Howes, K.R., A. Bakac, and J.H. Espenson, *Electron-transfer reactions of uranium(V): kinetics of the uranium(V)-uranium(VI) self-exchange reaction*. Inorganic Chemistry, 1988. **27**, No.5: p. 791-794.
76. Bell, J.T., H.A. Friedman, and M.R. Billings, *Spectrophotometric studies of dioxouranium(V) in aqueous-media. 1. Perchlorate medium*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1974. **36**(11): p. 2563-2567.
77. Dieke, G.H. and A.B.F. Duncan, *Absorption spectra of uranyl compounds*. Spectroscopic Properties of Uranium Compounds ed. 1949: McGraw-Hill Book Company. 71-91.
78. Gruen, D.M. and M. Fred, *Absorption spectra of uranium(IV) fluorides*. Journal of the American Chemical Society, 1954. **76**(14): p. 3850-3853.
79. Bell, J.T. and R.E. Biggers, *The absorption spectrum of uranyl ion in perchlorate media. I. Mathematical resolution of overlapping band structure and studies of environmental effects* Journal of Molecular Spectroscopy, 1965. **18**(3): p. 247-275.
80. Bell, J.T. and M.R. Billings, *Photoreduction of uranyl-ion with argon laser light and ethanol. 3. Photochemical reduction of dioxouranium(VI) to dioxouranium(V)*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1975. **37**(12): p. 2529-2531.
81. Perkampus, H.-H., *Uv-vis spectroscopy and its applications*. 1992, Berlin: Springer-Verlag.

82. Glorius, M., H. Moll, and G. Bernhard, *Complexation of uranium(VI) with aromatic acids in aqueous solution - a comparison of hydroxamic acids and benzoic acid*. Radiochimica Acta, 2007. **95**(3): p. 151-157.
83. Havel, J., J. Soto-Guerrero, and P. Lubal, *Spectrophotometric study of uranyl-oxalate complexation in solution*. Polyhedron, 2002. **21**: p. 1411-1420.
84. Moulin, C., et al., *Time-resolved laser-induced fluorescence as a unique tool for low-level uranium speciation*. Applied Spectroscopy, 1998. **52**(4): p. 528-535.
85. Kirishima, A., et al., *Luminescence study of tetravalent uranium in aqueous solution*. Chemical Communications, 2003(7): p. 910-911.
86. Billard, I., et al., *Aqueous solutions of uranium(VI) as studied by time-resolved emission spectroscopy: A round-robin test*. Applied Spectroscopy, 2003. **57**(8): p. 1027-1038.
87. Kowal-Fouchard, A., et al., *Use of spectroscopic techniques for uranium (VI)/montmorillonite interaction modeling*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(5): p. 1399-1407.
88. Chisholm-Brause, C.J., et al., *Uranium(VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **233**(1): p. 38-49.
89. Chang, H.S., et al., *Adsorption of uranyl on gibbsite: A time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy study*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(4): p. 1244-1249.
90. Kirishima, A., et al., *Luminescence properties of tetravalent uranium in aqueous solution*. Radiochimica Acta, 2004. **92**(9-11): p. 705-710.
91. Bell, J.T. and R.E. Biggers, *Absorption spectrum of uranyl ion in perchlorate media. III. Resolution of ultraviolet band structure - some conclusions concerning excited state of UO₂²⁺*. Journal of Molecular Spectroscopy, 1968. **25**(3): p. 312.
92. Brachmann, A., et al., *Study of uranyl(VI) malonate complexation by time resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Radiochimica Acta, 2002. **90**(3): p. 147-153.
93. Günther, A., G. Geipel, and G. Bernhard, *Complex formation of uranium(VI) with the amino acids L-glycine and L-cysteine: A fluorescence emission and uv-vis absorption study*. Polyhedron, 2007. **26**(1): p. 59-65.

94. Quiles, F. and A. Burneau, *Infrared and raman spectra of uranyl(VI) oxo-hydroxo complexes in acid aqueous solutions: a chemometric study*. *Vibrational Spectroscopy*, 2000. **23**(2): p. 231-241.
95. Nakamoto, K., *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 5st Part A ed. 1997, New York: Wiley Interscience Publication.
96. Perez, F.M., J.M. Gil, and F.J.M. Gil, *Preparation, infrared and visible spectra of sulfate complexes of uranium(IV)*. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1980. **462**(3): p. 231-240.
97. Schmid, E.R. and Satrawah.V, *Preparation and characterization of solid complexes of uranium(IV) with di-n-butyl phosphoric-acid in contact with perchloric, sulfuric and nitric-acid solutions*. *Monatshefte Fur Chemie*, 1972. **103**(2): p. 442.
98. Botto, I.L. and E.J. Baran, *IR-spectrum and thermal-behavior of $Te_2O_4-HNO_3$* . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1982. **494**(11): p. 219-224.
99. Mueller, K., V. Brendler, and H. Foerstendorf, *Aqueous Uranium(VI) Hydrolysis Species Characterized by Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*. *Inorganic Chemistry*, 2008. **47**(21): p. 10127-10134.
100. Barkleit, A., Foerstendorf, H., Heim, K., Sachs, S., Bernhard, G. , *Complex formation of uranium(VI) with L-phenylalanine and 3-phenylpropionic acid studied by attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy*. *Applied Spectroscopy*, 2008. **62**(7): p. 798-802.
101. Lotnik, S.V., L.A. Khamidullina, and V.P. Kazakov, *Influence of temperature on the lifetime of electronically excited uranyl ion: I. Liquid and supercooled H_2SO_4 solutions*. *Radiochemistry*, 2003. **45**(6): p. 494-498.
102. Lotnik, S.V., L.A. Khamidullina, and V.P. Kazakov, *Influence of temperature on the lifetime of electronically excited uranyl ion: II. Frozen aqueous solutions of H_2SO_4 . Effect of phase transitions*. *Radiochemistry*, 2003. **45**(6): p. 555-558.
103. Lotnik, S.V., L.A. Khamidullina, and V.P. Kazakov, *Influence of temperature on the lifetime of electronically excited uranyl ion: III. Effect of solvent deuteration*. *Radiochemistry*, 2004. **46**(3): p. 236-241.
104. Wang, Z., et al., *Cryogenic laser induced fluorescence characterization of U(VI) in hanford vadose zone pore waters*. *Environmental Science & Technology*, 2004. **38**(21): p. 5591-5597.
105. Wang, Z., et al., *A cryogenic fluorescence spectroscopic study of uranyl carbonate, phosphate and oxyhydroxide minerals*. *Radiochimica Acta*, 2008. **96**: p. 591-598.

106. Otto, M., *Analytische Chemie*. 1995, Weinheim: VCH.
107. Schmidt, W., *Optische Spektroskopie*. 1994, Weinheim: VCH.
108. Shukla, M.K. and P.C. Mishra, *Electronic structures and spectra of two antioxidants: Uric acid and ascorbic acid*. Journal of Molecular Structure, 1996. **377**(3): p. 247-259.
109. Chalmers, J.M. and P.R. Griffiths, *Handbook of vibrational spectroscopy*. Vol. Volume 5. 2002, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
110. Stavardi, S. and W.S. Grundfest, eds. *Glucose fluorescence monitor and method*. 1994.
111. Baumann, N., et al., *Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **290**(2): p. 318-324.
112. Geipel, G., et al., *Laser and x-ray spectroscopic studies of uranium-calcite interface phenomena*. Journal of Nuclear Materials, 1997. **248**: p. 408-411.
113. Cohen, D., *Preparation and spectrum of uranium(V) ions in aqueous solutions*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1970. **32**(11): p. 3525.
114. Gritzner, G. and J. Selbin, *Studies of dioxouranium(V) in dimethylsulphoxide*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1968. **30**(7): p. 1799.
115. Bayliss, N.S. and E.G. McRae, *Solvent effects in the spectra of acetone, crotonaldehyde, nitromethane and nitrobenzene*. Journal of Physical Chemistry, 1954. **58**(11): p. 1006-1011.
116. Steudtner, R., et al., *Luminescence spectrum of uranyl(V) in 2-propanol perchlorate solution*. Inorganic Chemistry Communications, 2006. **9**(9): p. 939-941.
117. Barkleit, A., H. Moll, and G. Bernhard, *Interaction of uranium(VI) with lipopolysaccharide*. Dalton Transactions, 2008(21): p. 2879-2886.
118. Shilov, V.P., et al., *Oxidation of U(IV) by atmospheric oxygen in pH 1.5-7.4 aqueous solutions*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **44**: p. 333-338.
119. Großmann, K., et al., *Visualizing different uranium oxidation states during the surface alteration of uraninite and uranium tetrachlorid*. Naturwissenschaften, 2009. **96**(8): p. 963-975.
120. Arnold, T. and N. Baumann, *Boltwoodite $[K(UO_2)(SiO_3OH)(H_2O)_{(1.5)}]$ and compregnacite $K_2[(UO_2)_{(3)}O_2(OH)_{(3)}]_2 \cdot 7H_2O$ characterized by laser fluorescence spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **71**(5): p. 1964-1968.

121. Großmann, K., et al., *Fluorescence properties of a uranyl(V)-carbonate species $[U(V)O_2(CO_3)_3]^{5-}$ at low temperature*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **72**: p. 449-453.
122. Sen, P., et al., *A femtosecond study of excitation wavelength dependence of solvation dynamics in a PEO-PPO-PEO triblock copolymer micelle*. Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(20).
123. Sen, P., et al., *Excitation wavelength dependence of solvation dynamics of coumarin 480 in a lipid vesicle*. Chemical Physics Letters, 2005. **411**(4-6): p. 339-344.
124. Formosinho, S.J., M.D.M. Miguel, and H.D. Burrows, *Photophysics of the excited uranyl-ion in aqueous-solutions. 1. Reversible crossing*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1984. **80**: p. 1717-1733.
125. Geipel, G., et al., *Spectroscopic properties of uranium(VI) minerals studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Radiochimica Acta, 2000. **88**: p. 757-762.
126. Krepelova, A., et al., *U(VI)-kaolinite surface complexation in absence and presence of humic acid studied by TRLFS*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(17): p. 6142-6147.
127. Meinrath, G., *Uranium(VI) speciation by spectroscopy*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1997. **224**(1-2): p. 119-126.
128. Meinrath, G., R. Klenze, and J.I. Kim, *Direct spectroscopic speciation of uranium(VI) in carbonate solutions*. Radiochimica Acta, 1996. **74**: p. 81-86.
129. Vanura, P. and L. Kuca, *Citrate complexes of uranyl in solutions with high citrate concentrations*. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1980. **45**(1): p. 41-53.
130. Heitner, C. and M. Bobtelsky, *Complexes de l'uranium avec le citrate, leurs composition et stabilite*. Bulletin De La Societe Chimique De France, 1954. **21**(3): p. 356-359.
131. Günther, A., R. Steudtner, and K. Schmeide, *TRLFS and uv-vis studies of the uranium(VI)-citrate system at low pH value*, in IRC Annual Report FZD-489. 2007, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf: Dresden-Rossendorf. p. 17.
132. Atkins, P.W. and J.A. Beran, *Chemie einfach alles*. Vol. zweite korrigierte Auflage. 1998, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
133. Martell, A.E. and R.M. Smith, *NIST - Critically selected stability constants of metal complexes database 1998*.

134. Grenthe, I. and B. Lagerman, *Studies on metal carbonate equilibria. 22. A coulometric study of the uranium(VI)-carbonate system, the composition of the mixed hydroxide carbonate species.* Acta Chemica Scandinavica, 1991. **45**(2): p. 122-128.
135. Ferri, D., et al., *Dioxouranium(VI) oxalate complexes.* Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 2000(19): p. 3460-3466.
136. Vasca, E., et al., *Studies on metal oxalate complexes. I. Validation of the reversibility of the Hg,Hg₂C₂O₄(s) electrochemical couple.* Annali Di Chimica, 2000. **90**(3-4): p. 181-192.
137. Rajan, K.S. and A.E. Martell, *Equilibrium studies of uranyl complexes. III. Interaction of uranyl ion with citric acid.* Inorganic Chemistry, 1965. **4**(4): p. 462-469.
138. Lenhart, J.J., et al., *Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids.* Radiochimica Acta, 2000. **88**(6): p. 345-353.
139. Ohyoshi, E., J. Oda, and A. Ohyoshi, *Complex-formation between uranyl-ion and citric-acid.* Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1975. **48**(1): p. 227-229.
140. Rai, D., A.R. Felmy, and J.L. Ryan, *Uranium(IV) hydrolysis constants and solubility product of UO₂xH₂O(am).* Inorganic Chemistry, 1990. **29**(2): p. 260-264.
141. Walther, C., et al., *Hydrolysis of plutonium(IV) in acidic solutions: no effect of hydrolysis on absorption-spectra of mononuclear hydroxide complexes.* Radiochimica Acta, 2007. **95**(1): p. 7-16.
142. Olsson, M., A.M. Jakobsson, and Y. Albinsson, *Surface charge densities of two actinide(IV) oxides: UO₂ and ThO₂.* Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **256**(2): p. 256-261.
143. Goff, G.S., et al., *First identification and thermodynamic characterization of the ternary U(VI) species, UO₂(O-2)(CO₃)₍₂₎⁽⁴⁻⁾, in UO₂-H₂O₂-K₂CO₃ solutions.* Inorganic Chemistry, 2008. **47**(6): p. 1984-1990.
144. Kato, Y., et al., *A study of U(VI) hydrolysis and carbonate complexation by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (trlfs).* Radiochimica Acta, 1994. **64**(2): p. Radiochimica Acta.
145. Eliet, V., et al., *Characterisation of hydroxid complexes of uranium(VI) by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions articles, 1995. **91**(15): p. 2275-2285.

146. Eliet, V., I. Grenthe, and G. Bidoglio, *Time-resolved laser-induced fluorescence of uranium(VI) hydroxo-complexes at different temperatures*. Applied spectroscopy, 2000. **54**(1): p. 99-105.
147. Sachs, S., V. Brendler, and G. Geipel, *Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy*. Radiochimica Acta, 2007. **95**(2): p. 103-110.
148. O'Haver, T.C. and G.L. Green, *Numerical error analysis of derivative spectrometry for quantitative-analysis of mixtures*. Analytical Chemistry, 1976. **48**(2): p. 312-318.
149. Kilde, G. and W.F.K. WynneJones, *The mutarotation and electrolytic dissociation of glucose in alkaline solution*. Transactions of the Faraday Society, 1953. **49**(3): p. 243-251.
150. Pashalidis, I., et al., *Solid-liquid phase equilibria of Pu(VI) and U(VI) in aqueous carbonate systems. Determination of stability constants*. Radiochimica Acta, 1997. **76**(1-2): p. 55-62.
151. Bargar, J.R., R. Reitmeyer, and J.A. Davis, *Spectroscopic confirmation of uranium(VI)-carbonato adsorption complexes on hematite*. Environmental Science & Technology, 1999. **33**(14): p. 2481-2484.
152. Kakihana, M., et al., *Coordination structures for uranyl carboxylate complexes in aqueous-solution studied by ir and c-13 nmr-spectra*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(24): p. 6128-6136.
153. Burns, P.C., et al., *The crystal structure of ianthinite, $[U_2^{(4+)}(UO_2)_{(4)}O_6(OH)_{(4)}(H_2O)_{(4)}](H_2O)_{(5)}$: a possible phase for Pu^{4+} incorporation during the oxidation of spent nuclear fuel*. Journal of Nuclear Materials, 1997. **249**(2-3): p. 199-206.
154. Guillemin, C. and J. Protas, *Ianthinite et wyartite*. Bull. Soc. fr. Mineral., 1959. **82**: p. 80-86.
155. Bayen, R., et al., *Oxidation of D-glucose in the presence of 2,2'-bipyridine by Cr-VI in aqueous micellar media: a kinetic study*. Carbohydrate Research, 2005. **340**(13): p. 2163-2170.
156. Smith, F.A. and J.A. Raven, *Intracellular pH and its regulation*. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 1979. **30**: p. 289-311.

157. Totsche, O., et al., *Titration curves - A useful instrument for assessing the buffer systems of acidic mining waters*. Environmental Science and Pollution Research, 2006. **13**(4): p. 215-224.
158. Wolery, T., *EQ3/6: A software package for geochemical modelling of aqueous systems: Package overview and installation guide*. Technical Report UCRL-MA-10662 PT I ed. Lawrence Livermore National Laboratory, 1992.
159. Ebisuno, S., et al., *Urease-induced crystallizations of calcium phosphate and magnesium ammonium phosphate in synthetic urine and human urine*. Urological Research, 1997. **25**(4): p. 263-267.
160. Sutton, M. and S.R. Burastero, *Uranium(VI) solubility and speciation in simulated elemental human biological fluids*. Chemical Research in Toxicology, 2004. **17**(11): p. 1468-1480.
161. Siener, R. and A. Hesse, *Influence of different diets on urine composition and the risk of calcium-oxalate stone formation*. Zeitschrift für Ernährungswissenschaft, 1993. **32**(1): p. 46-55.
162. Bell, J.T. and S.R. Buxton, *Photoreduction of uranyl-ion with laser light and ethanol. 1. Quantum yields and medium effects*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1974. **36**(7): p. 1575-1579.
163. Steudtner, R. *Untersuchung des Einflusses von Gallussäure auf das Redoxverhalten von Uran(VI)*. 2005. Hochschule Zittau/Görlitz (FH).
164. Rohwer, H., N. Rheeder, and E. Hosten, *Interactions of uranium and thorium with arsenate III in an aqueous medium*. Analytica Chimica Acta, 1997. **341**(2-3): p. 263-268.
165. Opel, K., et al., *Study of the solubility of amorphous and crystalline uranium dioxide by combined spectroscopic methods*. Radiochimica Acta, 2007. **95**(3): p. 143-149.
166. Wagner, E.L. and L.B. Dean, eds. *Uranium tetrachloride UCLA*. (1954) Patentschrift, US- Patent: US 2688529 19540907.
167. Li, Y.P., S.V. Krivovichev, and P.C. Burns, *The crystal structure of $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$ and its relationship to schrockingerite*. Mineralogical Magazine, 2001. **65**(2): p. 297-304.
168. Ikeda, A., et al., *Comparative study of uranyl(VI) and -(V) carbonato complexes in an aqueous solution*. Inorganic Chemistry, 2007. **46**(10): p. 4212-4219.

169. Müller, K. *The sorption of uranium(VI) and neptunium(V) onto surfaces of selected metal oxides and aluminosilicates studied by in situ vibrational spectroscopy*. 2010. TU Dresden.

9. Abkürzungen und Symbole

Chemische Verbindungen

| | |
|------------------------------------|--|
| Cit | Citrat, Salz der Citronensäure |
| C | Kohlenstoff-Atom |
| CO ₂ | Kohlendioxid |
| COO ⁻ | Carboxyl-Ion |
| e ⁻ | Elektron |
| Gh | Gluconat, Salz der Gluconsäure |
| Gs | Gluconsäure |
| Glu | Glucose |
| G6P | Glucose-6-Phosphat |
| H ⁺ | Wasserstoff-Ion |
| H ₂ O | Wasser |
| Isa | α-Isosaccharinsäure |
| 2-PrOH | 2-Propanol, Isopropanol |
| U _{Start} | Urankonzentration zu Beginn der Untersuchung |
| U _{nat.} | Uran terrestrischer Herkunft |
| U _{Total} | Gesamturankonzentration |
| U ⁴⁺ , UO ²⁺ | vierwertiges Uran |
| UO ₂ ⁺ | fünfwertiges Uran, Uranyl(V)-Ion |
| UO ₂ ²⁺ | sechswertiges Uran, Uranyl(VI)-Ion |

Spektroskopie

| | |
|-----------|--|
| A | Absorption |
| A.E. | Absorptionseinheiten |
| ATR FT-IR | Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Abgeschwächte Totalreflexion Fourier Transformations- Infrarotspektroskopie) |
| CLSM | Confocal Laser Scanning Microscopy (Konfokale Laser Scanning Mikroskopie) |

| | |
|-------------------|--|
| cryo-TRLFS | Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy at cryogenic conditions (Zeitaufgelöste Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen) |
| ESI | Elektrospray-Ionisation |
| ϵ | Extinktionskoeffizient |
| F | Fluoreszenzintensität |
| FFT | Fast Fourier Transformation (Schnelle Fourier Transformation) |
| ICP-MS | Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle) |
| IR | Infrarot |
| K_d | Stern-Volmer-Konstante für dynamisches Quenchen |
| K_s | Stern-Volmer-Konstante für statisches Quenchen |
| L | Ligand |
| λ_{ex} | Anregungswellenlänge |
| mJ | Millijoule |
| μ J | Mikrojoule |
| μ s | Mikrosekunden |
| MOPO | master oscillator power oscillator |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz) |
| Q | Quencher |
| ROI | Region Of Interest |
| SPECFIT | Spectral Fitting Tool |
| τ | Fluoreszenzlebensdauer |
| TRLFS | Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (Zeitaufgelöste Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie) |
| UV/VIS | Ultraviolett/Visible |
| ν_3, ν_{as} | antisymmetrische Valenzschwingung |
| ν_2 | entartete Deformationsschwingung |
| ν_s | symmetrische Valenzschwingung |

Sonstige

| | |
|------------------|---|
| a | Jahr |
| aq. | aquatisch |
| c | Konzentration |
| cm ⁻¹ | Wellenzahl |
| d | Schichtdicke |
| | Tage |
| E ⁰ | Standardpotential |
| FM | Feuchtmasse |
| h | Stunde |
| I | Ionenstärke |
| K | Kelvin |
| K _d | Dissoziationskonstante |
| L | Ligand |
| log | logarithmiert |
| log β | Komplexbildungskonstante |
| log K | Komplexbildungskonstante |
| M | molare Masse |
| | Metall |
| min | Minuten |
| ML | Komplex |
| μL | Mikroliter |
| mm | Millimeter |
| mM | Millimol |
| MW | Mittelwert |
| N | Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen |
| nm | Nanometer |
| pK _s | Säurekonstante |
| ppm | parts per million |
| rel | relative |
| R | universelle Gaskonstante |
| RT | Raumtemperatur |
| SIT | Theorie der spezifischen Ionenwechselwirkung |
| t | Zeit |

| | |
|--------|--|
| T | Temperatur in Kelvin |
| T (°C) | Temperatur in Grad Celsius |
| TM | Trockenmasse |
| TOC | Total Organic Carbon (gesamte organische Kohlenstoff) |
| V | Volt |
| z | Ladung |
| % | Prozent |

10. In Verbindung mit dieser Arbeit entstandene Publikationen

Publikationen:

Stedtner, R., Arnold, T., Großmann, K., Geipel, G., Brendler, V.

„Luminescence spectrum of uranyl(V) in 2-propanol perchlorate solution.“

Inorganic Chemistry Communications, 2006, 9, p. 939-941.

Stedtner R., Arnold T., Geipel G., Bernhard G.

„Fluorescence spectroscopic study on complexation of uranium(VI) by glucose – a comparison of room and low temperature measurements.“

akzeptiert bei Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2010)

Großmann, K., Arnold, T., Ikeda, A., Stedtner, R., Geipel, G., Bernhard, G.

„Fluorescence properties of a uranyl(V)-carbonate species $[U(V)O_2(CO_3)_3]^{5-}$ at low temperature.“

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009, 72, p. 449-453.

Großmann, K., Arnold, T., Stedtner, R., Weiss, S., Bernhard, G.

„Visualizing different uranium oxidation states during the surface alteration of uraninite and uranium tetrachloride.“

Naturwissenschaften, 2009, Volume 96, Issue 8, p. 963-974

Günther, A.; Stedtner, R.; Schmeide, K.; Bernhard, G.

„Luminescence properties of uranium(VI) citrate and uranium(VI) oxalate species and their application for the determination of complex formation constants.“

eingereicht bei Spectrochimica Acta Part A

Reitz, T.; Merroun, Mohamed L.; Li, B.; Foerstendorf, H.; Rossberg, A.; Stedtner, R.; Selenska-Pobell, S.

„Biosorption and biomineralization of U(VI) by cells of Sulfolobus acidocaldarius at moderate acidic conditions.“

eingereicht bei Geobiology

Eidesstattliche Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf – Institut für Radiochemie – in der Zeit von Mai 2006 bis August 2009 unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. G. Bernhard angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 17.Juli 2008 an.

Bisherige erfolglose Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Dresden, den 31.03.2010

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 31.03.2010