

**Entwicklung und Validierung mathematischer Methoden zur
Auswertung spektroskopischer Daten der Uranyl(VI)-Hydrolyse**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

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

von

Diplom-Biophysiker Björn Drobot

geboren am 05.09.1979 in Forst

Eingereicht am 31.03.2016

Die Dissertation wurde in der Zeit von Juni 2012 bis November 2015 im Institut für Ressourcenökologie am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf angefertigt.

Gutachter

Prof. Dr. Thorsten Stumpf
apl. Prof. Dr. Michael U. Kumke

Tag der Verteidigung: 18.08.2016

*„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium
ist nicht nur ein Techniker;
er steht auch vor den Naturgesetzen
wie ein Kind vor der Märchenwelt.“*

Marie Skłodowska Curie (1867 - 1934)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Ressourcenökologie im Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf angefertigt. Da ich das Glück hatte, dabei von vielen Menschen unterstützt worden zu sein, möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich an dieser Stelle zu bedanken.

Ich danke dem Institutsdirektor Prof. Dr. Thorsten Stumpf für die wichtigen Anmerkungen und Hinweise, die zur Realisierung dieser Arbeit führten.

Prof. Dr. Michael U. Kumke danke ich für anregende Diskussionen und die Bereitstellung von Messzeit in den Laboren der Uni Potsdam.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Johannes Raff, der meine Arbeiten stets unterstützte und mich ermutigte, über den Tellerrand hinaus zu schauen.

Dr. Robin Steudtner, dem wandelnden Uranyl-Lumineszenz-Lexikon, danke ich für die wissenschaftliche Inspiration und freundschaftliche Unterstützung.

Ich danke Dr. Vinzenz Brendler, Dr. Satoru Tsushima und Dr. Michael Patzschke für den intensiven wissenschaftlichen Gedankenaustausch.

Dank gilt weiterhin Dr. Manja Vogel, Dr. Matthias Suhr, Miriam Bader, Monika Dudek und Jenny Philipp für die angenehme Zeit im gemeinsamen Büro.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Anne Bauer, die mich tatkräftig im Labor unterstützte, sowie Frank Bok für die Einführung in thermodynamische Aspekte.

Neben der gesamten Biotech-Gruppe möchte ich mich auch beim Werkstattteam, dem Sekretariat und der Analytik bedanken, die alle ihren Teil zum Erfolg beigetragen haben.

Vor allem bedanke ich mich bei meinen Eltern für die stete Unterstützung und Zuversicht, auch auf Wegen, die nicht immer geradlinig waren.

Der größte Dank gebührt meiner Frau, die mir stets den Rücken freigehalten hat und mich auch in stressigen Zeiten ertragen konnte. Gemeinsam mit meinen Kindern sorgte sie stets für die nötige Bodenhaftung.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Abkürzungen	IV
1 Motivation	1
2 Einleitung und Hintergrund	4
2.1 Speziation	4
2.1.1 Hydrolyse	6
2.2 Uran	7
2.2.1 Uranyl(VI)	13
2.3 Optische Spektroskopie	14
2.3.1 Absorptionsspektroskopie	15
2.3.2 Lumineszenz	16
2.3.3 Uranyl(VI)-Lumineszenz	18
3 Material und Methoden	24
3.1 Chemikalien	24
3.2 Komplexbezeichnung	25
3.3 Probenvorbereitung	26
3.4 Absorptionsspektroskopie	27
3.5 Lumineszenzspektroskopie	27
3.5.1 Continuous Wave Spektroskopie	27
3.5.2 Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie	30
3.6 Datenauswertung - PARAFAC	34
3.7 Extrapolation auf Standardbedingungen	38
4 Ergebnisse und Diskussion	40
4.1 Methodenentwicklung	40
4.1.1 Exponentielle Einschränkung für PARAFAC - 'ExpConst'	40
4.1.2 Speziationseinschränkung für PARAFAC - 'SpecConst'	42
4.1.3 Spektrenzerlegung	45
4.2 Validierung der Methoden am Beispiel der Uranyl(VI)-Hydrolyse	51
4.2.1 Hydrolyse von 10^{-5} M Uranyl(VI)	51
4.2.2 Hydrolyse von 10^{-8} M Uranyl(VI)	62
4.2.3 Absorptionsspektroskopie der Uranyl(VI)-Hydrolyse	72
4.3 Übertragung der Methoden auf komplexere Uranyl(VI)-Systeme	75
4.3.1 Das Uranyl(VI)-Carbonat-System	75

Inhaltsverzeichnis	III
4.3.2 Das Uranyl(VI)-Halogenid-System	79
4.4 Übertragung der Methoden auf Europium(III)-Systeme	86
4.4.1 Die Europium(III)-Hydrolyse	86
4.4.2 Interaktion von Europium(III) mit Calmodulin	94
5 Zusammenfassung	103
Literaturverzeichnis	106
Abbildungsverzeichnis	131
Tabellenverzeichnis	134
Publikationen im Rahmen dieser Arbeit	i
Konferenzbeiträge	iii
Eidesstattliche Erklärung	iv
Versicherung	v

Abkürzungen

AO	Atomorbital
CaM	Calmodulin, calciumbindendes Protein
CW-Spektroskopie	Continuous Wave Spektroskopie: zeitlich konstante, ungepulste Anregung
CT	Übertragung von Elektronenladung (engl: charge transfer)
FT	Fourier-Transformation
GWB	The Geochemist's Workbench: Programm zur Berechnung chemischer Modelle
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
HSAB	Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (engl. hard and soft acids and bases)
ICCD	spezieller Bildsensor (engl. intensified charge-coupled device)
IR	Infraroter Bereich elektromagnetischer Strahlung > 800 nm
LED	Leuchtdiode (engl: light-emitting diode)
LMCT	Übertragung von Elektronenladung vom Ligand zum Metall (engl: ligand-to-metal charge transfer)
$\log(\beta)$	Komplexstabilitätskonstante / Komplexbildungskonstante
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)
LB-Medium	Komplexes Nährmedium für Zellkulturen (engl. lysogeny broth ¹)
MO	Molekülorbital
Nd:YAG-Laser	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
NEA	Nuclear Energy Agency
NEA-TDB	Thermodynamische Datenbank der NEA
PARAFAC	Parallele Faktoranalyse (engl. parallel factor analysis)
PCA	Hauptkomponentenanalyse (engl. principle component analysis)
PDB	Proteindatenbank (www.rcsb.org)
PMT	Photoelektronenvervielfacher (engl. photomultiplier tube)
SIT	Theorie zur Vergleichbarkeit chemischer Reaktionen bei unterschiedlichen Ionenstärken (engl. specific ion-interaction theory)
SVD	Singulärwert-Zerlegung (engl. singular value decomposition)
TD-DFT	Quantenmechanische Methode (engl. time-dependent density functional theory)
TRLFS	Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (engl. time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy)
UV	Ultravioletter Bereich des Lichtes, < 400 nm
'yl'	Lineare O=U=O Einheit des sechswertigen Uran

1 Motivation

Die Verfügbarkeit von Metallen für die Biosphäre wird durch deren chemische Form, die Speziation, bestimmt. Zur Analyse der Speziation gibt es eine Vielzahl von Techniken, wie Ionenaustauschchromatographie,^{2,3} Flüssig-Flüssig-Extraktion^{4,5} sowie DGT ('*diffusive gradients in thin films*').⁶ Thermodynamische Daten werden oft aus Titrationsmethoden (potentiometrisch⁷ oder kalorimetrisch⁸) generiert. Für die Auswertung von Titrationskurven ist eine Annahme der Stöchiometrie nötig, die nicht direkt aus dem Experiment abgeleitet werden kann.⁹ Eine vielversprechende Technik zur Aufklärung der Speziation, inklusive der Stöchiometrie der beteiligten Spezies, ist das Flugzeitmassenspektrometer gekoppelt an eine Elektrospray-Ionisation.¹⁰⁻¹⁶ Diese Technik ist jedoch blind für neutrale Spezies und kann nicht gleichzeitig positiv und negativ geladene Spezies detektieren. Zur Speziationsanalyse wurden weiterhin schwingungsbasierte (wie etwa Infrarot-¹⁷ und Ramanspektroskopie¹⁸ sowie '*infrared multiphoton dissociation*'¹⁹) oder röntgenbasierte (beispielsweise hochenergetische Röntgenstreuung,²⁰ Röntgenphotoelektronenspektroskopie²¹ und EXAFS - '*extended X-ray absorption fine structure*'^{22,23}) Methoden eingesetzt. Obwohl systemabhängig direkt Aussagen zur Struktur ableitbar sind, ist allen vorangehenden Methoden gemein, dass sie in Konzentrationsbereichen unter 10^{-6} M nicht einsetzbar sind.²⁴⁻²⁶ Entsprechende Limitierungen sind in Abbildung 1 zusammengefasst.

Im Fall von Uran sind lasergestützte Methoden wie LIBD ('*laser-induced breakdown detection*'),^{27,28} Photoakustik^{29,30} und zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS - '*time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*') für Speziationsuntersuchungen geeignet.³¹⁻³⁷ Mit ihrer Sensitivität ist die Lumineszenzspektroskopie in der Lage, Uran(VI)-Systeme bis in den Spurenbereich (10^{-9} M) zu untersuchen. Abhängig von koordinierenden Liganden weisen Emissionsspektren starke Unterschiede auf, wodurch jede chemische Spezies ihre eigene Lumineszenzcharakteristik hat. Trotz dieser Unterschiede ist es jedoch bis heute nicht möglich, direkt Strukturinformationen aus den jeweiligen Spektren abzuleiten.

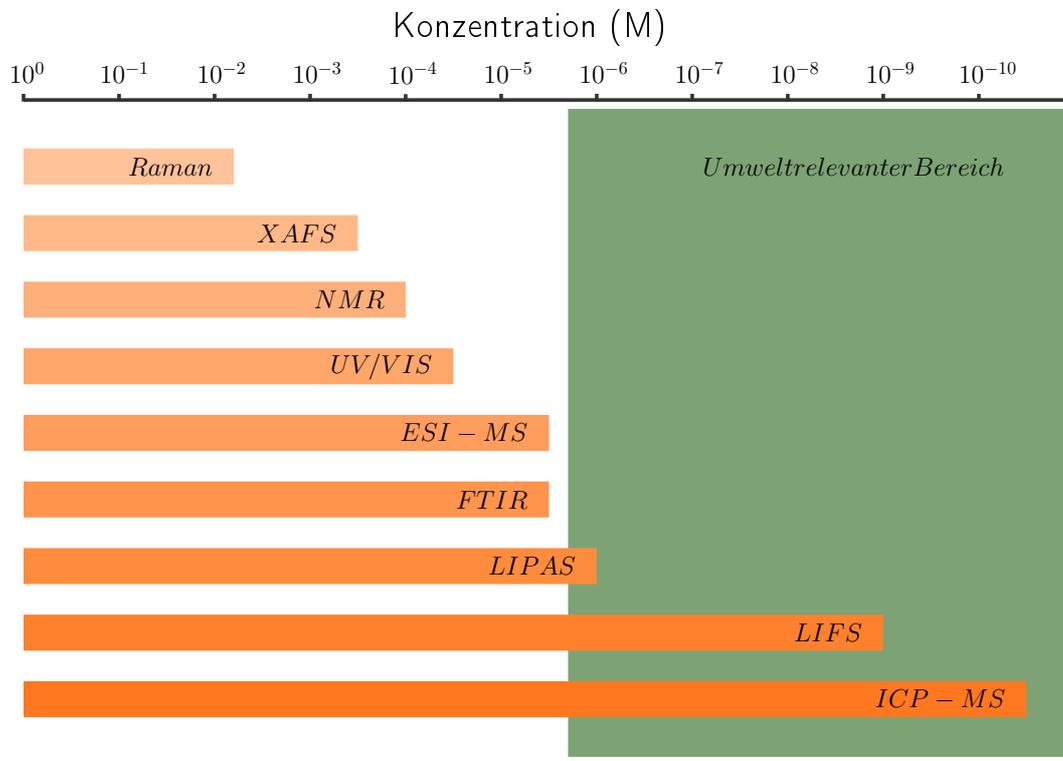


Abbildung 1: Detektionsgrenzen analytischer Methoden zur Speziationsuntersuchung adaptiert nach Ref. 25 und Ref. 26. Die aufgeführten Grenzen sind als Richtwerte zu verstehen und variieren systemabhängig. XAFS - Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Analyse kantennaher Feinstruktur, NMR - Kernspinresonanzspektroskopie, UV/VIS - Absorptionsspektroskopie im Bereich 200 - 800 nm, ESI-MS - Flugzeitmassenspektrometrie mit Elektrospray-Ionisati-on, FTIR - Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie, LIPAS - Laserinduzierte Photoakustik, LIFS - Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie, ICP-MS Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.

Ein wesentliches Problem spektroskopischer Methoden ist die Datenzerlegung und -auswertung. Gemischte Proben erzeugen überlagerte, nicht klar voneinander getrennte Signale. Zur Identifikation und Charakterisierung chemischer Spezies sind aber individuelle Spektren der Einzelkomponenten zwingend erforderlich. Mit Hilfe mathematischer Werkzeuge wie der Hauptkomponentenanalyse (PCA)³⁸ und der Faktoranalyse^{39,40} (in Kombination mit Varimax⁴¹) können Parameter für einzelne Spezies extrahiert werden. Mit dem Wissen über vorhandene Spezies ist es dann möglich, thermodynamische Daten zu generieren.

Mit Hilfe solcher Daten, wie zum Beispiel Stabilitätskonstanten, kann durch thermodynamische Berechnungen das Migrationsverhalten von Radionukliden vorhergesagt werden. Mineralphasen können als Komplexierungsmatrix ein Barriersystem darstellen, wogegen mobile gelöste Spezies in der Lage sind, über weite Distanzen zu migrieren. In realen Systemen ist die Anzahl möglicher Interaktionspartner und Liganden enorm. Sowohl anorganische als auch organische und komplexe biologische Liganden kommen gemischt vor. Thermodynamische Konstanten jedes möglichen Subsystems müssen für die Berechnung berücksichtigt werden. Deshalb sind für eine zuverlässige Risikobewertung belastbare und akkurate Daten unabdingbar. Für Radionuklide bietet die Nuclear Energy Agency der Organisation for Economic Co-operation and Development eine entsprechende umfangreiche thermodynamische Datenbank (OECD-NEA-TDB^{42,43}). Methodenbedingt sind jedoch belastbare Daten aus Konzentrationsbereichen $<10^{-4}$ M rar.

Obwohl die Uranyl(VI)-Hydrolyse seit Jahrzehnten untersucht wird, gibt es bis heute eine Reihe offener Fragen. So wird die Existenz einiger, vor allem polynuklearer, Spezies bis heute diskutiert.^{8,14,18,42,44–46} Die Klärung offener Fragen zur Uranyl(VI)-Hydrolyse ist besonders relevant, da sie die Grundlage der aquatischen Uranyl(VI)-Chemie darstellt.^{47,48} Dies unterstreicht die Wichtigkeit einer umfassenden Charakterisierung aller Spezies für belastbare Vorhersagen durch chemische Modelle. Weiterhin ist zur Dateninterpretation komplexer Systeme eine präzise Kenntnis der Hydrolyse als Hintergrund von Bedeutung. Eine akkurate spektroskopische Charakterisierung der Hydrolysespezies kann dabei als Referenz dienen.⁴⁹

Im Fokus dieser Arbeit steht die Methodenentwicklung zur Steigerung extrahierbarer Informationen aus spektroskopischen Daten der Uranyl(VI)-Hydrolyse. Angestrebt wird eine konsistente Auswertung von Daten, mit dem Ziel, neben thermodynamischen Daten auch eine Signal-Struktur-Beziehung abzuleiten. Die Struktur dieser Arbeit ist daher auf die Betrachtung dieses Systems ausgerichtet.

In weiteren Teilen der Arbeit ist angestrebt die entwickelten Methoden auf komplexere Uranyl(VI)-Systeme zu übertragen. Zusätzlich soll am Beispiel von Europium(III)-Lumineszenzdaten die Allgemeingültigkeit der entwickelten Methoden nachgewiesen werden. Diese zusätzlichen Anwendungsbereiche variieren thematisch stark und werden daher zu Beginn des jeweiligen Kapitels kurz eingeführt.

2 Einleitung und Hintergrund

2.1 Speziation

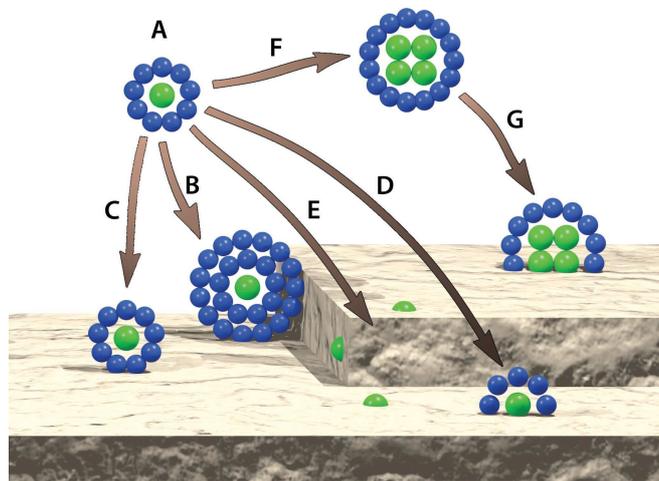


Abbildung 2: Darstellung wichtiger Interaktionsmöglichkeiten von Metallen mit der Geosphäre nach Manceau *et. al.*⁵⁰ Ein gelöstes Metallion mit Hydrathülle (A) kann durch Physisorption mit Mineraloberflächen interagieren. Je nach Anzahl intakter Hydrathüllen unterscheidet man dabei 'extended outer sphere'- (B) und 'outer sphere'-Komplexe (C). Geht die Sorption mit der Bildung chemischer Bindungen einher, spricht man von Chemisorption und 'inner sphere'-Komplexen (D). Außerdem können Metallionen, unter Bildung von Sekundärphasen, direkt in eine Mineralphase eingebaut werden (E). Des Weiteren können Metallionen polynukleare Spezies und Partikel bilden (F), die ihrerseits auch mit Mineralen wechselwirken können (G).

In dieser Arbeit wird am Beispiel des Uran(VI) das Verhalten von Metallionen in wässrigen Systemen untersucht. Metallionen können auf vielfältige Art und Weise mit ihrer Umwelt interagieren.^{51,52} In Abbildung 2 sind einige wichtige Möglichkeiten skizziert, um die Vielfalt der Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Geosphäre zu veranschaulichen. Bereits das Hinzufügen eines weiteren Interaktionspartners steigert die

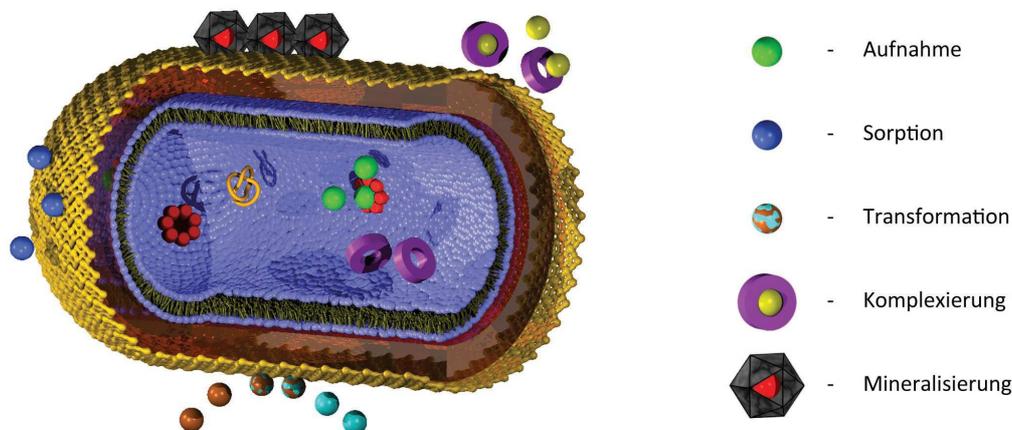


Abbildung 3: Mögliche Interaktionen von Metallen mit Mikroorganismen.

Komplexität eines solchen Systems. So sind durch die Fülle potentieller Liganden Untersuchungen zum Verständnis der Wechselwirkung von Metallionen mit der belebten Umwelt extrem anspruchsvoll.

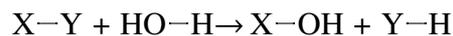
In Abbildung 3 ist am Beispiel von Mikroorganismen eine Auswahl an Wechselwirkungsmechanismen dargestellt. Art und Umfang der Interaktion ist dabei metallspezifisch. Während einige Metalle, vor allem Schwermetalle, schon in geringsten Dosen toxisch sind, sind andere, zumindest in Spuren, überlebenswichtig. Außer dieser Element- und Konzentrationsabhängigkeit wird die Wirkung von Metallionen auch durch deren chemische Form beeinflusst. Sowohl die Oxidationsstufe als auch die Art koordinierender Liganden (organisch oder anorganisch) können die Toxizität von Metallen modifizieren.^{53–56}

Diese in den Abbildungen 2 und 3 beispielhaft gezeigten Verteilungen eines Elements zwischen definierten chemischen Spezies, wird als Speziation bezeichnet. Dazu definiert die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) eine chemische Spezies als eindeutige Form eines Elements hinsichtlich der Isotopenzusammensetzung, der Oxidationsstufe, der Elektronenzustände sowie der Komplex- oder Molekülstruktur.⁵⁷

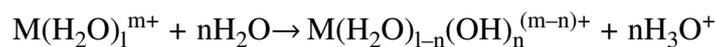
In dieser Arbeit sind sowohl Isotopenzusammensetzung als auch Oxidationsstufe des Analyten, sechswertiges U_{nat} , fixiert. Somit bezieht sich die durchgeführte Speziationsanalytik auf Komplexierung und die damit verbundene Molekülstruktur.

2.1.1 Hydrolyse

Die Hydrolyse ist der einfachste aquatische Spezialfall der Speziation. Allgemein wird als Hydrolyse zunächst die Spaltung einer Bindung unter Einfluss von Wasser bezeichnet. Damit ist die Autohydrolyse von Wasser deren einfachste Form. Eine Hydrolyse folgt dem Schema



Werden Metallsalze in Wasser gelöst, so bilden sich sogenannte Aquokomplexe. Das Metallion wird dabei ausschließlich von Wassermolekülen koordiniert. Wie in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt ist, bilden solche Komplexe die Grundlage der aquatischen Chemie von Metallionen. Die Deprotonierung von koordinierendem Wasser solcher Aquoionen entspricht einer Hydrolysereaktion.



Das Produkt dieser Hydrolyse sind sogenannte Hydroxospezies. Wenn Metall- und Wasserkonzentration konstant gehalten werden, ist die Lage des Gleichgewichts und damit auch der Grad der Hydrolyse 'n' von der Konzentration freier Protonen abhängig. Damit stellt die Metall-Hydrolyse eine spezielle, vom pH-Wert abhängige Form der Speziation dar, die ausschließlich Wasser und Hydroxidionen als Liganden enthält.

Die Komplexität der Metallionen-Hydrolyse ist dabei sehr unterschiedlich. Für die Reihe der Actinide ist der Trend zur Hydrolyse abhängig von der Oxidationsstufe.⁵⁸ Dementsprechend neigt Uran(IV) stärker zur Hydrolyse als Uran(VI).⁵⁹ Für Uran(IV) ist eine vergleichsweise einfache Hydrolyse beschrieben, die ausschließlich einkernige Spezies enthält.⁶⁰⁻⁶³ Im Gegensatz dazu treten im Uran(VI)-System konzentrationsabhängig eine Vielzahl von Spezies auf. Die beschriebenen polynuklearen Spezies bedingen dabei eine sehr komplexe Hydrolyse (12 Hydroxospezies im pH-Bereich 2 bis 10).^{42,43} Für Uran(VI)-Konzentrationen zwischen 10^{-8} und 10^{-5} M ist die Verteilung der Hydrolysespezies in Abbildung 4 dargestellt. Der Trend zur Bildung polynuklearer Spezies bei höheren Uran(VI)-Konzentrationen ist deutlich zu erkennen.

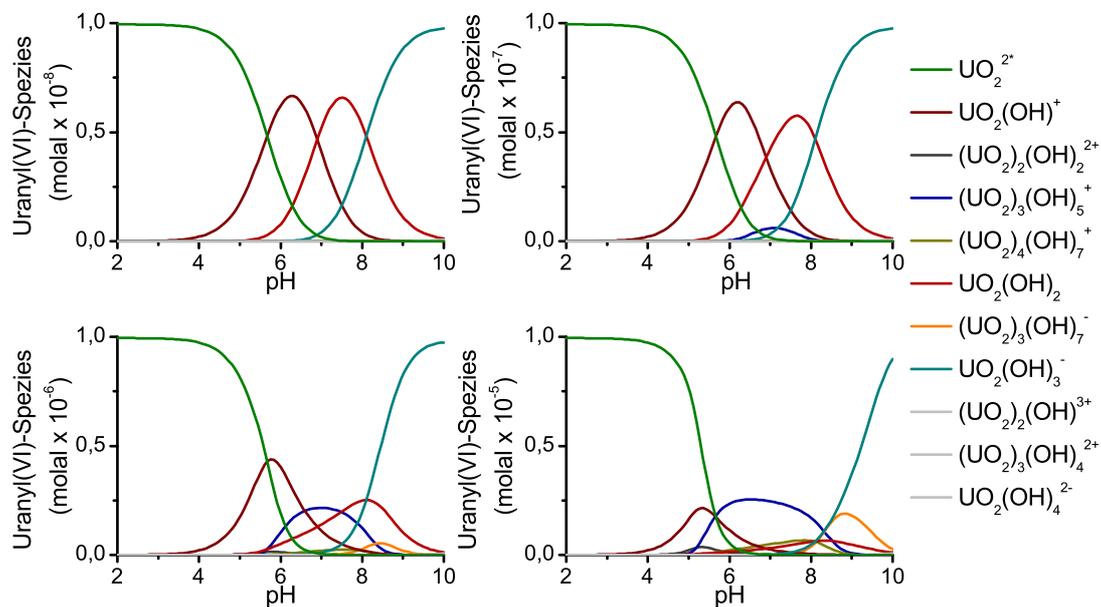


Abbildung 4: Konzentrationsabhängige Hydrolyse des Uran(VI) berechnet mit Daten der NEA-TDB⁴³ im Programm 'The Geochemist's Workbench' (GWB)⁶⁴ für eine Ionenstärke von $I=0,1$ M NaClO_4 . Oben links: 10^{-8} M U(VI). Oben rechts: 10^{-7} M U(VI). Unten links: 10^{-6} M U(VI). Unten rechts: 10^{-5} M U(VI). Der Trend zur Polymerisation bei höheren Uran(VI)-Konzentrationen ist klar zu erkennen.

2.2 Uran

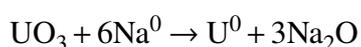
Radioaktivität ist die Eigenschaft von instabilen Atomkernen, spontan ionisierende Strahlung zu emittieren. Dies ist entweder mit einer Umwandlung eines Nuklids in ein anderes (α - und β -Zerfall) oder mit dem Übergang eines Kerns von einem energetisch höheren in einen energetisch niedrigeren Zustand (γ -Zerfall) verbunden. Nach der Entdeckung der ionisierenden Strahlung des Urans durch Antoine-Henri Becquerel im Jahr 1896 wurde der Begriff Radioaktivität in Zusammenarbeit mit Marie und Pierre Curie 1898 geprägt. Auf Grund der hohen Aktivierungsenergie ist der spontane Kernzerfall ein weitgehend unabhängiger Zufallsprozess, der näherungsweise einer Exponentialfunktion folgt. Durch Reaktionen wie Neutroneneinfang kann jedoch genügend Energie auf den Kern übertragen werden, um den Zerfall zu beschleunigen. Hierbei spricht man von induzierter Kernspaltung.

Seit dem frühen 20. Jahrhundert wird induzierte Kernspaltung weltweit sowohl militärisch, als auch zivil genutzt. Damit verbunden ist ein Eintrag radioaktiver Substanzen

in die Umwelt. Ein besonderes Risiko geht dabei von der ausgesendeten ionisierenden Strahlung aus. Diese kann nicht nur umgebende Festkörper beeinflussen, sondern auch vielfältig mit der Biosphäre interagieren. Mögliche Beeinträchtigungen reichen dabei von Bindungsbrüchen, welche die Funktion einzelner Biomoleküle beeinflussen, über Schädigungen des Erbguts mit möglichen Langzeitfolgen, bis hin zu Strahlenschäden des gesamten Organismus, die zum Tode führen können. Dies ist der Grund für den politischen und wissenschaftlichen Fokus auf diese Thematik und erklärt die damit verbundenen gesellschaftlichen Ängste.

Neben der ionisierenden Strahlung ist das Gefahrenpotential von Radionukliden mit ihren Schwermetalleigenschaften verknüpft.⁶⁵ Für das häufigste natürliche Uran Isotop ^{238}U ist die Chemotoxizität deutlich höher als die Radiotoxizität.^{66,67} Beispielsweise bindet es in seinem sechswertigen Oxidationszustand mit hoher Affinität an Bioliganden.^{68–72} Eine solche Interaktion mit Proteinen kann sowohl deren Struktur als auch Funktion beeinträchtigen.⁷³

Uran, das Element mit der Ordnungszahl 92, ist ein Schwermetall der siebten Periode (Actinide / f-Block Elemente). Damit hat es eine Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$.⁷⁴ Das silbrig glänzende Metall hat eine Dichte von $19,07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.⁶⁷ Natürliche Vorkommen werden von verschiedenen Mineralphasen dominiert.⁷⁵ Alle in der Natur vorkommenden Isotope sind instabil (radioaktiv) mit einer Zusammensetzung des U_{nat} von 99,275 % ^{238}U , 0,720 % ^{235}U und 0,005 % ^{234}U .⁷⁶ Uran ist ein stark elektropositives Element. Daher lässt es sich schwer zu metallischem Uran reduzieren. Aus den Uranoxiden UO_2 und UO_3 lässt es sich nur unter Einsatz noch stärker elektropositiver Elemente, wie Natrium, Calcium und Magnesium reduzieren.⁷⁷



Für schwere Elemente, etwa ab dem Wolfram, müssen relativistische Effekte beachtet werden. Nur mit Hilfe solcher Effekte sind beispielsweise die Farbe von Gold⁷⁸ und der Aggregatzustand von Quecksilber⁷⁹ zu erklären. Der Einfluss relativistischer Effekte auf die Elektronenkonfiguration wird in der speziellen Relativitätstheorie erklärt.

Sie beschreibt die Massenzunahme von Teilchen, die sich der Lichtgeschwindigkeit annähern.

$$E(v) = m(v) \cdot c^2 \quad (1)$$

mit

$$m(v) = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

m_0 = Ruhemasse

E = Energie

v = Geschwindigkeit

c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

Bedingt durch die hohe Kernladung schwerer Elemente haben kernnahe Elektronen eine hohe Geschwindigkeit, die einem signifikanten Bruchteil der Lichtgeschwindigkeit entspricht. Dies führt zu einem Massenanstieg, der diese Elektronen dichter an den Kern zieht.^{80,81} Diese direkte relativistische Orbitalkontraktion⁸² führt zu einer Abschirmung von Elektronenorbitalen mit $l > 0$ (p,d,f-Orbitale) gegenüber der Kernladung, welche dadurch expandieren. Man spricht von indirekter relativistischer Orbitalexpansion.^{80,83}

Im Fall von Uran erstrecken sich, unter Berücksichtigung relativistischer Effekte, die 5f-Orbitale bis in die Valenzregion.⁷⁴ Darin liegt die Ursache für die vergleichsweise leichte Ionisierbarkeit und die Multivalenz des Urans.⁷⁴ Uran kann in den Oxidationsstufen II bis VI auftreten.⁸⁴ Unter oxidierenden Bedingungen dominiert die Oxidationsstufe VI, wogegen U(IV) die stabilste reduzierte Form ist.

Auf Grund seiner chemischen Eigenschaften, die es von anderen Übergangsmetallen unterscheidet (großer Ionenradius, f-Orbitale, viele Oxidationsstufen),⁸⁵ gibt es Forschungsaktivitäten, die sich mit Uran in katalytischen Systemen befassen.^{86–88} Neben der von Haber vorgeschlagenen Verwendung zur Ammoniaksynthese im Haber-Bosch-Verfahren gibt es Untersuchungen zu Hydrierungsreaktionen^{89,90} und der Reduktion von CO₂.⁹¹ Außerdem wird es in der Elektronenmikroskopie zur Negativkontrastierung eingesetzt.⁹² Diese Anwendungen sind nicht mit den Möglichkeiten der Kernspaltung assoziiert, wodurch auch abgereichertes Uran (Anteil ²³⁵U < 0.3 %) verwendet werden kann. Die derzeit bedeutendste Anwendung ist hingegen die Nutzung angereicherter Ur-

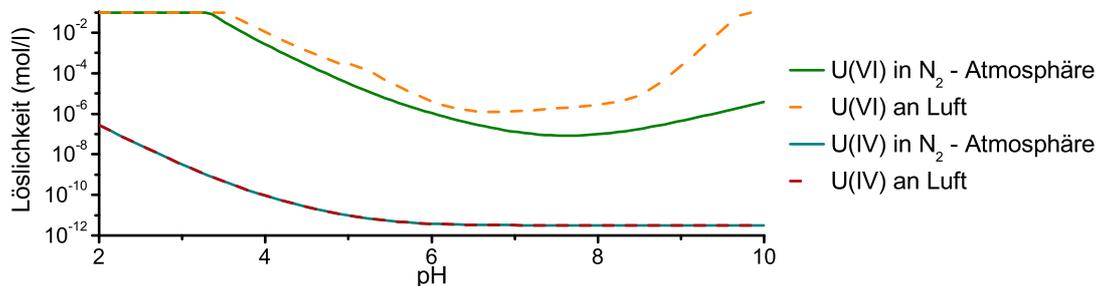


Abbildung 5: Löslichkeit von Uran(IV) und Uran(VI) (NEA-TDB⁴³ / GWB⁶⁴). Das Minimum der Uran(VI)-Löslichkeit unter Stickstoffatmosphäre wird vor allem durch die Präzipitation von amorphen Uranyl(VI)-Hydroxid bedingt. Durch CO_2 -Austausch mit der Luft wird die Löslichkeit von Uran(VI) im Basischen durch gut lösliche Uran(VI)-Carbonat-Komplexe erhöht. Die Löslichkeit von Uran(IV) ist vier bis fünf Größenordnungen kleiner als die von Uran(VI), weshalb es als nahezu unlöslich und damit immobil angenommen wird.

ans ($^{235}U > 3,0\%$)⁹³ als Brennstoff für Kernreaktoren. Neben dem sehr seltenen ^{239}Pu , das beispielsweise durch Neutroneneinfang in Uranmineralen entsteht,⁹⁴ ist ^{235}U das einzige natürlich vorkommende Isotop, dessen Spaltung sich durch Anregung mit langsamen Neutronen induzieren lässt.

Der Umgang mit Uran zu militärischen und zivilen Zwecken hinterließ in den zurückliegenden Jahrzehnten große Uranabraumhalden⁹⁵ sowie andere belastete Standorte.⁹⁶⁻⁹⁹ Außerdem fallen durch die Nutzung von Uran in Kernkraftwerken signifikante Mengen hochradioaktiven Abfalls an, dessen sichere Langzeitlagerung weltweit kontrovers diskutiert wird. Es wird geprüft, ob in tiefegeologischen Formationen eine sichere Lagerung für etwa eine Millionen Jahre gewährleistet ist. Dabei sollen sogenannte Multibarriersysteme eine Migration von Radionukliden verhindern.¹⁰⁰ Sie bestehen aus einer technischen (Container), einer geotechnischen (beispielsweise Bentonit) und einer geologischen Barriere. Salz, Ton und Granit werden in Deutschland auf ihre Eignung als Formation für geologische Barrieren überprüft.

Nach einer Versiegelung eines potentiellen Endlagers vermindert sich in tiefegeologischen Formationen der Sauerstoffgehalt. Unter den dadurch vorherrschenden reduzierenden Bedingungen würde freigesetztes Uran die Oxidationsstufe (IV) annehmen, wodurch es als unlöslich und damit immobil angesehen wird. Die pH-abhängige Löslichkeiten von Uran(IV) und Uran(VI) sowie von deren Hydrolysespezies sind in Abbildung 5 dargestellt. Man erkennt, dass schon die Zusammensetzung der Gasphase

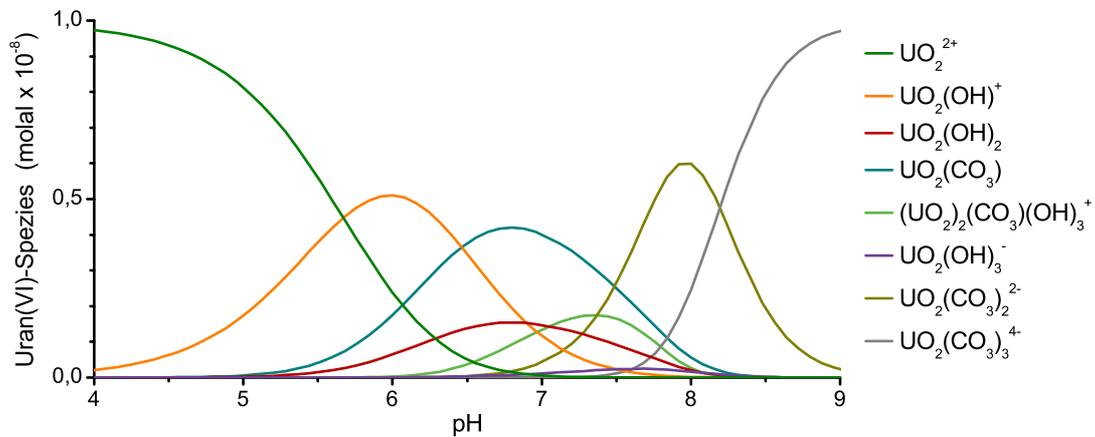


Abbildung 6: Speziation von 10^{-8} M U(VI) im Gleichgewicht mit atmosphärischer Luft (NEA-TDB⁴³ / GWB⁶⁴). pH 4–9, $I=0,1$ M NaClO₄. Die Konzentration von gelöstem Kohlenstoffdioxid ist abhängig vom pH-Wert. Ab neutralen pH-Werten konkuriert CO₂ mit Wasser und OH⁻. Neben reinen U(VI)-Hydroxo- und U(VI)-Carbonatkomplexen treten gemischte, sogenannte ternäre Komplexe auf. Die Speziation wird durch den zusätzlichen Liganden deutlich komplexer (vergleiche 10^{-8} M U(VI) aus Abbildung 4).

einen Einfluss auf die Löslichkeit von Metallionen haben kann. Vor allem gelöstes Kohlenstoffdioxid bildet stabile und gut lösliche Komplexe mit Uran(VI). Dadurch wird die Löslichkeit für das sechswertige Uran im basischen deutlich erhöht. Dieser Effekt ist für vierwertiges Uran geringer, da kristallines Uraninit (UO₂) eine sehr stabile Mineralphase darstellt. Die berechnete pH-abhängige Speziation einer verdünnten Uran(VI)-Lösung im Gleichgewicht mit atmosphärischer Luft zeigt Abbildung 6. In der Abbildung ist zu erkennen, dass bereits ein zusätzlicher Ligand die Komplexität eines solchen Systems deutlich steigert. Dies verdeutlicht, dass eine präzise Kenntnis der Hydrolyse als Basissystem für die Beschreibung komplexerer Systeme erforderlich ist. Inwiefern die Bildung von Kolloiden und Nanopartikeln die Mobilität und damit das Migrationsverhalten zusätzlich beeinflussen ist Schwerpunkt aktueller Studien.^{101,102}

In oberflächennahen Schichten, in denen Sauerstoff hinreichend zur Verfügung steht, dominiert U(VI). Relevant ist diese Oxidationsstufe daher für das Fernfeld eines Endlagers, für kontaminierte Gebiete und für ein mögliches Unfallszenario eines Atomkraftwerks.¹⁰³ Hier würde freigesetztes Uran direkt in die Biosphäre gelangen, womit sich das Risiko auch für den Menschen erhöht. Der Zusammenhang zwischen Redoxpotential, pH-Wert und Speziation ist in Abbildung 7 zu sehen.

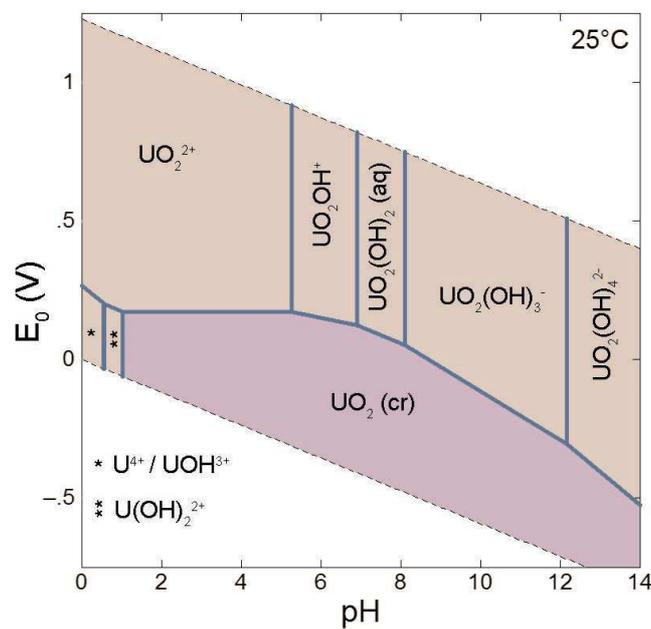


Abbildung 7: Pourbaix-Diagramm für 10^{-8} M Uran, $T=25$ °C, N_2 -Atmosphäre (NEA-TDB⁴³ / GWB⁶⁴). Dieses Diagramm verdeutlicht die Verteilung unterschiedlicher Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert und dem Redoxpotential der Lösung. Unter reduzierenden Bedingungen ist die Löslichkeit von Uran durch die Bildung von kristallinem Uraninit (UO_2) über weite pH-Bereiche eingeschränkt. Unter weniger reduzierenden Bedingungen wird die Speziation von gelösten Uran(VI)-Hydroxospezies dominiert.

2.2.1 Uranyl(VI)

Auf Grund seiner hohen Oxidationsstufe ist fünf- und sechswertiges Uran fast ausschließlich als ionisches Oxid anzutreffen. Das dominierende Ion ist das lineare Dioxidouranium(2+) (UO_2^{2+}). Die Endung 'yl' dient, der Nomenklatur der IUPAC folgend, der Kennzeichnung von neutralen oder kationischen, sauerstoffhaltigen Radikalen. Außerdem wurde 1970 vorgeschlagen, für wichtige mehratomige Kationen (wie UO_2^{2+}) den Namen des Radikals zu verwenden.¹⁰⁴ Auch wenn dieser Vorschlag im Band von 2005 widerrufen wurde¹⁰⁵ hat sich die Endung 'yl' in der Praxis für die Oxidionen der Actinide (Uranyl, Plutonyl, Neptunyl) etabliert.

Nach dem Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB - 'hard and soft acids and bases') wird Uranyl(VI) den harten Lewis-Säuren zugeordnet.^{106–108} Nach eben diesem Prinzip koordiniert es bevorzugt harte Basen. Harte Lewis-Basen sind beispielsweise die sauerstoffhaltigen Anionen PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- sowie das F^- . Außerdem werden Wasser, Ammoniak, die Hydroxy- und Aminogruppe zu den harten Basen gezählt.¹⁰⁶ Die Liganden dieser Gruppe bilden stabile Uranyl(VI)-Komplexe mit hoher Affinität. Auch wenn das HSAB-Konzept oft gute Vorhersagen ermöglicht, so zeigt die Vielzahl von Ausnahmen, dass es mit Vorsicht zu verwenden ist.^{109,110} Mit einem anderen Ansatz klassifizierten Pletnev *et al.* 24 Kationen auf Basis thermodynamischer Daten.¹¹¹ Danach bildet Uranyl(VI) zusammen mit Vanadyl(IV) (VO^{2+}) und Eisen(II) eine Gruppe vergleichbarer Affinitäten.

In den meisten Systemen beträgt der $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ -Bindungswinkel ('yl'-Bindungswinkel) 180° (trans).¹¹² Unter Einfluss der Koordinationssphäre kann er jedoch davon abweichen.^{113–116} Uranyl(VI)-Ligand-Komplexe besitzen eine Koordinationszahl von 4 bis 6. Dabei koordinieren Liganden gewöhnlich in der äquatorialen Ebene senkrecht zur 'yl'-Bindung. Der Aquokomplex (siehe Abbildung 8) und die ersten Hydrolysespezies sind fünffach koordiniert.¹¹⁷ Diese Spezies weisen eine sehr gute Löslichkeit in saurem und basischem Milieu auf. Im neutralen pH-Bereich, in dem durch Hydrolyse die Ladung kompensiert wird, sinkt die Löslichkeit auf etwa 10^{-5} M.

Bedingt durch die Struktur von Uranyl(VI)-Komplexen sind schwingungsspektroskopische Methoden geeignete Analysetechniken. Die symmetrische Streckschwingung der linearen 'yl'-Einheit ist Raman-aktiv. Da die asymmetrischen Schwingungen der äquatorialen Koordinationsebene mit einer Änderung des Dipolmoments ($\vec{\mu}$) einhergehen, sind sie für die Infrarotspektroskopie sichtbar (IR-aktiv).

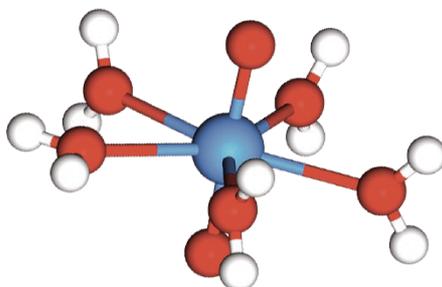


Abbildung 8: Struktur des Uranyl(VI)-Aquo Komplex. In sauren aquatischen Systemen wird das Ion von fünf Wassermolekülen äquatorial koordiniert ($\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$). Die Struktur wurde mittels DFT analog zu Ref. 34 optimiert.

Weiterhin ist, speziell für lumineszierende Metalle wie Uranyl(VI), die Lumineszenzspektroskopie eine besonders geeignete Technik zu Untersuchung der Speziation und damit insbesondere der Hydrolyse.^{118,119}

2.3 Optische Spektroskopie

Photonen können auf vielfältige Art und Weise mit Materie wechselwirken. Eine Übersicht dazu ist in Abbildung 9 dargestellt. Interagieren Photonen mit Elektronen aus Atom- oder Molekülorbitalen ohne deren elektronischen Zustand zu ändern, so treten Streueffekte auf. Verändert sich die Photonenenergie während der Streuung nicht, spricht man von elastischer Streuung (Rayleigh etc.). Dazu muss der photoinduzierte Dipol des Moleküls mit der Frequenz des elektrischen Feldes des Photons oszillieren.

Im Gegensatz dazu wird bei der Ramanspektroskopie ausgenutzt, dass Photonen eine Rotation oder Schwingung in einem Molekül induzieren können. Der Energieunterschied zwischen Grund- und vibronisch angeregtem Zustand entspricht der Energiedifferenz des eingestrahlt und emittierten Lichtes und wird als Raman-Verschiebung bezeichnet.

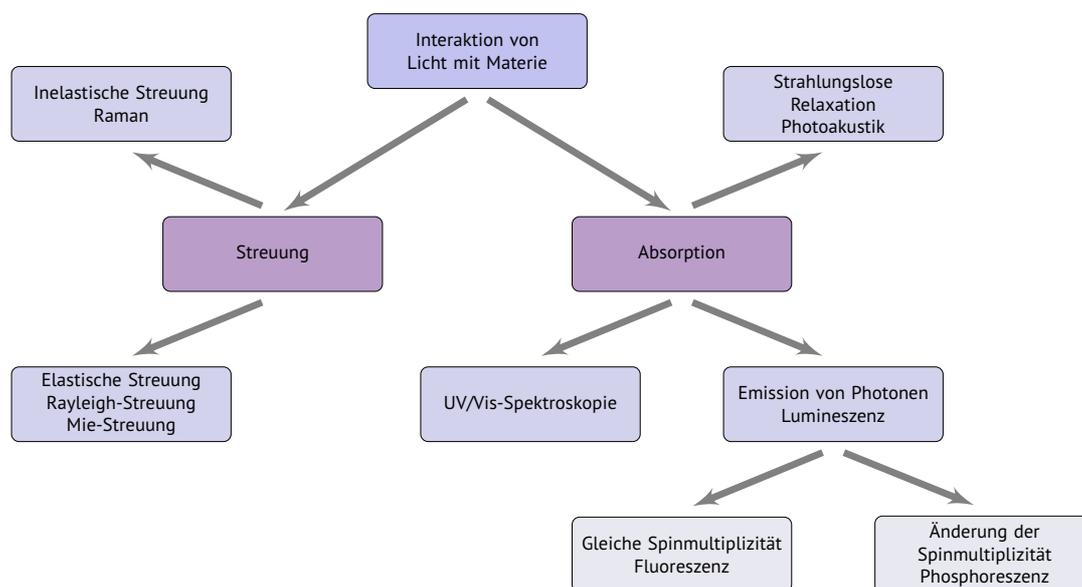


Abbildung 9: Möglichkeiten der Wechselwirkung von Licht und Materie.

2.3.1 Absorptionsspektroskopie

In der Absorptionsspektroskopie wird gemessen, welcher spektrale Teil elektromagnetischer Wellen mit der Probe wechselwirkt. Bedingt durch den Aufbau von Spektrophotometern wird in der UV/VIS Absorptionsspektroskopie auch reflektiertes, gestreutes und gebeugtes Licht als Signal aufgezeichnet. In verdünnten und partikelfreien Lösungen können sowohl Beugung als auch Streuung weitgehend vernachlässigt werden. Der Anteil der Reflexion wird durch eine geeignete Leermessung berücksichtigt.

Auf Grund der Photonenenergie im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich, sind es vor allem die äußeren Elektronen eines Systems, die mit diesem Licht wechselwirken. Entspricht die Photonenenergie dem Unterschied zweier elektronischer Zustände, so ist eine Anregung möglich. Diese Anregung kann auch in höhere elektronische Zustände erfolgen. Dazu werden energiereichere Photonen benötigt, also solche mit kürzerer Wellenlänge. Neben der Information über Energieunterschiede zweier elektronischer Zustände können Absorptionsspektren auch Auskunft über vibronische Unterniveaus enthalten. Durch die Überlagerung dieser Effekte können Absorptionsspektren schwer zu interpretieren sein.¹²⁰ Die wellenlängenabhängige Wahrscheinlichkeit für den Übergang zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand wird in der

Tabelle 1: Extinktionskoeffizienten von Uranyl(VI)-Hydrolysespezies.

Spezies	ϵ_λ in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (λ)	Referenz
UO_2^{2+}	7,1 (415 nm) / 9,7 (414 nm)	121 / 122
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	101 (422 nm)	122
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{2+}$	474 (429 nm)	122

UV/VIS Spektroskopie zum Extinktionskoeffizienten ϵ zusammengefasst. Mit dieser Stoffkonstante gilt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E_\lambda = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (2)$$

mit

E_λ = Extinktion

I = Intensität

I_0 = Referenzintensität

ϵ_λ = Extinktionskoeffizient

c = Konzentration

d = Schichtdicke

Damit ist eine Beziehung zwischen der Konzentration eines Stoffes und der gemessenen Extinktion (Lichtschwächung) gegeben. Speziell für einige Uranyl(VI)-Hydrolysespezies sind Werte für Extinktionskoeffizienten in der Literatur zu finden (siehe dazu Tabelle 1)

2.3.2 Lumineszenz

Lumineszenz ist die zeitlich versetzte Emission von Licht nach einer Anregung. Neben der Anregung durch Licht (Photolumineszenz) können beispielsweise auch chemische Reaktionen oder elektrische Felder zu einer Anregung führen. Im Folgenden werden die Begriffe Lumineszenz, Fluoreszenz und Phosphoreszenz ausschließlich für Photonen-induzierte Prozesse genutzt.

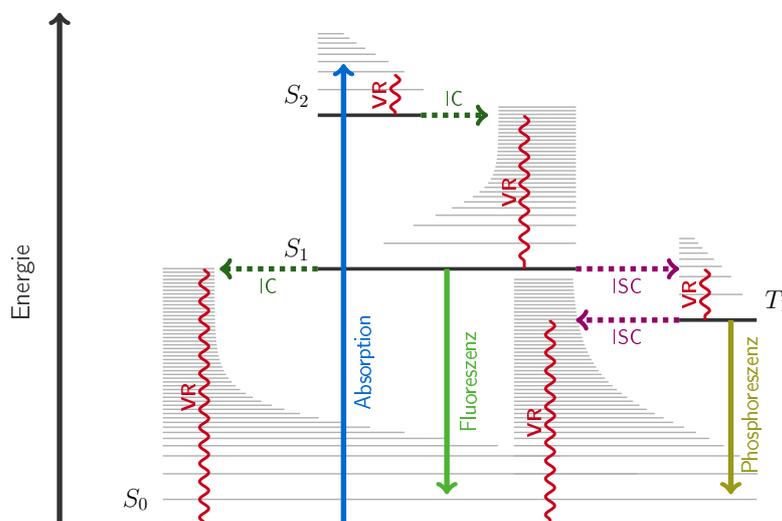


Abbildung 10: Im Jabłoński-Diagramm^a sind die unterschiedlichen Möglichkeiten elektronischer Übergänge dargestellt. Aus einem Grundzustand (S_0) können Elektronen in angeregte Zustände (S_1, \dots, S_n) übergehen. Durch 'internal conversion' (IC) und vibronische Relaxation (VR) sinkt die Energie strahlungslos in das niedrigste angeregte Niveau (S_1). Unter Abgabe von Photonen (Fluoreszenz) kann eine Rückkehr in den Grundzustand erfolgen. Ändert sich bei der Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand die Spinmultiplizität ($S_1 \rightarrow T_1$), spricht man von 'intersystem crossing' (ISC). Der Photonen-emittierende Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ wird als Phosphoreszenz bezeichnet.

Lumineszenz ist stets gekennzeichnet durch eine Anregung elektronischer Zustände einer chemischen Spezies. Vereinfacht ist dies im Jabłoński-Diagramm¹²³ dargestellt (Abbildung 10). Durch die Absorption von Photonen können Elektronen aus ihrem Grundzustand (S_0) in höhere Zustände (S_1, \dots, S_n) gehoben werden. Durch innere Umwandlung über unterschiedliche elektronische Niveaus ('internal conversion' - IC) und deren vibronische Unterniveaus (vibronische Relaxation, VR) relaxiert das Molekül unter Wärmeabgabe in den niedrigsten angeregten Zustand. Von diesem kann es spontan unter Abgabe von Photonen in den Grundzustand übergehen, man spricht von Fluoreszenz.

Die Änderung der Multiplizität eines Elektrons entspricht formal einem Vorzeichenwechsel seiner Spinquantenzahl. Der entsprechende photophysikalische Prozess wird 'intersystem crossing' (ISC) genannt. Anstatt eines Singulett kann dadurch ein Tri-

^aAdaptiert von: www.texample.net/tikz/examples/the-perrin-jablonski-diagram/

Tabelle 2: Zeitskalen photophysikalischer Prozesse nach Klan und Wirz.¹²⁶

Prozess	Zeit (s)
Absorption	10^{-15}
Vibronische Relaxation (VR)	$10^{-13} - 10^{-12}$
Innere Umwandlung (IC)	$10^{-12} - 10^{-6}$
' <i>intersystem crossing</i> ' (ISC: S → T)	$10^{-12} - 10^{-6}$
' <i>intersystem crossing</i> ' (ISC: T → S)	$10^{-9} - 10^1$
Fluoreszenz	$10^{-9} - 10^{-7}$
Phosphoreszenz	$10^{-6} - 10^{-3}$

plett (oder Quartett usw.) der niedrigste angeregte Zustand sein. Das Emittieren von Photonen aus einem solchen Zustand wird als Phosphoreszenz bezeichnet.¹²⁴

Übergänge mit Änderung der Multiplizität sind formal quantenmechanisch verboten und damit sehr unwahrscheinlich. Dadurch sind die Zeitskalen von Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschiedlich. Während die Fluoreszenzlebensdauer im Bereich <100 ns liegt, kann die Lebensdauer der Phosphoreszenz bis in den Minutenbereich reichen.¹²⁵ Typische Zeitskalen photophysikalischer Prozesse sind in Tabelle 2 gelistet. Liegt ein Molekül lange in einem angeregten Zustand vor, so erhöht sich zusätzlich die Wahrscheinlichkeit, dass es durch Löschung der Lumineszenz, so genanntes '*quenching*', abgeregt wird. Dies ist, neben der geringen Wahrscheinlichkeit einen solchen Zustand zu erreichen (Auswahlkriterien, verbotene Übergänge), ein wesentlicher Grund, für die oft deutlich geringeren Quantenausbeuten der Phosphoreszenz.

2.3.3 Uranyl(VI)-Lumineszenz

Wie vorausgehend beschrieben können Photonen beim Übergang von einem angeregten Zustand (wie etwa S_1 , T_1) in den Grundzustand (S_0) emittiert werden. Im Falle der Lanthanide ist deren Lumineszenz mit den f-Elektronen verbunden (verbotene $f \rightarrow f$ Über-

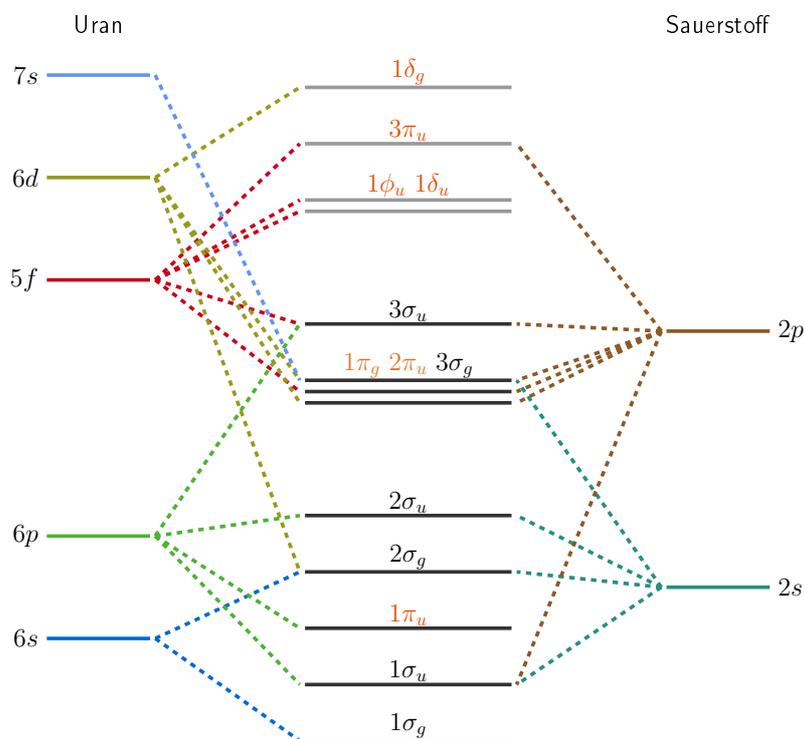


Abbildung 11: Energieschema der Valenzorbitale des Uranyl(VI). Der Beitrag der Atomorbitale (AO) ist durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Besetzte Molekülorbitale (MO) sind schwarz, unbesetzte grau und entartete MO sind orange beschriftet. Der Anteil des U6p im $3\sigma_u$ hebt dieses Orbital energetisch an (*'pushing from below'*). Die DFT Rechnung (B3LYP, small core Pseudopotential, $D_{\infty h}$, durchgeführt von Satoru Tsushima) erfolgte mit der Software Gaussian 09.¹³² Zur besseren Veranschaulichung ist das Schema nicht energieskaliert. Die berechneten Energien der MO sind in Tabelle 3 zu finden.

gänge^{127–130}). Spin-Bahn-Kopplung (*'spin-orbit coupling'*) führt zu einer Aufspaltung beteiligter Zustände (Beispiel Eu(III): 7F_J mit $J=0, \dots, 6$ ¹³¹). Der Energieunterschied dieser Orbitale ist für die typische Struktur der Emissionsspektren verantwortlich.

Uran(VI) besitzt formell keine f-Elektronen. Durch die Sauerstoffbindung und die damit verbundene Bildung der 'yl'-Einheit muss die Betrachtungsweise von Atomorbitalen (AO) zu Molekülorbitalen (MO) übergehen (siehe Abbildung 11). Die höchsten besetzten Molekülorbitale sind $1\pi_g$, $2\pi_u$, $3\sigma_g$ und $3\sigma_u$. Diese Orbitale besitzen einen signifikanten O2p Anteil,¹³³ was die Sechswertigkeit des Urans reflektiert. Außerdem ist das 6p Orbital des Urans an der Bildung des $3\sigma_u$ beteiligt.^{133–135} Dies führt zu einer signifikanten energetischen Anhebung des Orbitals, wodurch es nicht mit den anderen

Tabelle 3: Energien der Molekülorbitale des UO_2^{2+} aus einer DFT Rechnung (B3LYP, small core Pseudopotential, $D_\infty\text{H}$, durchgeführt von Satoru Tsushima). Der emittierende Übergang $1\phi_u$ und $3\sigma_u$ weist etwa einen Energieunterschied von 2,5 eV auf.

Orbital	Anmerkung	Energie (Hartree)
$1\sigma_g$		-2,46477
$1\sigma_u$		-1,68026
$1\pi_u$		-1,50615
$2\sigma_g$		-1,44966
$2\sigma_u$		-1,22469
$1\pi_g$		-0,91931
$2\pi_u$		-0,90696
$3\sigma_g$	HOMO - 1	-0,89488
$3\sigma_u$	HOMO	-0,87254
$1\phi_u$	LUMO	-0,67812
$1\delta_u$	LUMO + 1	-0,66325
$3\pi_u$		-0,57317
$1\delta_u$		-0,55163

Orbitalen entartet (*'pushing from below'*-Mechanismus).¹³³ Damit ist $3\sigma_u$ das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO).

Das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) ist das $1\phi_u$. Es ist nahezu mit dem $1\delta_u$ -Orbital entartet. Beide Orbitale zeigen einen deutlichen 5f Charakter des Urans.¹³⁶ Die niedrigsten Energien für eine Anregung (bzw. Absorption) sind daher mit den Übergängen $3\sigma_u \rightarrow 1\phi_u$ und $3\sigma_u \rightarrow 1\delta_u$ verbunden.^{135,137} Diese Übergänge von O2p dominierten Orbitalen in U5f dominierte kann man als Übertragung von Elektronenladung (CT - *'charge transfer'*) auffassen.^{138–141}

Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich eine Aufspaltung in acht angeregte Zustände.^{142–145} Sechs dieser Zustände sind Triplets.^{146,147} Eine direkte Anregung aus dem Grundzustand in die angeregten Zustände ist im UV-Bereich zwischen 330 und 500 nm möglich.¹⁴³

Lumineszenz wird durch den entgegengesetzten CT hervorgerufen (in Punktgruppen-Notation: $\Sigma_g^+(\sigma_u^2) \leftarrow \Pi_g(\sigma_u\delta_u)$).¹⁴⁸ Da Σ_g^+ als totalsymmetrische irreduzible Darstellung nicht entartet, dominiert ein einzelner elektronischer Übergang. Dieser ist jedoch, durch die symmetrische Struktur der 'yl'-Einheit, in eine Abfolge gekoppelter vibronischer Übergänge gegliedert.

Der elektronische Übergang zwischen den beiden Zuständen ist auf Grund der Spin- und Laporte-Auswahlregeln verboten. Damit verbunden ist der geringe Extinktionskoeffizient (siehe Tabelle 1). Diese starken Verbote können durch das Kristallfeld in Feststoffen aufgeweicht werden.^{120,143,149} Für Uranyl(VI) in Lösung kann dieses Verbot durch eine Abweichung von der strikt linearen, zentrosymmetrischen Struktur der 'yl'-Einheit aufgeweicht werden.^{150–152} Weiter gilt, dass der Übergang zwischen zwei Zuständen durch den Dipoloperator μ beschrieben wird. Die Wahrscheinlichkeit (P) für einen Übergang in der Dirac-Notation ist gegeben durch:

$$P = \langle \psi' | \mu | \psi \rangle \quad (3)$$

Die Intensität (I) eines Übergangs ergibt sich aus dem Quadrat der Wahrscheinlichkeit.

$$I = |P|^2 \quad (4)$$

Analog zum Franck-Condon-Prinzip setzt sich jeder Zustand ψ aus elektronischen und vibronischen Anteilen zusammen (vibronic coupling). Näherungsweise kann ein Zustand als Produkt der elektronischen Wellenfunktion (ψ_ϵ) und der Vibrationswellenfunktion (ψ_v) aufgefasst werden.

$$\psi = \psi_\epsilon(r_j) \cdot \psi_v(R_i) \quad (5)$$

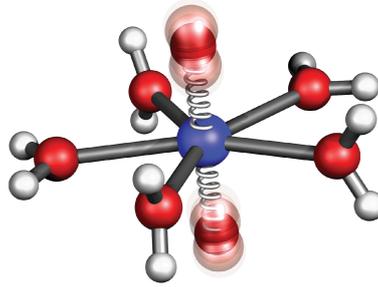


Abbildung 12: Veranschaulichung der symmetrischen Streckschwingung (Raman-Verschiebung) der linearen Uranyl(VI)-Einheit. Diese Schwingung findet sich als Abfolge in den Lumineszenzspektren von Uranyl(VI)-Komplexen wieder.

Hier sind R_i und r_j die Koordinaten der Kerne beziehungsweise Elektronen. Damit ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$P = \langle \psi'_\epsilon \psi'_\nu | \mu | \psi_\epsilon \psi_\nu \rangle \quad (6)$$

Mit der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich der Dipoloperator aufspalten und es folgt:

$$P = \langle \psi'_\epsilon \psi'_\nu | \mu_e + \mu_N | \psi_\epsilon \psi_\nu \rangle \quad (7)$$

$$= \langle \psi'_\epsilon \psi'_\nu | \mu_e | \psi_\epsilon \psi_\nu \rangle + \langle \psi'_\epsilon \psi'_\nu | \mu_N | \psi_\epsilon \psi_\nu \rangle \quad (8)$$

Unter der Annahme, dass elektronische Übergänge unabhängig von den Positionen der Kerne stattfinden, ergibt sich die Vereinfachung:

$$P = \langle \psi'_\nu | \psi_\nu \rangle \cdot \langle \psi'_\epsilon | \mu_e | \psi_\epsilon \rangle + \langle \psi'_\epsilon | \psi_\epsilon \rangle \cdot \langle \psi'_\nu | \mu_N | \psi_\nu \rangle \quad (9)$$

Durch die Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen ($\langle \psi'_\epsilon | \psi_\epsilon \rangle = 0$) verschwindet der zweite Teil von Gleichung 9. Der verbleibende Teil der Gleichung mit Übergangoperator unterliegt den spektroskopischen Auswahlregeln, wie dem Spin-Verbot und der Laporte-Regel. Der erste Teil $\langle \psi'_\nu | \psi_\nu \rangle$, der sogenannte Franck-Condon-Faktor, ist immer dann maximal, wenn sich die Symmetrie eines Übergangs nicht ändert. Dies ist insbesondere bei Übergängen unter Beteiligung symmetrischer Streckschwingungen der Fall (siehe Abbildung 12).

Diese Vereinfachung erklärt die Struktur von Uranyl(VI)-Spektren, sowohl bezüglich der Absorption als auch der Emission. Beide Spektren enthalten sich wiederholende Charakteristika. Der Energieunterschied zwischen diesen entspricht der Energiedifferenz zwischen den Obertönen der Raman-aktiven symmetrischen Streck-schwingung des Uranyl(VI).¹⁵³ Durch Tieftemperaturspektroskopie konnte der experimentelle Beweis dazu erbracht werden. Fluoreszenzspektren von kristallinem $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Br}_4$, $\text{Cs}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ sowie $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ zeigen eine charakteristische Progression, die eben diese Energiedifferenzen aufweist.^{148,154,155} Auf Grund des äquatorialen Ligandenfeldes können weitere Schwingungsmoden mit elektronischen Übergängen gekoppelt sein. Diese schwächeren Signale treten gekoppelt an die symmetrische Streck-schwingung auf¹⁵⁶ und erscheinen unter moderaten Temperaturen als Linienverbreiterung.^{141,143,157,158}

Die Emission von Uranyl(VI)-Komplexen liegt im Bereich von 460–640 nm. Wobei die Variation der Position der Hauptbanden stark vom äquatorialen Ligandenfeld beeinflusst wird.¹³⁶

Neben den Absorptions-, sowie Anregungs- und Emissionsspektren, ist auch die Lumineszenzlebensdauer ligandspezifisch.^{44,159} Die Spanne berichteter Lebensdauern reicht von wenigen ns ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ mit 8,4 ns¹⁶⁰) bis in den ms-Bereich (1,3 ms für U(VI) sorbiert an Chlorit¹⁶¹). Auch wenn die Lumineszenzlebensdauer im Prinzip mit der Übergangswahrscheinlichkeit korreliert, ist sie doch von vielen anderen Faktoren wie Temperatur, Ionenstärke und 'quenching' abhängig. Damit ist sie einerseits ein geeigneter Parameter zur Identifikation einzelner Spezies, besitzt jedoch andererseits nur eingeschränkten strukturellen Informationsgehalt.

Zusammenfassend stellt die Lumineszenzspektroskopie damit eine geeignete Technik für Uranyl(VI)-Speziationsanalysen dar, die bereits häufig erfolgreich zur Untersuchung solcher Systeme genutzt wurde.^{32,162–171}

3 Material und Methoden

3.1 Chemikalien

Tabelle 4: In dieser Arbeit verwendete Chemikalien.

Name	Formel	Reinheit	Firma
Acetonitril	C_2H_3N	99,5 %	Roth
Europiumchlorid	$EuCl_3 \cdot 6H_2O$	99,9 %	Sigma-Aldrich
Flusssäure	HF	48 %	Roth
Lithiumbromid	LiBr	≥ 99 %	Roth
Lithiumchlorid	LiCl	≥ 99 %	Roth
Natriumchlorid	NaCl	$\geq 99,5$ %	Roth
Natriumfluorid	NaF	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Natriumperchlorat	$NaClO_4$	≥ 99 %	Merck
Natriumhydroxid	NaOH	≥ 97 %	Merck
Perchlorsäure	$HClO_4$	69–72 %	Sigma-Aldrich
Uranylнитrat	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	k.A.	Chemapol

Tabelle 5: Bezeichnung der Uranyl(VI)-Hydrolysespezies. Während für den Aquokomplex und die ersten Hydrolysespezies eine Koordinationszahl von 5 angenommen wird, ist die genaue Anzahl koordinierender Wasser im basischen Milieu nicht final geklärt.

Bezeichnung	vereinfachte Formel	Formel
1:0 / Aquokomplex	UO_2^{2+}	$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
1:1	$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	$[\text{UO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
2:2	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
3:5	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$[(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^+$
1:2	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$[\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$
3:7	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	$[(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_4]^-$
1:3	$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	$[\text{UO}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$

3.2 Komplexbezeichnung

Neben anderen Abkürzungen (siehe Seite IV) werden in dieser Arbeit auch die Bezeichnungen der Uranyl(VI)-Hydrolysespezies abgekürzt. Im Folgenden wird für die Hydrolysespezies der Form



ein Konstrukt der Art



verwendet. Dabei ist X der Stöchiometriefaktor des Uranyl(VI) und Y die Anzahl komplexierender Hydroxidionen. Die Bezeichnungen aller in dieser Arbeit benutzten Komplexe und der entsprechenden Formeln sind Tabelle 5 zu entnehmen.

3.3 Probenvorbereitung

Alle Proben wurden in einer Handschuhbox unter Inertgasatmosphäre (N_2) präpariert, um einen Einfluss von CO_2 zu verhindern. Reinstwasser wurde unter Kochen mit Stickstoff gespült, um CO_2 zu verdrängen, und anschließend in der Box gelagert. Sämtliche Lösungen wurden direkt vor dem Experiment frisch hergestellt. Eine Uranyl(VI)-Stammlösung ($10^{-1}M$ in $0.1 M HClO_4$) wurde analog zu Ref. 172 hergestellt. Alle spektroskopischen Messungen, pH-Wertbestimmungen und pH-Kalibrationen einer Versuchsserie wurden bei der gleichen Temperatur durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben, wurden zwei unterschiedliche Versuchsanordnungen verwendet.

Für den ersten Teil der Arbeit wurden Proben mit $10^{-5} M U(VI)$ in $10^{-2} M NaClO_4$ verwendet. Diese Proben wurden jeweils direkt vor der Messung hergestellt. Durch den Aufbau einer Standard-pH-Elektrode tritt während der Messung des pH-Wertes Elektrolyt ($3 M KCl$) aus der Elektrode über das Diaphragma in die Probe (laut Hersteller $20\text{--}50 \mu l/h$). Da Chlorid die Lumineszenz des Uranyl(VI) durch dynamisches und statisches 'quenching'^{173–176} unterdrückt, wurde der Probe zunächst eine gewisse Menge NaOH zugegeben. Anschließend wurde die Probe lumineszenzspektroskopisch untersucht und erst danach der pH-Wert gemessen. Diese Prozedur wurde für jeden untersuchten pH-Wert wiederholt. Das pH-Meter (Elektrode: SenTix Mic, WTW) wurde täglich mit NIST-Puffern kalibriert.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit Uranyl(VI) im Spurenbereich. Dazu wurden $10^{-8} M U(VI)$ in $1 M NaClO_4$ verwendet. Zum Einstellen des pH-Werts wurde ein Titrationssystem mit automatischem Probenwechsler verwendet (Titrande, Metrohm). Dieses ist mit einer Zweikammer-pH-Elektrode ausgestattet ('double junction'; $3 M KCl / 1 M NaClO_4$, Metrohm). Eine routinemäßige 3-Punkt-Kalibration wurde mit NIST-Puffern durchgeführt. Zur ionenstärkeabhängigen Korrektur des gemessenen pH-Wertes wurde eine Verschiebung von 0,23 verwendet.¹⁷⁷

Die auf diese Weise vorbereiteten Proben wurden anschließend mittels Lumineszenzspektroskopie untersucht.



Abbildung 13: Cary 5G UV-VIS-NIR Spektrophotometer. Über Lichtleitkabel ist ein Probenhalter in einer Handschuh-Box mit dem Spektrophotometer verbunden.

3.4 Absorptionsspektroskopie

Absorptionsspektroskopie wurde im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich (UV/VIS) an einem Cary 5G UV-VIS-NIR Spektrophotometer von Varian durchgeführt (Abbildung 13). Der Wellenlängenbereich von 357 nm bis 470 nm wurde mit einer Auflösung von 0,25 nm erfasst. Das Gerät wurde mit einer Abtastgeschwindigkeit von 150 nm/min betrieben. In einem Reservoir ($5 \cdot 10^{-4}$ M U(VI), 0,1 M NaClO₄) wurde mittels eines Titrators der gewünschte pH-Wert justiert und für 5 min äquilibriert. Die gekoppelte Messzelle, eine 1 cm Durchflussküvette (Hellma), wurde im permanenten Durchfluss betrieben.

3.5 Lumineszenzspektroskopie

3.5.1 Continuous Wave Spektroskopie

Continuous wave (CW) bezeichnet eine elektromagnetische Welle konstanter Frequenz und Amplitude. In der Lumineszenzspektroskopie wird damit die Art der Anregung bezeichnet, die zeitlich konstant und somit ungelulst erfolgt. CW-Spektroskopie wurde



Abbildung 14: Aufbau des Fluorometers zur CW-Spektroskopie. A - Xenon-Lichtquelle, B - Anregungsmonochromator mit Stellschrauben für die Spaltweite, C - Probenkammer mit temperierbarem Küvettenhalter, D - Emissionsmonochromator mit Stellschrauben für die Spaltweite, E - Photoelektronenvervielfacher (PMT)

an einem Quantamaster 40 System der Firma PTI (jetzt Horiba) durchgeführt (siehe Abbildung 14).

Zur Anregung verwendet dieses System eine 75 W Xenon-Gasentladungslampe. Durch einen hohen Arbeitsdruck der Lampe (70 bar) werden die Emissionslinien des Xenon-Plasmas stark verbreitert, wodurch ein kontinuierliches Lichtspektrum entsteht. Die gewünschte Anregungswellenlänge wird über einen Monochromator selektiert. Senkrecht zur Anregung befindet sich ein weiterer Monochromator (Emissionsmonochromator), welcher die zu messende Lumineszenzwellenlänge festlegt. Dieses Licht wird zu einem Photoelektronenvervielfacher (*'photomultiplier tube'* - PMT) geleitet, in dem Photonen, durch Verstärkung von freigesetzten Photoelektronen, in elektrische Signale gewandelt werden. An beiden Monochromatoren kann über Spalte die Bandbreite des selektierten Lichts bestimmt werden. Breitere Spalte bewirken eine Signalerhöhung. Eine große Spaltöffnung führt jedoch zu einer Glättung des Signals

und damit zu potentielltem Informationsverlust. Sofern nicht weiter angegeben, wurden in dieser Arbeit Spaltweiten von 10 nm (Anregungsmonochromator) und 2 nm (Emissionsmonochromator) genutzt.

Durch den Aufbau des Systems wird nicht der gesamte Spektralbereich auf einmal erfasst, sondern schrittweise abgefahren. Die Schrittweite zur Selektion der Wellenlängen wurde hier, wenn nicht anders angemerkt, auf 5 nm für die Anregung und 1 nm für die Emission eingestellt. Zur Aufnahme von zweidimensionalen Anregungs-Emissions-Spektren wurde das Emissionsspektrum gescannt (Einzelschritte über 1 s gemittelt). Für die nächste Iteration ist der Emissionsmonochromator in seine Ausgangsposition gefahren und der Anregungsmonochromator wurde um einen Schritt erhöht.

Mit Hilfe eines temperierbaren Küvettenhalters (TC125 Temperature Control, Quantum Northwest) wurde eine konstante Proben temperatur gewährleistet. Dabei verhinderte Spülen mit Stickstoff die Bildung von Kondenswasser auf der Küvette.

Das Phänomen der Detektion des Anregungslichtes an der Position seiner doppelten Wellenlänge wurde durch die Verwendung eines 400 nm Langpassfilters vor dem Emissionsmonochromator unterbunden. Dieser Effekt wird durch konstruktive Interferenz an Gittern und Spalten hervorgerufen.

Am Beispiel eines Doppelspalts lassen sich Beugungswinkel für maximale konstruktive Interferenz und damit die Position der zu detektierten Wellenlänge wie folgt berechnen.

$$\sin(\alpha) = \frac{\Delta s}{g} \quad (12)$$

mit

Δs = Gangunterschied

$$\Delta s = n \cdot \lambda$$

λ = Wellenlänge

n = Ordnung des Maximums

g = Abstand der Spalte / Gitterkonstante

Damit wird klar, dass positive Interferenz auftritt, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Dies gilt insbesondere für Licht der halben Wellenlänge, welches dadurch missinterpretiert wird.

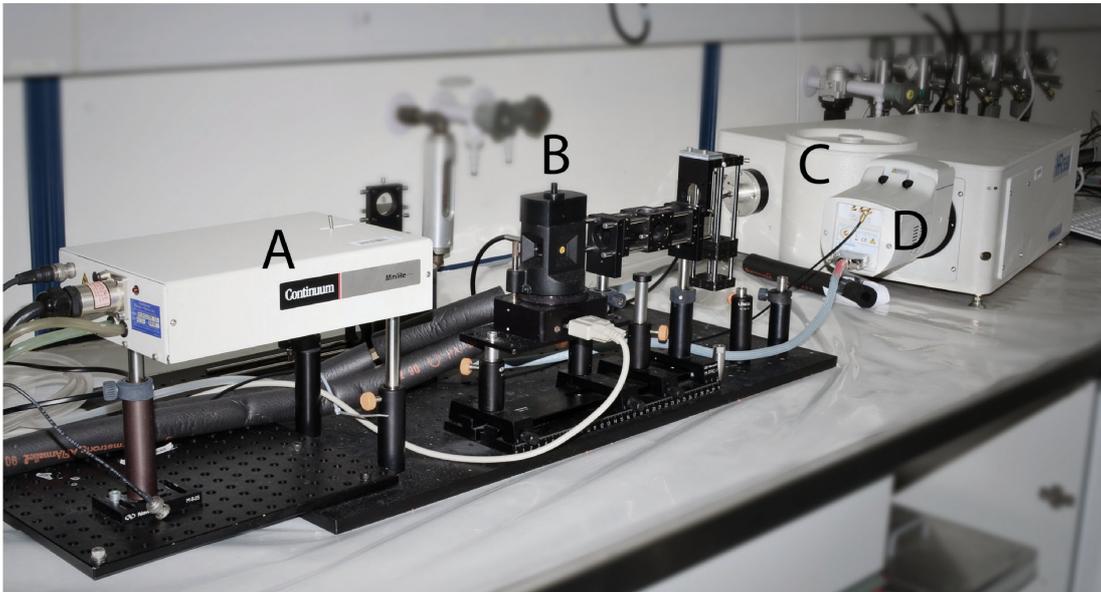


Abbildung 15: Aufbau der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie. A - Laser, B - temperierbarer Probenhalter, C - Spektrograph, D - 'intensified charge-coupled device'

3.5.2 Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Der Aufbau der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) ist in Abbildung 15 zu sehen. Im Gegensatz zur CW-Spektroskopie ist für zeitaufgelöste Messungen eine gepulste Lichtquelle nötig. Genutzt wurde hier die vierte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers (266 nm, Minilite, Continuum). Für den ersten experimentellen Teil wurde die Laserenergie auf 0,3 mJ pro 5 ns Puls justiert, für den zweiten auf 1 mJ.

Analog zur CW-Spektroskopie erfolgte auch bei der TRLFS eine konstante Proben-temperierung (TC125 Temperature Control, Quantum Northwest).

Über Lichtleitkabel wurde das von der Probe emittierte Licht zu einem Spektrometer (iHR 550, Horiba) geleitet und durch ein Gitter (100 Linien/mm) spektral zerlegt. Eine Aufnahme der Spektren erfolgte mittels einer ICCD-Kamera ('intensified charge-coupled device'). Hier werden die Photonen in einer Mikrokanalplatte in Photoelektronen umgewandelt und verstärkt. Diese induzieren auf der Rückseite der Platte Elektrofluoreszenz, die schließlich von einem herkömmlichen CCD-Detektor erfasst wird. Ein Vorteil dieser Anordnung ist die Ortsauflösung trotz Verstärkung, welche die Auf-

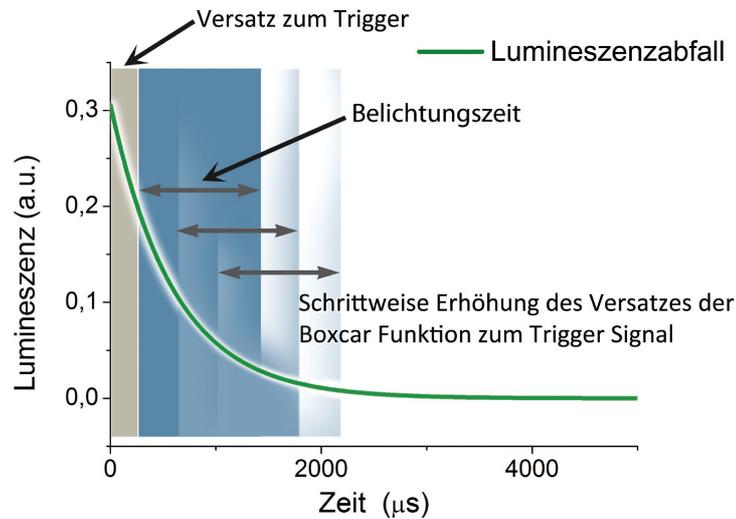


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Boxcar-Technik.

nahme kompletter Spektren ermöglicht. Ein weiterer Vorteil ist die extrem schnelle Schaltbarkeit der Mikrokanalplatte im Sub-Nanosekundenbereich.

Meist wird bei der TRLFS die sogenannte Boxcar-Technik verwendet (siehe Abbildung 16). Die Aufnahme des Signals erfolgt nach einer gewissen Ausgangsverzögerung (*'initial delay'*) zum Trigger-Signal ($t=0$). Da das Signal für kleine Belichtungszeiten ($\Delta t \rightarrow 0$) verschwindet, wird über ein größeres Zeitfenster (*'gate width'*) integriert. Anschließend wird das Zeitfenster mit einer bestimmten Schrittweite (*'step size'*) zum Trigger-Signal verschoben. Das durch diese Technik gewonnene Signal entspricht in seiner Form dem Lumineszenzabfall.

Zu beachten ist bei dieser Technik, dass die vom Nutzer veränderbare Belichtungszeit einen großen Einfluss auf das Verhältnis kurzlebiger zu langlebiger Spezies im Gesamtsignal hat. Lange Belichtungszeiten erfassen für das erste Spektrum der TRLFS-Daten die gesamte Lumineszenzintensität aller enthaltenen Spezies. Bei kürzeren Belichtungszeiten ist der Anteil kurzlebiger Spezies, im Verhältnis zu langlebigen Spezies, an der Gesamtintensität höher. Damit erfolgt eine Wichtung, die, bewusst eingesetzt, durchaus sinnvoll sein kann, um unterschiedliche Quantenausbeuten zu kompensieren.

Des Weiteren ist der Einfluss der Schrittweite für die spätere Datenauswertung zu beachten. In Abbildung 17 sind die TRLFS-Daten einer gemischten Probe dargestellt. In dieser Probe sind eine kurzlebige Spezies A ($\tau=0,6 \mu\text{s}$) und eine langlebige Spezi-

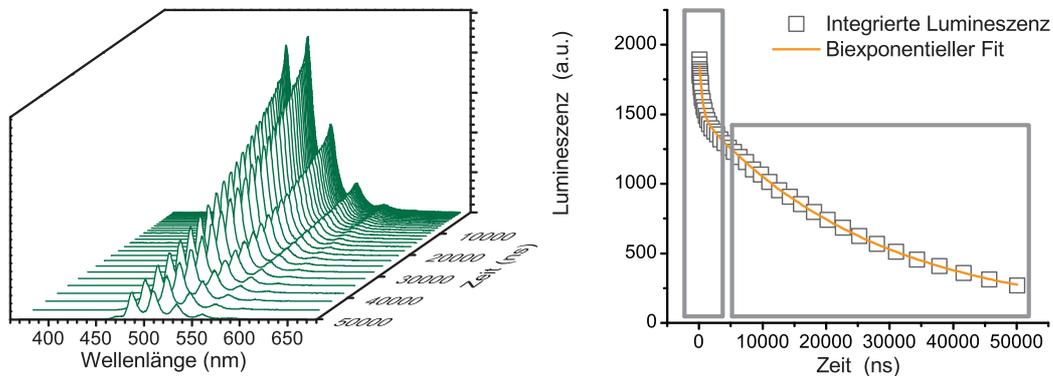


Abbildung 17: Einfluss der Schrittweite auf den Anteil kurzlebiger und langlebiger Spezies im Gesamtsignal. Links: TRLFS-Daten einer Probe mit zwei Spezies. Rechts: Lumineszenzabfall als Integral der Einzelspektren der TRLFS-Daten (graue Symbole) und dessen biexponentieller Fit. Durch dynamische Änderung der Schrittweite (Abstand der Einzelspektren / Symbole) werden beide Spezies durch etwa gleich viele Spektren (Datenpunkte) beschrieben. Dies gewährleistet eine ausgeglichene Wichtung in der späteren Analyse.

es B ($\tau=31 \mu\text{s}$) enthalten. Um Spezies A adäquat beschreiben zu können, sollte man eine Schrittweite von nicht mehr als 100 ns wählen. Will man die langlebige Spezies B ebenfalls gut charakterisieren, sollte der Lumineszenzabfall bis $50 \mu\text{s}$ gemessen werden. Eine Messung über $50 \mu\text{s}$ mit 100 ns Auflösung bedeutet jedoch 500 Einzelspektren. Messungen mit solch einer statischen Schrittweite sind sehr zeitintensiv und produzieren große Datenvolumen. Außerdem ist Spezies B bei einer anschließenden Analyse viel stärker gewichtet, da die Lumineszenz von Spezies A in der Mehrzahl der Spektren ($t > 1500 \text{ ns}$) bereits abgeklungen ist.

Deshalb empfiehlt es sich dynamische Schrittweiten zu verwenden. In der genutzten Steuersoftware LabSpec5 ist dies über eine frei wählbare Formel realisierbar. Für das Beispiel aus Abbildung 17 wurde folgende Formel verwendet.

$$t_i = t_0 + t_{min} \cdot i + \frac{i^4}{85} \quad (13)$$

mit

- t_0 = Ausgangsverzögerung, auf 70 ns gesetzt
- t_{min} = Minimale Schrittweite, auf 10 ns gesetzt
- i = Schrittnummer innerhalb der Serie

Im Vergleich zur 100 ns Auflösung bei statischer Schrittweite startet die Messung hier mit 10 ns Auflösung. Bis zu einer Mikrosekunde werden bereits 17 Spektren aufgenommen, während es bei der Nutzung einer statischen Schrittweite nur zehn sind. Mit 45 aufgenommenen Spektren wird der Bereich bis 50 μ s erfasst (verglichen mit 500 Spektren bei statischer Schrittweite). Dieser Ansatz ist zeitsparend und gewährleistet eine gleichmäßige Wichtung.

3.6 Datenauswertung - PARAFAC

Die Lumineszenzeigenschaften unterschiedlicher Uranyl(VI)-Komplexe unterscheiden sich stark. Sowohl Lumineszenzlebensdauern als auch Bandenpositionen sind sensitiv für Änderungen der äquatorialen Komplexierungsebene. Dies verdeutlicht bereits, dass lumineszenzspektroskopische Daten prinzipiell strukturelle Informationen enthalten müssen. Mit Hilfe geeigneter Datenauswertung soll eine Interpretation der spektralen Eigenschaften, sowie eine Abschätzung der Verteilung einzelner Spezies, erreicht werden. Trotz der teilweise großen Unterschiede ist es nicht trivial, gemischte Lumineszenzsignale zu zerlegen.

Einzelne Uranyl(VI)-Spezies unterscheiden sich in der Lumineszenzlebensdauer. Damit kann die Zeit als zusätzliche Dimension zur Datenzerlegung genutzt werden. Ein Fit (mono-, bi-, triexponentiell) des Auftrags der integrierten Lumineszenz gegen die Zeit kann Aufschluss über die Anzahl enthaltener Spezies geben. Hinreichend unterschiedliche Lebensdauern und eine hohe Anzahl Spektren entlang der Zeitachse sind für belastbare Ergebnisse nötig.

Elegant sind hier mathematische Verfahren wie beispielsweise die Singulärwertzerlegung (SVD - '*singular value decomposition*') oder die Hauptkomponentenanalyse (PCA - '*principal component analysis*'). Hier wird die Information der Emission nicht durch Integration gelöscht. In der Singulärwertzerlegung wird angenommen, dass sich eine beliebige rechteckige Matrix zerlegen lässt zu:

$$X = USV^T \quad (14)$$

dabei sind

Spalten von U = Eigenvektoren der Kernmatrix

Spalten von V = Eigenvektoren der Kovarianzmatrix

Diagonaleinträge von S = Singulärwerte in absteigender Reihenfolge

Die Anzahl erklärender Faktoren F entspricht hierbei der Anzahl der Diagonalelemente in S , die sich signifikant von null unterscheiden. Die entsprechenden Zeilen und Spalten

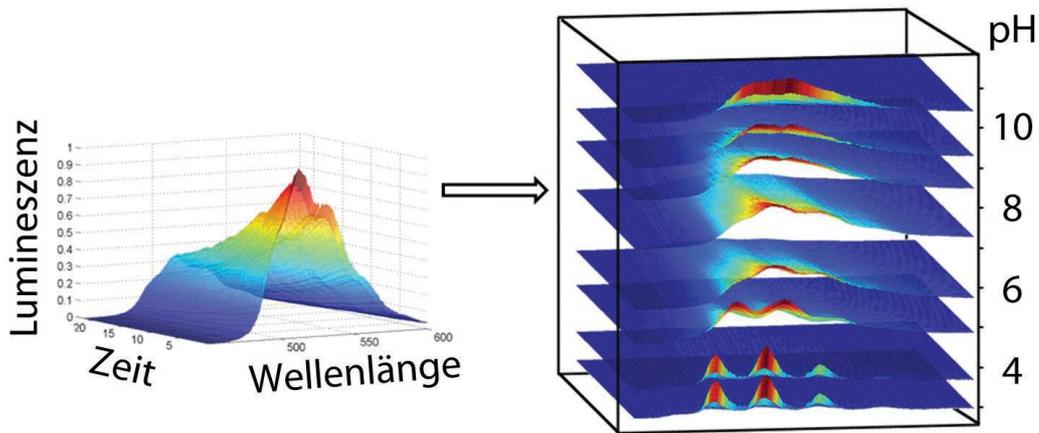


Abbildung 18: Generierung eines Datensatzes mit drei unabhängigen Parametern (3D Matrix) für die Auswertung mit PARAFAC.

aus U und V beschreiben das Verhalten der Faktoren entlang der unterschiedlichen Dimensionen der Datenmatrix X . Es konnte gezeigt werden, dass die Rekonstruktion

$$\hat{X} = US_FV^T \quad (15)$$

mit

$$S_F = S, S_F(i,i)=0 \text{ für } i > F$$

die beste Approximation von X mit F Faktoren ist. Die gefundene, mathematisch korrekte Lösung ist jedoch nur ein Repräsentant einer Lösungsschar. Dieses Problem basiert auf der Rotationsinvarianz der Singulärwertzerlegung. Mit Verfahren, wie etwa Varimax,⁴¹ wird angestrebt den Lösungsraum auf interpretierbare Resultate einzuschränken.

Durch Systemvariation entlang eines weiteren Parameters (pH-Wert, Ligandkonzentration) ist es möglich, dreidimensionale Datenmatrizen zu generieren (siehe Abbildung 18). Zur Analyse solcher Daten ist die parallele Faktoranalyse (PARAFAC - 'parallel factor analysis') eine geeignete Methode. Dieses Verfahren stammt aus der Psychometrie^{178,179} und wurde entwickelt um eindeutige, erklärende Faktoren aus Datensätzen zu extrahieren. Es kann als eine Verallgemeinerung der Hauptkomponentenanalyse für höherdimensionale Daten aufgefasst werden. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass ein Datensatz Z eine Linearkombination der enthaltenen Faktoren

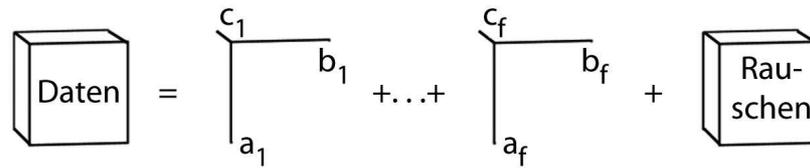


Abbildung 19: Darstellung des PARAFAC Modells nach Bro.¹⁸⁰ Ein experimentell erzeugter Datensatz lässt sich als Linearkombination der enthaltenen F Faktoren und zusätzlichem Rauschen auffassen.

(hier chemische Spezies) und zusätzlichem Rauschen ist (siehe Abbildung 19). Die einzelnen Elemente des Tensors \mathbf{Z} sind gegeben durch:

$$z_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \quad (16)$$

mit

$$e_{ijk} \in \mathbf{E}, \text{ dem Fehlertensor / Rauschen}$$

Daraus resultiert das Minimierungsproblem:

$$\min_{\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}} \sum_{i,j,k} \left(e_{ijk} - \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} \right)^2 \quad (17)$$

mit den Beladungsmatrizen analog zu Abbildung 20.

$$\mathbf{A} = (a_1, \dots, a_F)$$

$$\mathbf{B} = (b_1, \dots, b_F)$$

$$\mathbf{C} = (c_1, \dots, c_F)$$

Diese Methode ist als 'N-way Toolbox' für Matlab implementiert.¹⁸¹ Mit diesem Programmpaket wird für einen fixierten Satz in zwei Dimensionen (zum Beispiel $a_{1,\dots,F}$ und $b_{1,\dots,F}$) der Verlauf entlang der nicht fixierten Dimension (in diesen Beispiel $c_{1,\dots,F}$) ermittelt. Nachdem jeder Verlauf entlang einer Dimension nacheinander optimiert wurde (a, b und c) beginnt die Prozedur erneut, bis ein Abbruchkriterium erreicht wird. Genauere Angaben zu einem solchen Algorithmus sind bei Bro nachzulesen.¹⁸⁰

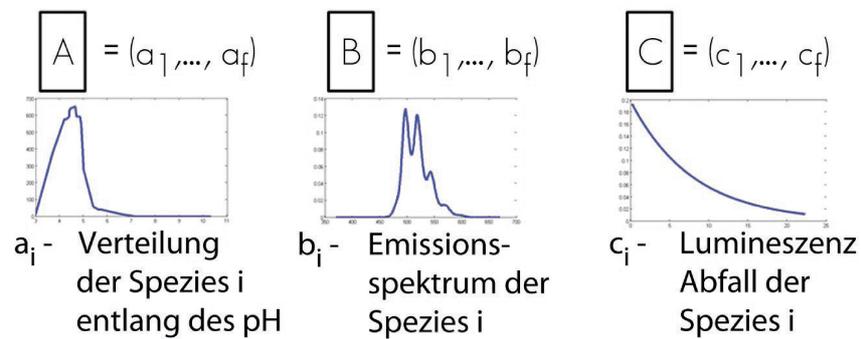


Abbildung 20: Ausgabe-Matrizen für ein PARAFAC Modell einer pH-Reihe, untersucht mit zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie.

Der große Vorteil von PARAFAC liegt in der Interpretierbarkeit der Daten. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Analyse höherdimensionaler Daten das Rotationsproblem zweidimensionaler Methoden überwunden werden kann.^{180,182} Damit kann eine mathematisch eindeutige Lösung gefunden werden.

Die Anzahl der Ausgabematrizen entspricht der Dimension des Datensatzes Z . Die Spaltenzahl der Ausgabematrizen ist durch die Anzahl der Faktoren F vorgegeben. Für ein dreidimensionales Beispiel erhalten wir die drei Matrizen A , B und C . Jede dieser Matrizen enthält F Vektoren, die jeweils den Verlauf eines Faktors entlang einer Dimension von Z darstellen. Beispielhaft ist dies in Abbildung 20 für die TRFLS-Studie einer pH-Reihe gezeigt.

Wie erwähnt, wurde in dieser Arbeit PARAFAC als 'N-way Toolbox' in dem Programm Matlab R2013a verwendet. In dieser PARAFAC Implementierung sind bereits einige Möglichkeiten enthalten, den Lösungsraum einzuschränken. So bietet sich eine Beschränkung auf positive Werte für Emissionsspektren an, da negative Emissionen keine physikalische Bedeutung hätten. Des Weiteren ist die Annahme eines Verlaufs mit nur einem Maximum (Unimodalität) für die Spezies-Verteilungen entlang des pH-Werts oft sinnvoll.

Die 'N-way Toolbox' wurde bereits erfolgreich für die Auswertung von Anregungs-Emissions-Spektren^{183,184} sowie TRFLS-Daten^{34,185–187} genutzt. Neben einem Download des Softwarepaketes steht eine ausführliche Anleitung im Internet zur Verfügung.¹⁸⁸ Weitere Details zur 'N-way Toolbox', wie beispielsweise Möglichkeiten zur Bestimmung der Anzahl von Faktoren, sind der Literatur zu entnehmen.^{180,189,190}

3.7 Extrapolation auf Standardbedingungen

Damit Komplexstabilitätskonstanten in chemischen Modellierungen verwendet werden können und um eine Vergleichbarkeit mit Literaturwerten zu erhalten, wurden experimentell ermittelte Werte auf Standardbedingungen ($T=298,15\text{ K}$, $I=0\text{ M}$) extrapoliert. Zur Temperaturkorrektur wurde die Van't-Hoff-Gleichung (18) verwendet.^{31,191,192}

$$\log(\beta_{T_1}) - \log(\beta_{T_2}) = -\frac{\Delta_r H^0}{R \cdot \ln(10)} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (18)$$

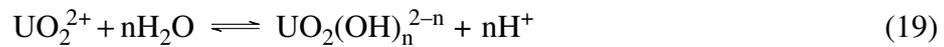
mit

R = Universelle Gaskonstante

T = Temperatur (K)

$\Delta_r H^0$ = Molare Standardreaktionsenthalpie

Anschließend wurde für die entsprechende Gleichgewichtsreaktion (19) mit Hilfe der (*specific ion-interaction theory*) SIT-Gleichung (20) eine Extrapolation auf Ionenstärke $I=0\text{ M}$ vorgenommen.^{42,43}



$$\log(\beta^0) = \log(\beta_I) - \Delta z^2 \cdot D + \Delta \epsilon \cdot I_m - n \cdot \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (20)$$

mit

$$\Delta \epsilon = \epsilon(\text{Komplex}, \text{Na}^+/\text{ClO}_4^-) + n\epsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) + \epsilon(1:0, \text{ClO}_4^-)$$

$$\Delta z^2 = z_{\text{Komplex}}^2 + n - z_{1:0}^2$$

$$D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba_j\sqrt{I_m}} \quad \text{Debye-Hückel Term}$$

In Tabelle 6 sind alle verwendeten Parameter, ihre Werte und entsprechende Literaturquellen gelistet.

Tabelle 6: Parameter und Werte für die Extrapolation der $\log(\beta_{1M,1^\circ\text{C}})$ auf Standardbedingungen ($\log(\beta_{0M,25^\circ\text{C}})$) sowie deren Literaturquellen.

Parameter	Beschreibung	Wert	Einheit	Ref.
R	Universelle Gaskonstante	8,314 510	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	193
$\Delta_r H^0(1:1)$	Reaktionsenthalpie für die Bildung des 1:1 Komplexes	$43,23 \pm 15,20$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	31
$\Delta_r H^0(1:2)$	Reaktionsenthalpie für die Bildung des 1:2 Komplexes	65,5	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	31
$\Delta_r H^0(1:3)$	Reaktionsenthalpie für die Bildung des 1:3 Komplexes	$106,5 \pm 4,7$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	31
$\epsilon(1:0;\text{ClO}_4^-)$	SIT Interaktionsparameter	0,46	–	43
$\epsilon(1:1;\text{ClO}_4^-)$	SIT Interaktionsparameter	-0,06	–	43
$\epsilon(1:2;\text{ClO}_4^-)$	SIT Interaktionsparameter	0	–	194 ^a
$\epsilon(\text{Na}^+;1:3)$	SIT Interaktionsparameter	-0,09	–	43
$\epsilon(\text{H}^+;\text{ClO}_4^-)$	SIT Interaktionsparameter	0,14	–	43
A	Debye-Hückel Anstieg	0,509	$\text{kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$	195
Ba_j	Debye-Hückel Nenner	1,5	$\text{kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$	196
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	Aktivität von Wasser	0,9660		43
z	Ladungszahl			
I_m	Ionenstärke	1,0	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	
n	Anzahl freigesetzter Protonen			
pK _W :				
0.1 M, 25 °C	Autodissoziation von Wasser	-13,93	–	–
0.01 M, 25 °C	Autodissoziation von Wasser	-13,97	–	–
0.01 M, 1 °C	Autodissoziation von Wasser	-14,83	–	–
1.0 M, 1 °C	Autodissoziation von Wasser	-14,85	–	–

^aGrenthe *et al.* geben an, dass Interaktionsparameter für neutrale Spezies nicht genutzt werden sollten, bis sie experimentell belegt sind.¹⁹⁴ In der NEA-TDB wird vorgeschlagen, diese Werte null zu setzen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Methodenentwicklung

4.1.1 Exponentielle Einschränkung für PARAFAC - 'ExpConst'

Durch die Verwendung des auf Matlab aufbauenden Codes der 'N-way Toolbox' ist es möglich, zusätzlich eigene Anpassungen einzubauen. Eine sinnvolle Restriktion betrifft den Lumineszenzabfall. Dieser sollte für die individuellen Spezies einer Exponentialfunktion folgen.

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (21)$$

mit

t = Zeit

$I(t)$ = Intensität zum Zeitpunkt t

I_0 = Intensität zum Zeitpunkt $t=0$

τ = Lumineszenzlebensdauer

Eine derartige Einschränkung (ExpConst - '*exponential constraint*') wurde zusätzlich, unter der Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus der 'Optimization Toolbox' von Matlab, implementiert. Die initialen Werte für die Exponentialfunktion wurden automatisch abgeschätzt. Da in allen untersuchten Fällen ein Hintergrund abgezogen wurde, ist I_0 über den Startwert des Lumineszenzabfalls abgeschätzt worden. Alternativ kann die Differenz zwischen Start- und Endwert genutzt werden, falls kein Hintergrundabzug erfolgte. Eine Abschätzung der Lumineszenzlebensdauer auf die gesamte erfasste Zeit, den Zeitpunkt des letzten Spektrums der TRLFS-Daten, führte stets zu einem schnell konvergierenden Fit.

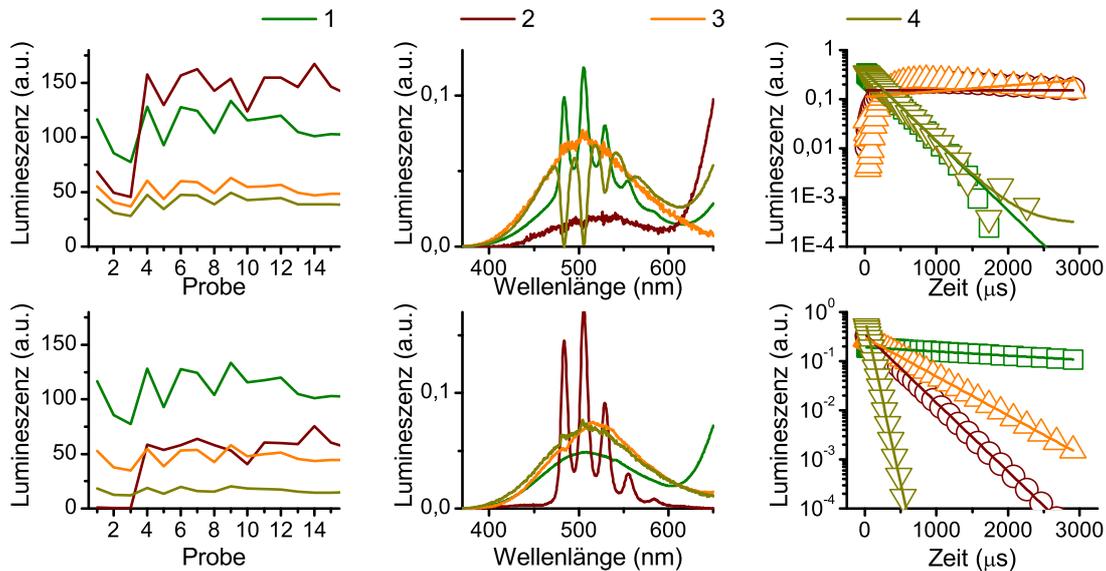


Abbildung 21: Auswirkung der Einschränkung ExpConst auf die PARAFAC-Modellierung. Ausgewertet wurde eine Probenserie mit 14 Proben. Zusätzlich enthält Probe 1 bis 3 jeweils einen gemessenen Hintergrund. Für die Auswertungen wurde ein Modell mit vier Komponenten gewählt. Oben: PARAFAC-Modellierung mit Einschränkung auf positive Werte für alle Parameter. Mit dieser Auswertung werden 99,96 % der enthaltenen Varianz erklärt. Dieses mathematisch korrekte Modell vernachlässigt physikalische Rahmenbedingungen. Dadurch ist das Modell schwer zu interpretieren. Unten: Nach der Einschränkung auf monoexponentielle Lumineszenzabfälle mit ExpConst werden noch immer 99,95 % der Varianz erklärt. Die Verteilung entlang der Probennummer korreliert sehr gut mit der Abwesenheit des Analyten in den ersten drei Proben. Zusätzlich werden sowohl Emissionsspektren als auch Lumineszenzlebensdauern interpretierbar.

In Abbildung 21 ist eine PARAFAC-Auswertung mit der bereits implementierten Einschränkung auf positive Werte verglichen mit einer Auswertung mit der Erweiterung ExpConst. Die Zunahme der Qualität und der Interpretierbarkeit der Auswertung ist deutlich zu erkennen. Die ersten drei Proben sind unterschiedliche Hintergrundmessungen. Die Anwesenheit des Analyten ab der vierten Probe ist in der Modellierung mit ExpConst sehr gut reproduziert. Das Hintergrundsignal wird durch drei Luminophore hervorgerufen, deren Konzentration sich innerhalb der Serie kaum verändert. Mit dieser Modellierung ist ein akkurater Abzug des Hintergrundes möglich und der Analyt kann spektroskopisch charakterisiert werden.

4.1.2 Speziationseinschränkung für PARAFAC - 'SpecConst'

Eine weitere, neu entwickelte Einschränkung für PARAFAC betrifft die Verteilung einzelner Spezies entlang eines pH-Wertes oder einer Ligandkonzentration. Die PARAFAC-Modellierung eines solchen Datensatzes ergibt das mathematisch beste Modell. Die resultierende Verteilung individueller Spezies entspricht dabei nur grob einer chemischen Speziation. Mit der hier vorgestellte Erweiterung wird die PARAFAC-Verteilung so eingeschränkt, dass sie einem chemischen Modell entspricht (SpecConst - 'speciation constraint').

Die durch PARAFAC ermittelten Verteilungen werden in jeder Iteration abgegriffen (Matrix A aus Abbildung 20). Die folgenden Einzelschritte der Einschränkung sind in Abbildung 22 dargestellt. Für diese PARAFAC Erweiterung müssen die Stöchiometrien der enthaltenen Komplexe vorgegeben werden. Die Zuordnung der Verteilungen zu entsprechenden Komplexen erfordert eine Sortierung. Diese bewirkt, dass das Maximum der Verteilung von Spezies 1 bei einem niedrigeren pH-Wert liegt als das von Spezies 2 und so weiter (Abbildung 22, oben). Anschließend wird für die einzelnen Verteilungskurven ein Skalierungsfaktor so optimiert, dass die Summe aller Verteilungen möglichst konstant der Metallkonzentration entspricht (Abbildung 22, Mitte). Für diese Optimierung wurde der Levenberg-Marquardt-Algorithmus der 'Optimization Toolbox' benutzt. Der nächste Schritt ist die Optimierung der Komplexbildungskonstanten ($\log(\beta)$). Die initialen Schätzwerte dafür werden aus den sortierten Verteilungen und pH-Werten ermittelt. Die Optimierung dieser Konstanten erfolgt ebenfalls mit der 'Optimization Toolbox'. Dazu wird die Differenz zwischen Verteilung und berechneter Speziation minimiert (Abbildung 22, unten links). Zur jeweils benötigten Speziationsrechnung wird ein Newton-Raphson-Algorithmus verwendet, wie er von Carrouy *et al.* vorgeschlagen wird.¹⁹⁷ Dieser Algorithmus wurde von Smith für Matlab geschrieben.^{b 198}

Die dadurch optimierte Speziation wird durch Multiplikation mit dem Reziproken des Skalierungsfaktors zurück skaliert und anschließend zurück sortiert (Abbildung 22, unten rechts). Danach wird sie wieder dem PARAFAC-Algorithmus übergeben. Die Optimierung der weiteren Parameter, wie Emissionsspektren und Lumineszenzlebens-

^bhttps://legacy.wlu.ca/docsnpubs_detail.php?grp_id=190&doc_id=24979

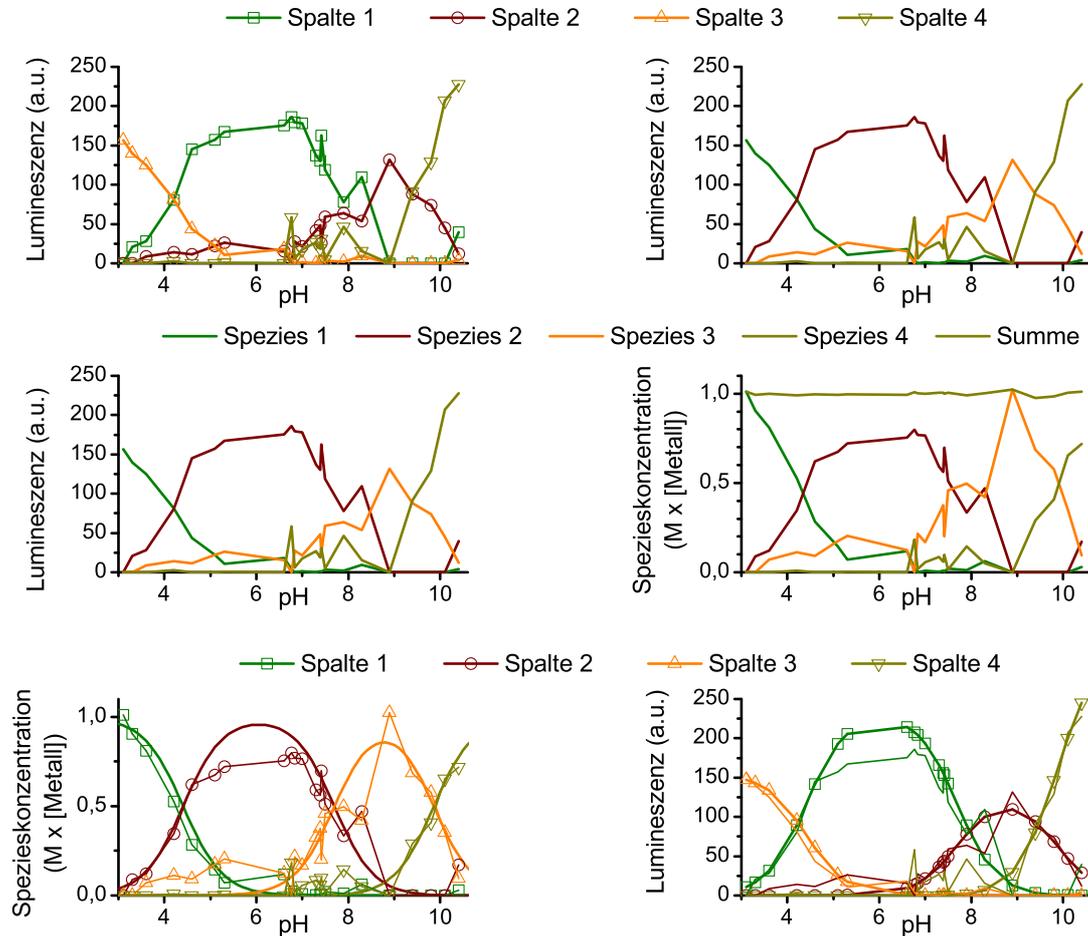


Abbildung 22: PARAFAC-Erweiterung für chemische Speziation. In dieser Abbildung sind die Einzelschritte der Erweiterung visualisiert. Oben: Die Stöchiometrien der Komplexe müssen für diese Erweiterung vorgegeben werden. Eine Zuordnung der Verteilungen zu entsprechenden Komplexen erfordert eine Sortierung. Mitte: Im nächsten Schritt wird der Verlauf jeder Spezies mit einem individuellen Faktor multipliziert, so dass die Summe über alle Kurven möglichst konstant der Analytkonzentration entspricht. Der individuelle Faktor korreliert mit der Quantenausbeute. Hier wird erstmals ein Zusammenhang zwischen der Lumineszenzverteilung und einer chemischen Speziation hergestellt. Unten links: Für diese Verteilung werden die Komplexbildungskonstanten der einzelnen Komplexe derart optimiert, dass die final gerechnete Speziation (Linie) die Verteilung (Symbole) bestmöglich wiedergibt. Unten rechts: Die angepasste Speziation wird zurückskaliert und zurücksortiert. Die so optimierte Verteilung (Symbole) ersetzt die PARAFAC-Verteilung (Linie) in der nächsten Iteration zur Optimierung der verbleibenden Dimensionen.

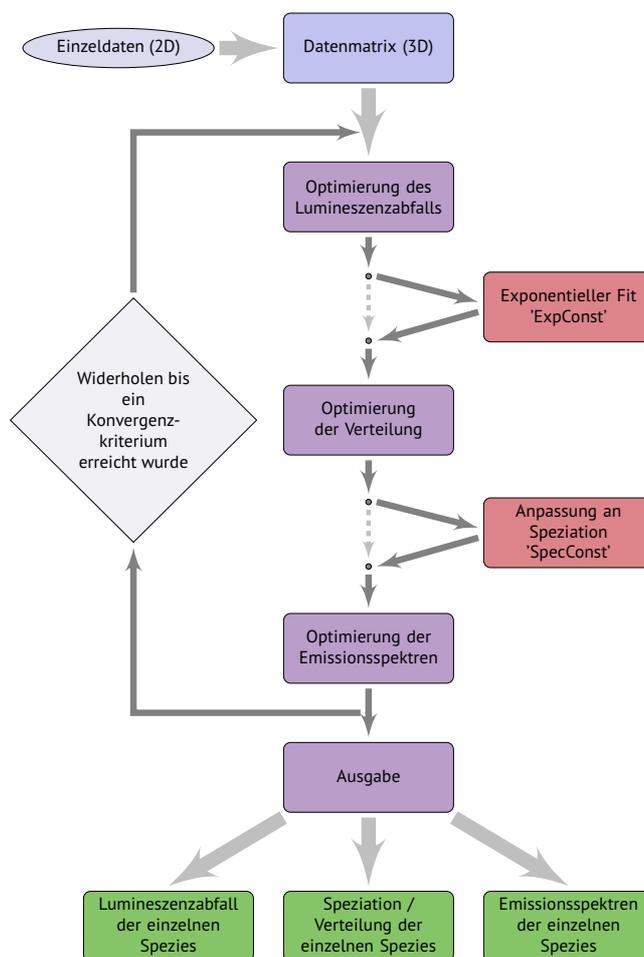


Abbildung 23: Fließschema für die PARAFAC-Auswertung mit der N-way Toolbox (lila) und den eigenen Erweiterungen ExpConst und SpecConst (rot).¹⁹⁹

dauer, dieser Iteration basiert daher auf der optimierten Speziation. Diese Prozedur wird in jeder PARAFAC-Iteration wiederholt.

Dieser Algorithmus bietet nicht nur den Vorteil der Einschränkung der Speziesverteilung auf chemische Speziation. Durch die Optimierung der Komplexbildungskonstanten innerhalb jeder PARAFAC-Iteration, ist es möglich diese thermodynamischen Werte direkt aus spektroskopischen Daten zu extrahieren.

Ein Fließschema des gesamten Arbeitsflusses mit der 'N-way Toolbox' und den im Laufe dieser Arbeit entwickelten Erweiterungen ist in Abbildung 23 zu sehen.

4.1.3 Spektrenzerlegung

Im Anschluss an die Datenmodellierung mit PARAFAC und den Erweiterungen ExpConst und SpecConst wurden die extrahierten Emissionsspektren genauer analysiert. Die Grundlagen zur Interpretation der Spektren sind in Abschnitt 2.3.3 beschrieben. Damit ist offensichtlich, dass in den vielfältigen Spektren strukturelle Information steckt. Untersuchungen und strukturelle Interpretationen von Uranyl(VI)-Emissionsspektren liegen für Tieftemperaturmessungen in aquatischen Systemen,^{168,200} Kristallen^{148,201} sowie weiteren Feststoffphasen^{202–204} vor.

Ein Teil der spektralen Charakteristika wird auf Schwingungen, die durch das Kristallfeld bedingt sind, zurückgeführt. Solch eine Kopplung asymmetrischer Schwingungen an elektronische Übergänge durch das Kristallfeld kann ausgeschlossen werden, da gelöste, aquatische Spezies untersucht wurden. Weitere asymmetrische Anteile durch das Ligandenfeld treten gepaart mit den symmetrieerhaltenden Übergängen auf. Bei moderaten Temperaturen (1 °C bzw. 25 °C) resultiert dies in spektraler Linienverbreiterung. Daher kann angenommen werden, dass die Spektren eine Abfolge von symmetrieerhaltenden Übergängen reflektieren, die der symmetrischen Streckschwingung und deren Obertönen entsprechen.¹⁴⁵

Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 24 verdeutlicht, wobei berücksichtigt wurde, dass eine Besetzung höherer Vibrationsniveaus des angeregten Zustands (Index > 0) bei moderaten Temperaturen ($T \gg 0$ K) der Boltzmann-Verteilung folgt. Für die Wahrscheinlichkeit P der Besetzung des Zustands j gilt:

$$P_j \sim e^{-\left(\frac{E_j}{k_b T}\right)} \quad (22)$$

mit

E_j = Energie des Zustands j

k_b = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur in K

Übergänge aus solchen vibronisch angeregten Zuständen werden als 'hot band' bezeichnet.^{44,205}

Um den Informationsgehalt der Lumineszenzspektren zu erhöhen, wurde ein automatischer Algorithmus zur Zerlegung der Spektren entwickelt. Unter Verwendung der in

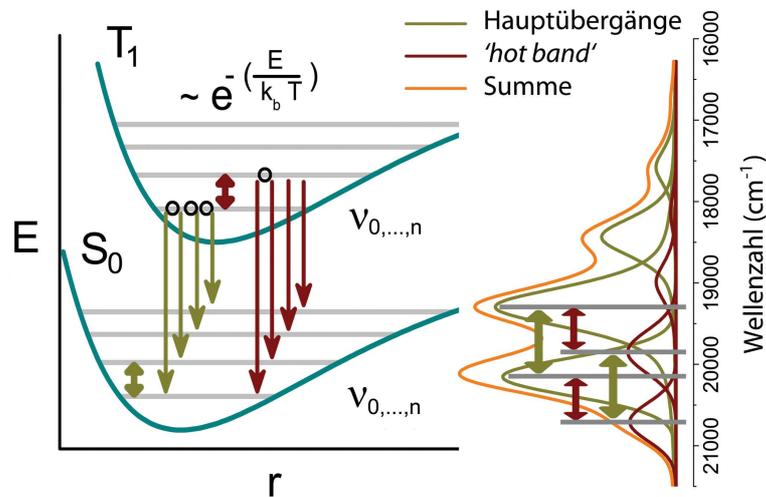


Abbildung 24: Schematische Darstellung photonenemittierender Übergänge der Uranyl(VI)-Hydrolysespezies.¹⁹⁹ Die Indizes der vibronischen Zustände (0,...,n) stehen dabei für die symmetrische Streckschwingung und deren Obertöne. Die Besetzung höherer Schwingungsmoden ist durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben. Deshalb sind bei moderaten Temperaturen auch Übergänge aus dem vibronisch angeregten $T_{1,1}$ Zustand möglich. Diese sogenannten 'hot band'-Übergänge sind braun dargestellt.

Abbildung 24 zusammengefassten Annahmen, ist ein Spektrum die Summe einzelner Übergänge.

$$I(\tilde{\nu}) = \sum_{m=0}^M \sum_{n=0}^N I(T_1 v_m \rightarrow S_0 v_n, \tilde{\nu}) \quad (23)$$

mit

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl

$I(\tilde{\nu})$ = Intensität des Spektrums

T_1 = Angeregter elektronischer Zustand

S_0 = Elektronischer Grundzustand

v_m = Vibronischer Zustand in T_1 $M = 1$

v_n = Vibronischer Zustand in S_0 $N = 6$

Damit lassen sich aus dem Spektrum Rückschlüsse auf die individuellen Übergänge ableiten. Diese sollten durch homogene Verbreiterung, wie sie beispielsweise durch

die Energieunschärfe hervorgerufen wird, einem Lorentz-Profil entsprechen. Bei höheren Temperaturen ($T \gg 0 \text{ K}$) bewirkt der Doppler-Effekt zusätzlich inhomogene Linienverbreiterung, die durch ein Gauß-Profil beschrieben werden kann. Kombiniert entsprechen die einzelnen Übergänge daher einem Voigt-Profil (V), einer Faltung von Lorentz- (L) und Gauß-Profil (G).

$$V(x) = L(x) * G(x) \quad (24)$$

Da ein Voigt-Profil aufwendig in der Berechnung ist, wird es oft mit einem Pseudo-Voigt-Profil (V_p) approximiert. Dabei wird die Faltung durch eine Linearkombination angenähert.^{206,207}

$$V_p(x) = \eta \cdot L(x) + (1 - \eta) \cdot G(x) \quad (25)$$

mit

$$L(x) = \frac{1}{1 + \left(\frac{x-x_0}{\omega}\right)^2} \quad \text{Lorentz-Profil} \quad (26)$$

$$G(x) = e^{-\ln(2) \cdot \left(\frac{x-x_0}{\omega}\right)^2} \quad \text{Gauß-Profil} \quad (27)$$

Hier ist $0 \leq \eta \leq 1$ der Lorentz-Faktor, welcher den Anteil des Lorentz-Profils am Pseudo-Voigt-Profil festlegt und 2ω die Halbwertbreite des Pseudo-Voigt-Profils. Jeder einzelne Übergang entspricht demnach einem Pseudo-Voigt-Profil und das Spektrum ist die Summe aller Einzelprofile.

Außer der Profildbreite (230 cm^{-1})²⁰⁵ und dem Verhältnis von Lorentz-Profil zu Gauß-Profil im Pseudo-Voigt-Profil (Lorentz-Faktor = 0.9) werden innerhalb des Algorithmuses alle Initialwerte automatisch abgeschätzt. Dies reduziert den Einfluss des Benutzers auf das Ergebnis.

Eine vom Benutzer zu definierende Größe ist die Spektralbreite ('*bin size*'), welche für die Fourier-Transformation (FT) zur Reduktion des spektralen Rauschens benötigt wird. Zur Abschätzung der Bandenpositionen wird die 3. Ableitung des Spektrums genutzt. Wie in Abbildung 25 zu sehen ist, müssen die extrahierten Spektren zunächst mittels FT geglättet werden. Während für das obere, rauscharme Spektrum eine kleine Spektralbreite bereits zufriedenstellende Ergebnisse liefert, ist eine Abschätzung der Bandenpositionen für das untere, stärker verrauschte Spektrum, unter Nutzung der

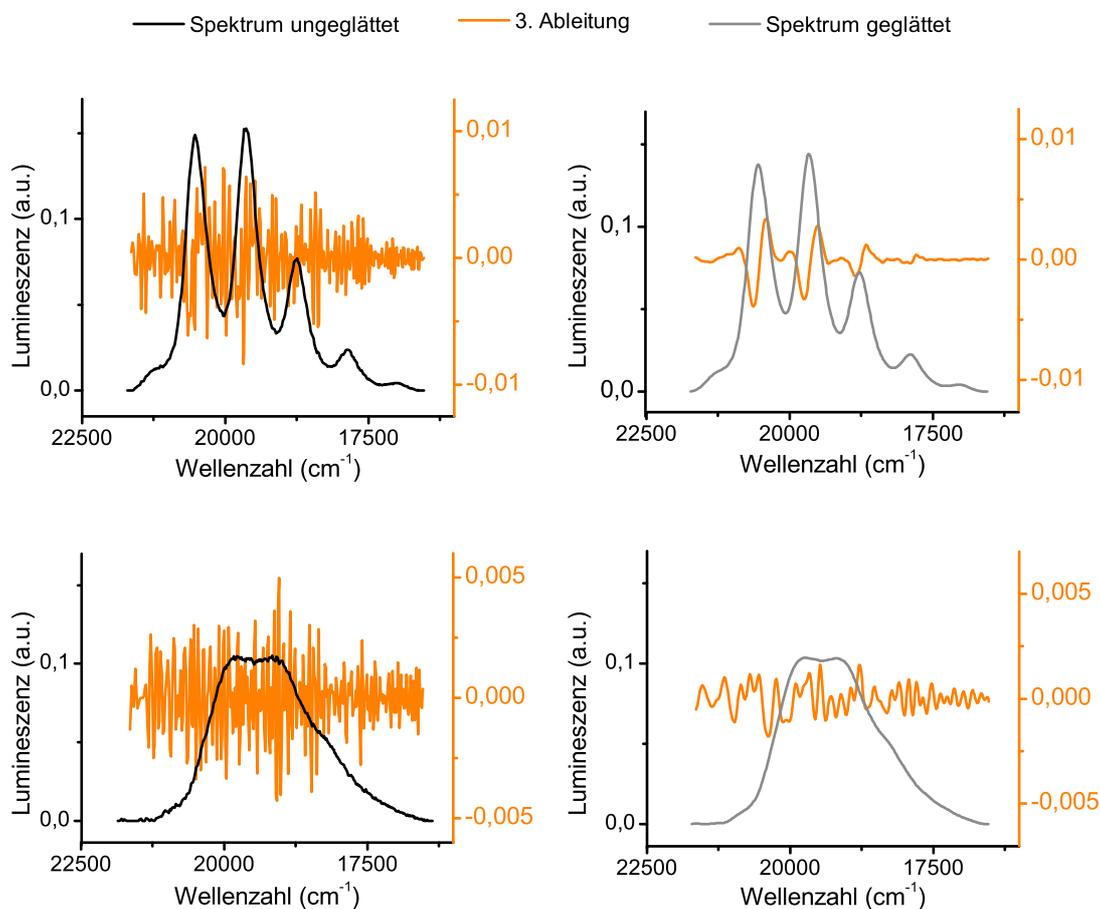


Abbildung 25: Einfluss der Spektralbreite der Fourier-Transformation auf die Abschätzung der Bandenlagen unter Nutzung der dritten Ableitung. Die selbe Spektralbreite ist für das obere Spektrum ausreichend, während die dritte Ableitung im unteren Spektrum noch nicht eindeutig ist.¹⁹⁹

selben Einstellungen, nicht möglich. Da eine Glättung immer auch Informationsverlust bedeutet, ist eine Verallgemeinerung zu größerer Spektralbreite nicht geeignet und der Benutzer kann den Wert justieren. An einer Automatisierung zur Abschätzung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird derzeit gearbeitet.

Nach der Rauschreduktion wird eine Transformation der Spektren in den Wellenzahlraum durchgeführt. Dies ist unerlässlich, da nur im Wellenzahlraum ein linearer Zusammenhang zur Energie besteht.

Die initialen Parameter werden wie folgt abgeschätzt. Die Positionen der ersten beiden Hauptübergänge sowie des ersten *'hot band'*-Übergangs werden auf Basis der dritten Ableitung ermittelt. Weitere Positionen werden durch Fortsetzung des Abstandes der ersten beiden Übergänge bestimmt. Analog zu Abbildung 24 sind die Energiedifferenzen (Abstände) der *'hot band'*-Übergänge mit denen der Hauptübergänge identisch. Zur Abschätzung der Amplitude des Pseudo-Voigt-Profiles wird die Intensität der Spektren an den jeweiligen Positionen genutzt.

Die so erhaltenen Initialwerte werden optimiert, wobei die Differenz zwischen dem Spektrum der PARAFAC-Modellierung und der Summe der Übergänge minimiert wird. Für einige Parameter sind zusätzliche Beschränkungen für die Optimierung implementiert worden. Eine Veranschaulichung dieses neu entwickelten Algorithmus ist im Flussdiagramm (Abbildung 26) dargestellt.

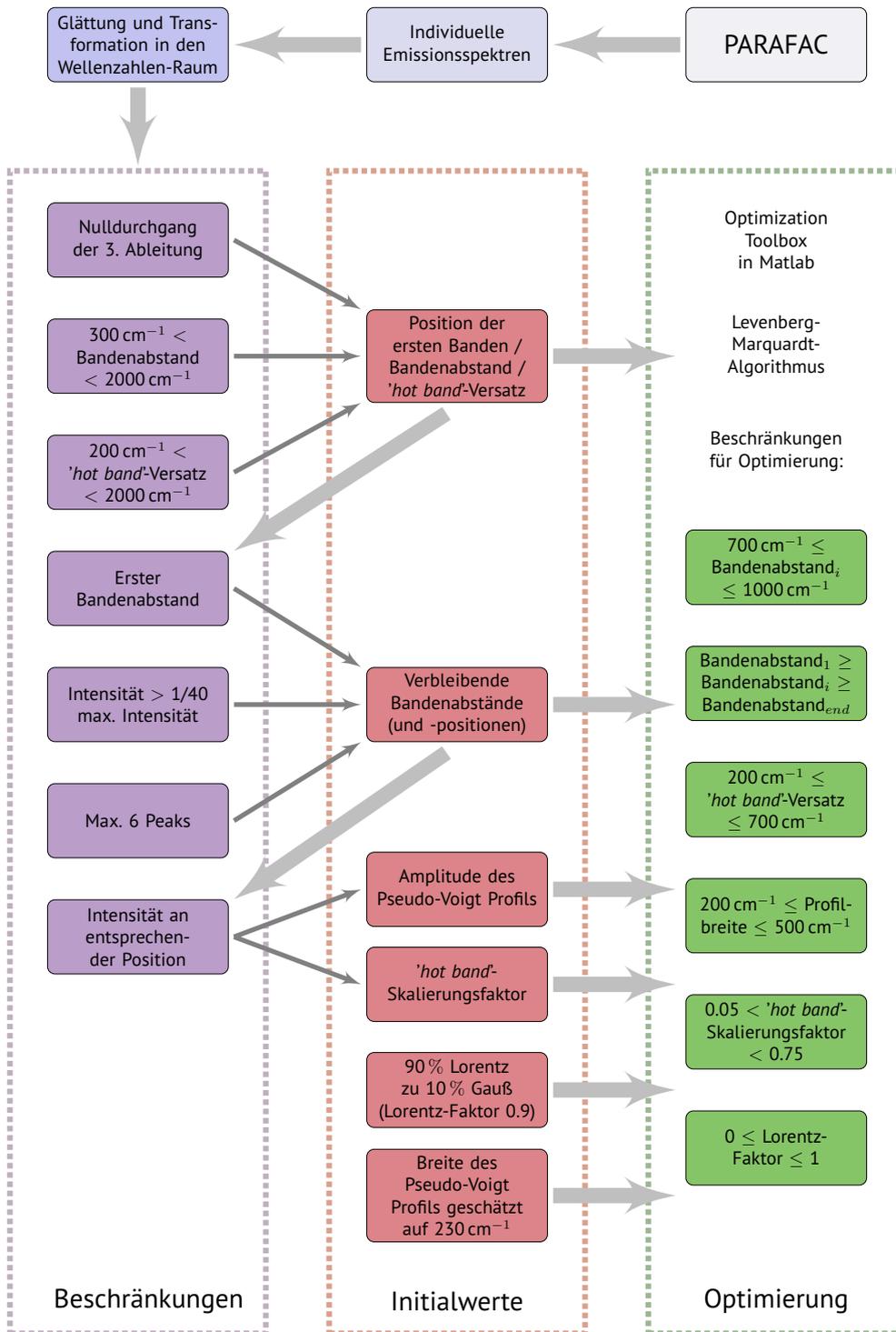


Abbildung 26: Visualisierung des Arbeitsablaufs der Spektrenzerlegung.¹⁹⁹

4.2 Validierung der Methoden am Beispiel der Uranyl(VI)-Hydrolyse

4.2.1 Hydrolyse von 10^{-5} M Uranyl(VI)

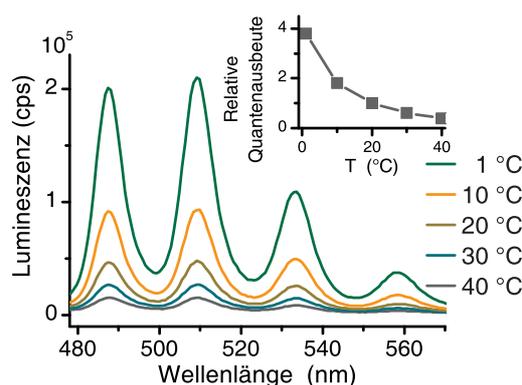


Abbildung 27: Änderung der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur.

Dieser Abschnitt ist in wesentlichen Teilen eine Zusammenfassung einer in *Chemical Science* erschienen Publikation (Referenz 34).

Zur Validierung der methodischen Ansätze wurde zunächst die Uranyl(VI)-Hydrolyse bei einer Urankonzentration von 10^{-5} M untersucht. Dazu wurden drei unterschiedliche experimentelle Ansätze verfolgt. Es wurden zwei TRLFS- und eine CW-Versuchsreihe gemessen. Sowohl die CW- als auch eine TRLFS-Messung wurden bei 1 °C durchgeführt. Dies ist mit der deutlich höheren Quantenausbeute bei verringerten Temperaturen begründet (siehe Abbildung 27). Durch eine Temperaturverringerung von 20 °C auf 1 °C vervierfacht sich die Quantenausbeute.

Da die gewählte Metallkonzentration bereits dicht am Detektionslimit des Fluorometers lag, ist die höhere Quantenausbeute durch Temperaturerniedrigung nötig. Weiterhin musste für die Messungen die Spaltweite des Anregungsmonochromators auf eine Halbwertbreite von 10 nm gestellt werden. Dies macht eine Auswertung der Feinstruktur im sogenannten Fingerprint-Bereich (Abbildung 28, rote Markierung) des Uranyl(VI) unmöglich. Bisherige Untersuchungen zur Anregung, sowohl experimentelle^{208,209} als auch theoretische,^{141,143} fanden vornehmlich in diesem Bereich statt.

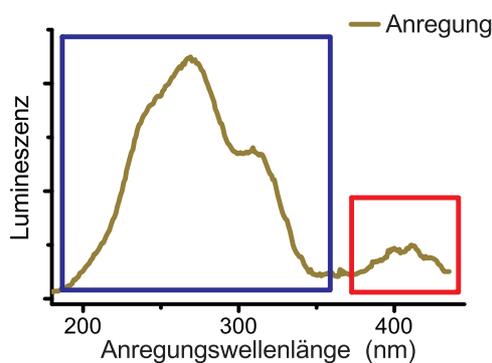


Abbildung 28: Anregungsspektrum des Uranyl(VI)-Aquoion (10^{-4} M U(VI); pH 2,5; 0,1 M NaClO₄; Spaltweite Emission 10 nm; Spaltweite Anregung 1 nm; Schrittweite Anregung 1 nm). Der Fingerprint-Bereich ist rot markiert und weist die im Abschnitt 2.3.3 beschriebene Feinstruktur auf. Unspezifische Anregung erfolgt im blau markierten ferneren UV-Bereich (200–380 nm).

Der blau markierte Sektor in Abbildung 28 kennzeichnet einen weiteren Anregungsbereich von Uranyl(VI)-Komplexen im fernen UV. Die Anregung in diesem Bereich weist keine Feinstruktur auf und wurde bisher als unspezifisch angenommen.¹²² Es konnte gezeigt werden, dass die Wahl der Laserwellenlänge zur Anregung in diesem Bereich einen Einfluss auf die Emissionsspektren hat.^{210,211} Redmond *et al.* vermuten, dass Übertragung von Elektronenladungen der äquatorialen Liganden zum Uran (LMCT) für die Anregung verantwortlich ist.²¹² Und obwohl Moulin *et al.* bereits 1998 Studien zur Uranyl(VI)-Anregung in diesem Bereich ankündigten,²¹³ sind systematische Untersuchungen hierzu jedoch ausgeblieben und werden damit erstmals in dieser Arbeit beschrieben.

Da dieser Bereich auch bei einer guten Auflösung von 1 nm keine Feinstruktur bietet (siehe Abbildung 28), ist er für die CW-Messungen mit einer Auflösung von 5 nm besonders geeignet.

Ein weiterer Vorteil dieser Region ist der Abstand zwischen Anregung und Emission. Obwohl Wasser nur ein schlechter Raman-Streuer ist, ist dessen Raman-Verschiebung mit dem Fluorometer messbar. Die Raman-Verschiebung von Wasser liegt zwischen 3200 und 3600 cm^{-1} .²¹⁴ Eine Anregungswellenlänge von etwa 430 nm erzeugt somit ein Raman-Signal des Wassers bei 500 nm. Die Breite des Raman-Signals korreliert dabei mit den Spaltbreiten der Monochromatoren. Auf Grund der schwachen Lumi-

neszenzsignale des Uranyl(VI) sind diese Raman-Signale in den Spektren deutlich auszumachen. In CW-Daten der Uranyl(VI)-Hydrolyse, generiert durch Anregungs-Emissions-Messungen des Fingerprint-Bereichs, verläuft diese Raman-Verschiebung diagonal und ist deshalb schlecht vom gewünschten Signal isolierbar.

Nach dem Messen aller drei Probenserien wurden diese einzeln mittels PARAFAC ausgewertet. Dazu wurden die internen Beschränkungen der Unimodalität bezüglich der Speziesverteilung entlang des pH-Werts sowie der Nichtnegativität für die Emissionsspektren genutzt. Weiterhin wurden, wie in Abschnitt 3.6 Seite 40 beschrieben, die modellierten individuellen Lumineszenzabfälle der TRLFS-Daten auf einen monoexponentiellen Verlauf eingeschränkt.

Die Qualität und Interpretierbarkeit der Ergebnisse einer Datenzerlegung hängt maßgeblich von der gewählten Anzahl beteiligter Komponenten ab. Eine Annahme von fünf Komponenten zur Erklärung der Daten wurde durch eine Kernkonsistenz¹⁸⁹ von mehr als 60 % gestützt. Des Weiteren lag die erklärte Varianz bei über 99 % und die Ergebnisse der einzelnen Serien sind untereinander konsistent.

Analog zu Abbildung 20 in Abschnitt 3.6 enthält die erste Ausgabe-Matrix die Verteilungen der einzelnen Spezies. Diese Verteilungen der unabhängigen Versuchsreihen sind in Abbildung 29 dargestellt. Jeder einzelne Punkte repräsentiert hier jeweils eine individuelle Messung. Zum Vergleich ist den experimentellen Ergebnissen eine berechnete Speziation gegenübergestellt. Die Speziationsrechnung wurde für 25 °C mit dem Programm EQ3/6²¹⁵ und der aktualisierten NEA-TDB⁴³ durchgeführt.

Für die Bezeichnung der einzelnen Spezies gibt es bis hier, aus spektroskopischer Sicht, keine eindeutige Zuordnung. Daher erfolgte eine vorläufige Benennung der entsprechenden Komplexe auf Grundlage des Vergleichs mit einer berechneten Speziation sowie der Literatur.^{31,32,213,216–222} Spezies, die in den experimentellen Versuchsreihen nicht detektiert werden konnten, sind grau dargestellt. Ein sehr geringer Anteil solcher Spezies in Kombination mit stark unterschiedlichen Quantenausbeuten¹⁶⁴ könnte dafür verantwortlich sein. Des Weiteren fehlt für einige prognostizierte polynukleare Spezies der spektroskopische Nachweis und deren exakte Stöchiometrien sind bis heute unklar. Im NEA-Band von 1992 sind unter anderem Oligomere mit $\text{UO}_2^{2+} : \text{OH}^-$ Stöchiometrien von 4:2, 4:3, 4:6, 19:9 beschrieben,⁴² die in der aktualisierten Version nicht mehr auftauchen.⁴³ Basierend auf der Analyse ihrer kalorimetrischen Daten, postulieren Zanonato *et al.* hingegen hochgradig deprotonierte trimere Spezies 3:10

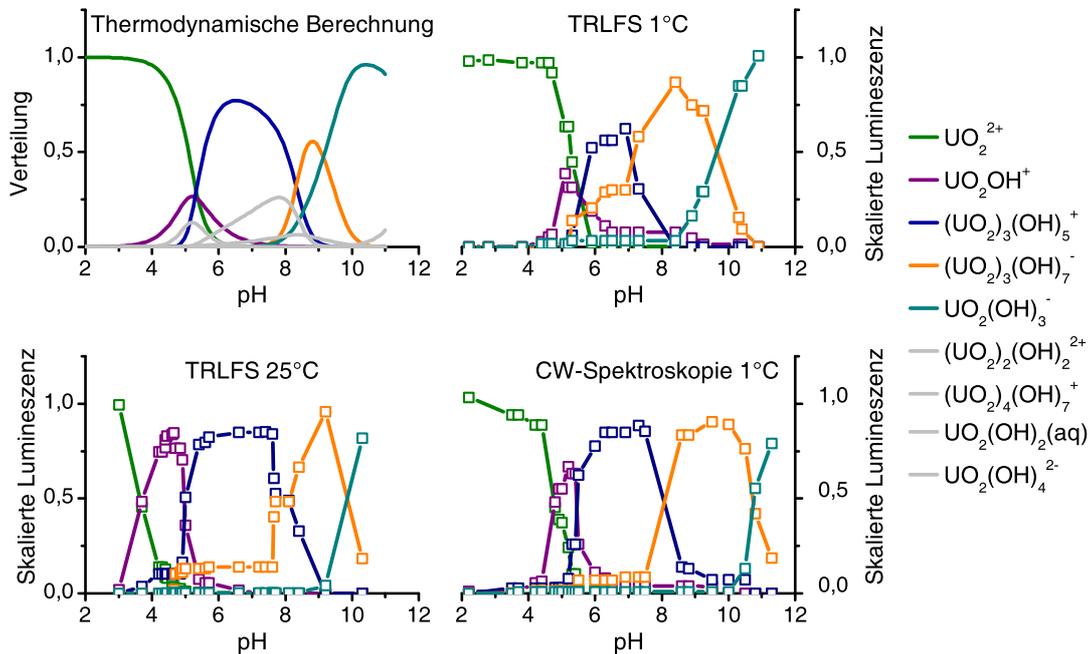


Abbildung 29: Speziesverteilung entlang des pH-Wertes. Die drei unabhängigen experimentellen Serien sind einer berechneten Speziation gegenübergestellt (EQ3/6 mit NEA-TDB, $T=25\text{ °C}$, oben links). Die Bezeichnung der Spezies erfolgte durch Vergleich mit der theoretischen Verteilung. 10^{-5} M U(VI) , 10^{-2} M NaClO_4 , Inertgas-Atmosphäre.

und 3:11.⁸ Dies veranschaulicht, dass die Belastbarkeit von Speziationsrechnungen mit oligomeren Uranyl(VI)-Hydroxospezies stark eingeschränkt ist.

Umso bemerkenswerter ist die große Ähnlichkeit der experimentellen Verteilungen untereinander. Unter Berücksichtigung der angesprochenen Problematik und unter der Voraussetzung einer richtigen Bezeichnung, sind sie außerdem widerspruchsfrei zur Speziationsrechnung.

Wie in Abschnitt 3.6 erörtert, werden mit PARAFAC die Charakteristika jeder Dimension (Emissionswellenlänge, pH-Wert, Zeit / Anregungswellenlänge) simultan bestimmt. Daher kann eine Validierung der Verteilungen durch den Vergleich der zugehörigen Emissionsspektren erfolgen. In Abbildung 30 sind die Emissionsspektren der einzelnen Spezies dargestellt. Eine Zusammenfassung der spektralen Eigenschaften ist Tabelle 7 auf Seite 61 zu entnehmen.

Jedes Teilfenster der Abbildung 30 enthält die Resultate der drei unabhängigen Versuchsreihen zu einer Spezies. Die Bezeichnung der Spektren basiert auf der Korrelation

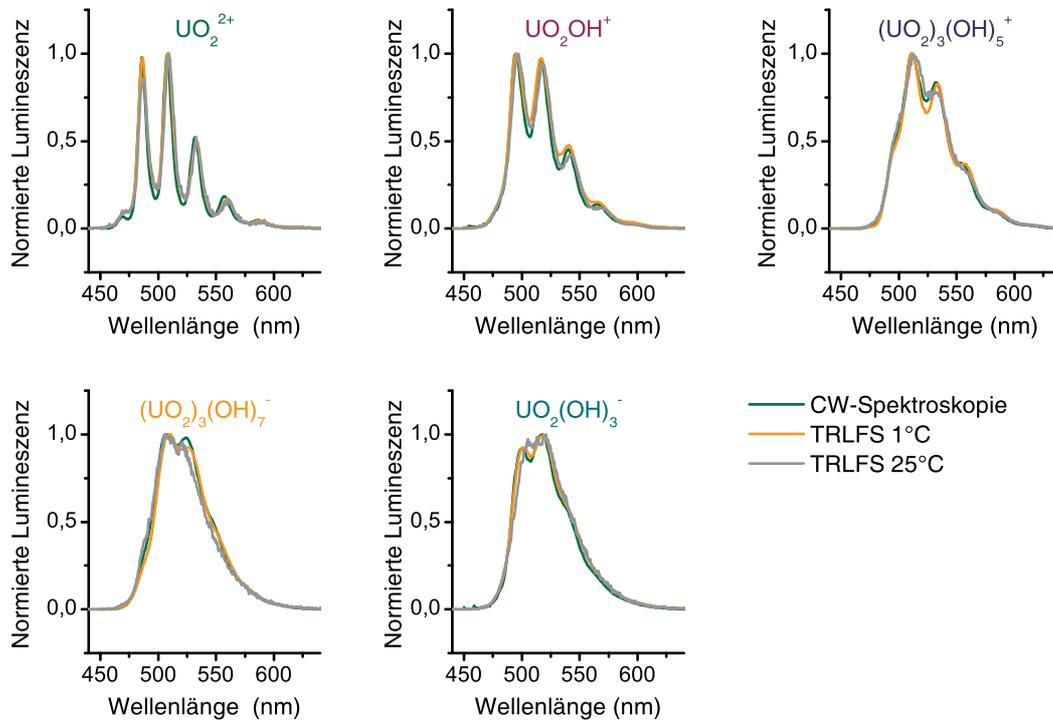


Abbildung 30: Vergleich der extrahierten Emissionsspektren aus den drei unabhängigen Versuchsserien. Der Farbcode der Komplexbezeichnungen entspricht der Zuordnung zu den entsprechenden Verteilungen (siehe Abbildung 29). Die geringen spektralen Unterschiede belegen die Identität der extrahierten Spezies in den drei Serien. 10^{-5} M U(VI), 10^{-2} M NaClO₄, Inertgas-Atmosphäre.

mit den Verteilungen aus Abbildung 29. Die marginalen Unterschiede zwischen den experimentellen Ergebnissen, in Kombination mit den sehr ähnlichen Verteilungen aus Abbildung 29, bestätigen dabei die Identität der extrahierten Einzelspezies aller drei Versuchsserien.

Der dritte Parameter, der mit PARAFAC optimiert wurde, unterscheidet sich in den Experimenten. Für die beiden Datensätze der TRLFS-Messungen entspricht dieser dem Lumineszenzabfall. Für die Auswertung dieser Daten wurde PARAFAC mit der neuen Erweiterung ExpConst (siehe Abschnitt 4.1.1) genutzt. Wie in Abbildung 27 gezeigt, hat die Temperatur einen großen Einfluss auf die Quantenausbeute. Neben der Quantenausbeute ist bekannt, dass auch die Lumineszenzlebensdauer von der Temperatur abhängt.^{162,223–225} Eine Erhöhung der Lumineszenzlebensdauer (τ) bei niedrigeren Temperaturen wird im Allgemeinen mit einer Reduktion des dynamischen Quenchens

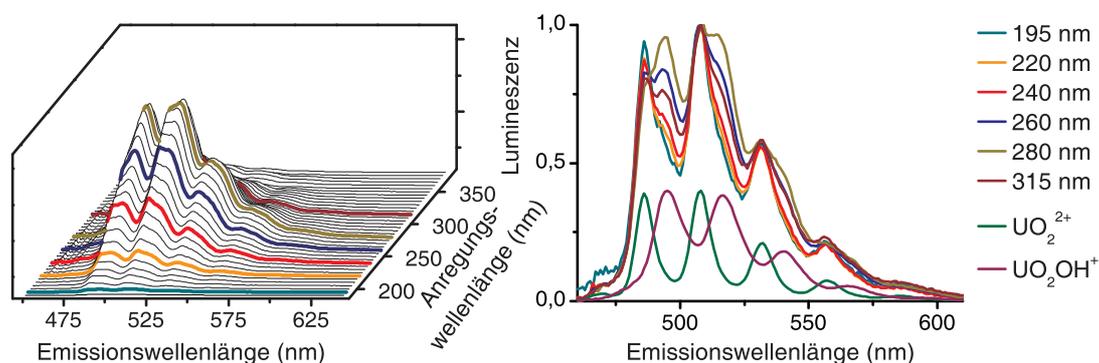


Abbildung 31: Links: Abhängigkeit der Lumineszenz von der Anregungswellenlänge (CW-Spektroskopiedaten bei pH 5). Rechts: Zum Vergleich wurden farblich markierte Spektren des Datensatzes auf ein Maximum von 1 normiert. Diese Spektren stellen eine Superposition der Spektren des Aquoions und der ersten Hydrolysespezies dar.

begründet.³¹ Eine Auflistung der mit PARAFAC (inkl. ExpConst) extrahierten Lumineszenzlebensdauern und ein Vergleich zu Literaturwerten ist in Tabelle 7 auf Seite 61 zu finden.

Im Gegensatz zu den TRLFS-Versuchsreihen basiert die Datenzerlegung der CW-Daten nicht auf dem Lumineszenzabfall, sondern auf Unterschieden in der Anregung. In Abbildung 31 sind die Daten der CW-Spektroskopie bei pH 5 dargestellt. Nach der Verteilung (siehe Abbildung 29) dominieren in dieser Probe zwei Spezies, der Aquokomplex und die 1:1 Hydrolysespezies. Im rechten Teil der Abbildung 31 sind die aufgenommenen Emissionsspektren ausgewählter Wellenlängen normiert dargestellt. Wie eindeutig zu erkennen ist, entspricht das gemessene Signal einer Superposition zweier Einzelspezies. In Abhängigkeit der Anregungswellenlänge variiert das Verhältnis dieser Spezies im Summensignal. Zur Veranschaulichung sind die individuellen Emissionsspektren des 1:0 und 1:1 Komplexes (siehe Abbildung 30) mit dargestellt. Damit ist bewiesen, dass sich die Anregungsspektren dieser beiden Hydrolysespezies im untersuchten UV-Bereich unterscheiden und eine PARAFAC-Modellierung auf Basis von Anregungs-Emissions-Messungen zielführend ist.

Extrahierte Anregungsspektren sind auf Grund der simultanen Analyse in PARAFAC wieder direkt mit den entsprechenden Verteilungen und Emissionsspektren verbunden. Die Ergebnisse dieser PARAFAC-Auswertung sind in Abbildung 32 dargestellt. Ausgehend vom Aquoion, dessen Maximum bei 270 nm liegt, verschiebt sich das Maximum

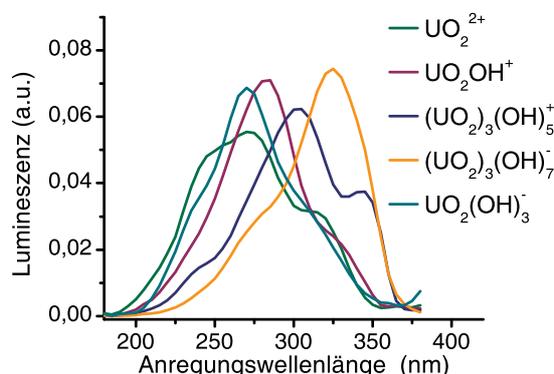


Abbildung 32: Extrahierte Anregungsspektren der 5 detektierten Einzelspezies. Die Maxima der Anregungen verschieben sich von etwa 270 nm (Aquoion) bis 325 nm ($(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$). 10^{-5} M U(VI), 10^{-2} M NaClO_4 , Inertgas-Atmosphäre.

bis zum 3:7 Komplex auf 325 nm. Eine Verschiebung der Maxima von über 50 nm (ca. 0.78 eV) zeigt den enormen Einfluss der äquatorialen Koordinationssphäre auf die Energie angeregter Zustände. Damit ist die Annahme einer unspezifischen Anregung¹²² eindeutig widerlegt.

Weitere Anregungsmaxima sind in Tabelle 7 auf Seite 61 aufgelistet. Die Genauigkeit der Bandenlagen ist dabei auf Grund des Messaufbaus (siehe Abschnitt 3.5.1) auf etwa 5 nm beschränkt.

Wie eingangs beschrieben ist der Fingerprint-Bereich der Anregung (380–440 nm, roter Bereich in Abbildung 28) recht gut untersucht. Die beteiligten MO sind das $3\sigma_u$ mit 2p Charakter der 'yl'-Sauerstoffe und $1\delta_u$ sowie $1\phi_u$ mit 5f Charakter des Urans. Damit ist eine formale Übertragung der Elektronenladung vom Ligand zum Metall (LMCT - 'ligand-to-metal charge-transfer') für die Anregung, inklusive Feinstruktur, verantwortlich.

Der hier untersuchte Bereich ist hingegen bisher nicht charakterisiert. Die höheren Energien der absorbierten Photonen weisen bereits auf energetisch höhere angeregte Zustände hin. Ein erweitertes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse wurde durch quantenchemische Rechnungen angestrebt. TD-DFT ('time-dependent density functional theory') wurde bereits erfolgreich für die Berechnung von Anregungsspektren eingesetzt.²²⁶ In Zusammenarbeit mit Dr. Satoru Tsushima wurden mit Hilfe dieser Methode Absorptionsspektren für den untersuchten UV-Bereich berechnet. Dazu wurden für die jeweiligen Hydrolysespezies bis zu 200 angeregte Zustände berechnet.

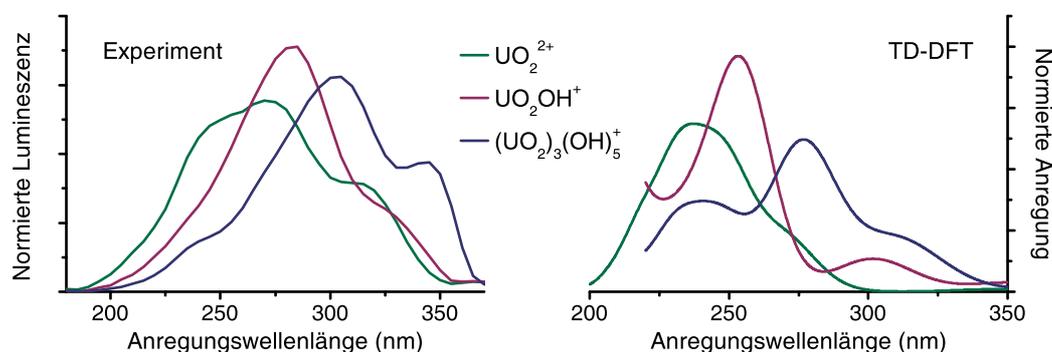


Abbildung 33: Vergleich der durch PARAFAC aus CW-spektroskopischen Daten extrahierten Anregungsspektren (links) mit berechneten (TD-DFT, Gaussian 09, B3LYP, small core Pseudopotential, Glättung 0,2 eV, rechts).

Für diese TD-DFT Rechnungen wurde das Programm Gaussian 09 (B3LYP, small core Pseudopotential) auf der PC-Farm Atlas am Zentrum für Informationsdienste und Hochleistungsrechnen (ZIH) der Technischen Universität Dresden genutzt. Details zu den quantenchemischen Rechnungen sind Referenz 34 zu entnehmen.

Mit der Annahme, dass in dem untersuchten UV-Bereich Absorption und Lumineszenzanregung äquivalent sind, war es möglich Anregungsspektren zu berechnen. Für die negativ geladenen Komplexe stellte sich heraus, dass entsprechende Spektren stark von dem Vorhandensein und der Orientierung weiterer Hydrathüllen abhängen. Deshalb werden im Folgenden nur positiv geladene Komplexe (1:0, 1:1, 2:2 und 3:5) in die Analyse einbezogen.

Ein Vergleich der experimentellen und berechneten Spektren der entsprechenden Hydrolysespezies ist in Abbildung 33 zu sehen. Aus der Literatur sind einige Beispiele für TD-DFT-Berechnungen der Photoanregung bekannt.^{146,227–229} Allgemein lässt sich daraus ableiten, dass die absoluten Energien durch TD-DFT eher schlecht bestimmt werden, was sich in dem Versatz der berechneten Spektren im Vergleich zum Experiment widerspiegelt. Die relativen Positionen der Maxima sowie die weiteren Charakteristika (Schultern) werden jedoch sehr gut durch die TD-DFT-Rechnungen reproduziert.

Durch Vergleich der spektralen Form und Verschiebungen wurde der Nachweis für die korrekte Benennung der drei positiven Hydrolysespezies erbracht. Damit ermöglicht die Kombination aus quantenmechanischen Methoden und lumineszenzspektroskopischen Techniken eine eindeutige Signal-Struktur-Korrelation.

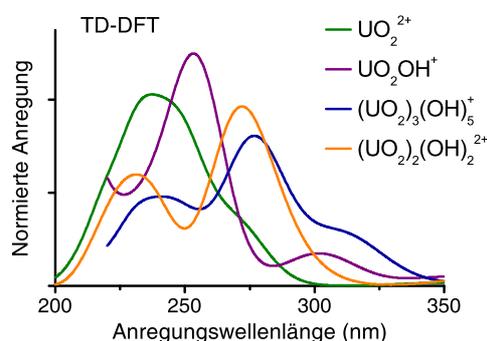


Abbildung 34: Mittels TD-DFT berechnete Anregungsspektren der Spezies Aquoion, 1:1, 2:2, 3:5. (Gaussian 09, B3LYP, small core Pseudopotential)

In Abbildung 29 erfolgte die Bezeichnung der extrahierten Spezies zunächst durch Vergleich mit einer berechneten Speziation. Zu diesem Zeitpunkt konnte nicht eindeutig entschieden werden, ob es sich bei der ersten detektierten Hydrolysespezies um den 1:1 oder 2:2 Komplex $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ handelt. Auf Basis der TD-DFT Rechnungen konnte diese Frage beantwortet werden. Durch Vergleich der Anregungsspektren in Abbildung 34 kann die polynukleare Spezies (2:2) ausgeschlossen werden.

Ausgehend von einer zuvor optimierten Struktur der Komplexe wurden 100 (für Aquoion und 1:1 Komplex) beziehungsweise 200 (für 2:2 und 3:5 Komplex) angeregte Singulett-Zustände berechnet. Die in den Anregungsspektren dominierenden Übergänge wurden anschließend näher analysiert. Die Anregungsspektren der einzelnen Komplexe sind gekennzeichnet von elektronischen Übergängen aus Molekülorbitalen, die vornehmlich den Charakter der Sauerstofforbitale der äquatorialen Liganden besitzen. Im Fall des Aquoions ist dies ausschließlich Wasser, für den 1:1 Komplex ist es Wasser und OH^- und für den 3:5 Komplex Wasser, OH^- und der zentrale Sauerstoff ($\mu_3\text{-O}$). Damit kann die Anregung der Hydrolysespezies im fernen UV als LMCT interpretiert werden. Im Gegensatz zur Anregung im Fingerprint-Bereich, der durch LMCT unter Beteiligung der 'yl'-Sauerstoffe stattfindet, sind an der Anregung durch LMCT im fernen UV (< 370 nm) die äquatorialen Liganden beteiligt. Dieser LMCT ist schematisch in Abbildung 35 dargestellt. Die durchgeführten quantenchemischen Berechnungen konnten somit bestätigen, dass die Anregung im fernen UV extrem sensitiv für die Koordinationssphäre des Uranyl(VI) ist.

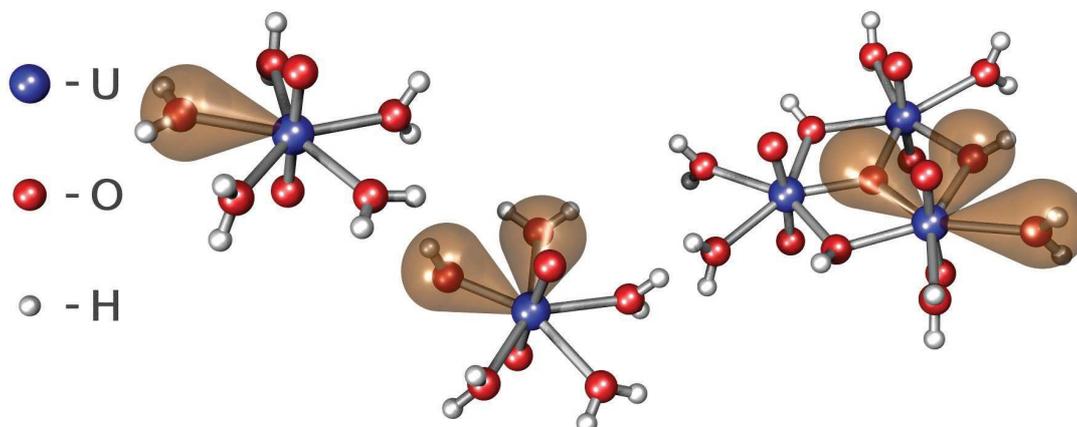


Abbildung 35: Schematische Darstellung des LMCT von Liganden der äquatorialen Koordinationsebene. Dieser LMCT ist verantwortlich für die Anregung von Uranyl(VI)-Komplexen im fernen UV-Bereich (200–380 nm).

Mit diesen experimentellen Versuchsreihen ist erstmals eine umfassende und konsistente lumineszenzspektroskopische Charakterisierung der Uranyl(VI)-Hydrolyse bei einer Konzentration von 10^{-5} M erfolgt. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass PARAFAC eine geeignete Methode zur Analyse von Uranyl(VI)-Lumineszenzdaten ist. Der Ansatz für die Erweiterung der 'N-way Toolbox' durch den Algorithmus ExpConst wurde erfolgreich validiert. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass die Anregung im fernen UV (<370 nm) extrem sensitiv für die Koordinationssphäre des Uranyl(VI) ist. Durch Kombination mit quantenmechanischen Berechnungen erfolgte außerdem eine eindeutige Signal-Struktur-Korrelation. Der identifizierte LMCT von äquatorialen Liganden zum Uran macht die Unterscheidung einzelner Komplexe durch PARAFAC auf Basis von Daten aus Anregungs-Emissions-Messungen ('*site sensitive excitation*') sehr effizient.

Tabelle 7: Lumineszenzspektroskopische Charakterisierung der Uranyl(VI)-Hydrolysespezies 1:0, 1:1, 3:5, 3:7 und 1:3 im Vergleich mit Literaturwerten. Hauptbanden sind fett markiert.

Spezies	Bandenposition (nm)						τ (μ s) 25 °C	τ (μ s) 1 °C	Anregungs- maximum (nm)	Referenz	
UO ₂ ²⁺	472	486	508	532	559	588			270	CW-Spektroskopie	
	472	486	509	533	560	590		4,5		TRLFS 1 °C	
	471	486	508	532	559	589	0,8			TRLFS 25 °C	
	470	488	509	533	559	588	2			213	
							2,2			31	
	470	488	510	533			2,3			217	
	470	488	510	534	560	588	7,9			32	
		489	510	535	560		1,7			218	
		488	509	534	560		0,9			219	
	478	488	510	533			1,55			220	
	473	488	510	534	560	587	1,9			221	
UO ₂ OH ⁺	481	495	517	541	567	596			285	CW-Spektroskopie	
	480	495	517	541	567	595		42,8		TRLFS 1 °C	
	480	496	517	541	567	595	7,9			TRLFS 25 °C	
	480	497	519	544	570	598	80			119	
							39,3			31	
							33,8			216	
		496	518	542	566		32,8			218	
		494	515	538	564		10,5			220	
						8,3			222		
(UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺		496	511	533	556	582			300	CW-Spektroskopie	
		496	511	533	557	584		183		TRLFS 1 °C	
		495	511	533	558	585	21,6			TRLFS 25 °C	
	479	496	514	535	556	584	613	23			213
							25,3			31	
	479	498	514	533			33,3			217	
	479	496	515	536	556	584	613	6,6			218
479	500	516	533	554	584	613	7,0			220	
(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	489	505	525	548	572				325	CW-Spektroskopie	
	488	507	528	551	575	603		17,5		TRLFS 1 °C	
	488	504	525	548	574	601	7,6			TRLFS 25 °C	
	487	508	528	549	577	606	230			213	
	487	503	523	547	574	606	10			218	
UO ₂ (OH) ₃ ⁻		498	518	539	562	587			270	CW-Spektroskopie	
	482	499	519	540	563			4,2		TRLFS 1 °C	
	482	501	522	544	569		1,4			TRLFS 25 °C	
	482	499	519	543	567	594	0,8			213	
	482	506	524	555	568	594	0,4			218	

4.2.2 Hydrolyse von 10^{-8} M Uranyl(VI)

Dieser Abschnitt enthält Teile eines in *Analytical Chemistry* veröffentlichten Artikels (Referenz 199).

Aus den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts ergaben sich zwei offene Fragen. Die mit PARAFAC extrahierten Speziesverteilungen (Abbildung 29, Seite 54) stellen zwar die mathematisch besten Lösungen dar und sind untereinander konsistent. Jedoch entsprechen sie in ihrer Form nicht einer Speziation. Um dies zu optimieren, wurde für diesen zweiten Ansatz, die in Abschnitt 4.1.2 beschriebene, neu implementierte Erweiterung SpecConst mit PARAFAC verwendet.

Die zweite offene Frage betrifft die Signal-Struktur-Beziehung. Im ersten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass eine solche Information aus den Anregungsspektren durch Kombination mit quantenmechanischen Methoden zu generieren ist. Da die Emissionsspektren der Hydrolysespezies starke Unterschiede aufweisen, ist offensichtlich, dass auch in diesen Spektren strukturelle Informationen enthalten sein müssen. Zur Extraktion dieser Informationen wurde der neu entwickelte Algorithmus zum automatischen Fitten der Spektren genutzt (siehe Abschnitt 4.1.3).

In dieser zweiten experimentellen Versuchsserie wurde die Uranyl(VI)-Hydrolyse bei einer Konzentration von 10^{-8} M ($\approx 2,4$ ppb) untersucht. Diese Konzentration wurde aus zwei Gründen gewählt. Zum einen wird durch Speziationsmodellierung eine Abwesenheit polynuklearer Spezies vorausgesagt. Damit können die Stöchiometrien aller beteiligter Hydrolysespezies als gegeben angenommen werden, was zu diesem Zeitpunkt eine Bedingung für die Anwendung von SpecConst ist. Der zweite Grund liegt in der Natur der Hydrolyse. Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen bedingen das bestehende chemische Gleichgewicht. Durch solch schnelle Reaktionen ist eine Trennung einzelner Spezies nicht möglich, was den Einsatz sensitiver massenspektrometrischer Techniken ausschließt. Damit ist Lumineszenzspektroskopie derzeit die einzige Methode zur Untersuchung einer Hydrolyse im Spurenbereich.

Der zu untersuchende Konzentrationsbereich liegt weit unter dem Detektionslimit der CW-Spektroskopie und dicht an dem der TRLFS. Um die Signalstärke zu verbessern wurde auch diese Serie bei $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen.

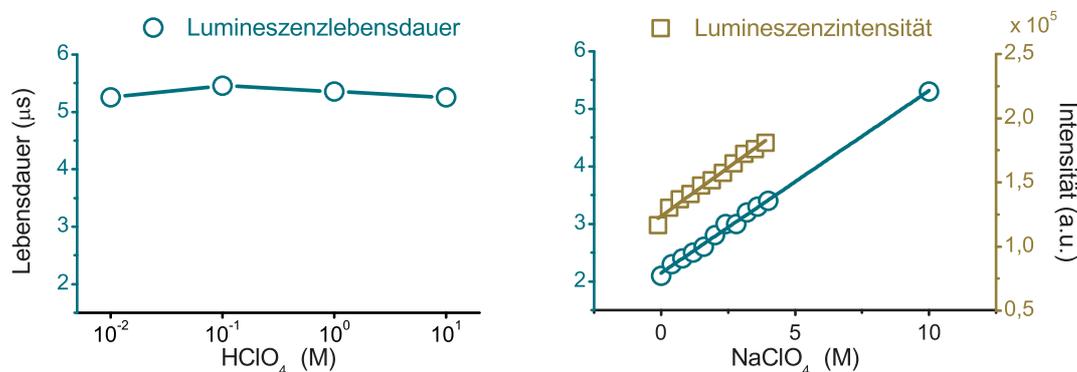


Abbildung 36: Abhängigkeit der Intensität und der Lumineszenzlebensdauer von Ionenstärke und pH-Wert. Links: 10^{-4} M U(VI), 20°C , $I=10$ M. Konstante Ionenstärke durch gleichzeitige Variation der HClO_4 Konzentration (10 M bis 0,01 M) und der NaClO_4 Konzentration (0 M bis 9,99 M). Es kann keine Abhängigkeit der Lebensdauer vom pH-Wert festgestellt werden. Rechts: 10^{-4} M U(VI), 20°C , pH 2. Einfluss der Ionenstärke auf die Lebensdauer und die Quantenausbeute. Für beide Parameter ist ein linearer Zusammenhang zur Ionenstärke zu erkennen.

Der Einfluss der Ionenstärke auf die Lumineszenzlebensdauer und die Quantenausbeute wird in der Literatur nicht eindeutig beantwortet. Einige Gruppen postulieren eine Abhängigkeit der Lebensdauer vom pH-Wert.^{230,231} Moriyasu *et al.* stellten fest, dass die Konzentration des Hintergrundelektrolyten keinen Einfluss auf die Lebensdauer hat,²³⁰ wogegen Billard *et al.* sogar eine Abnahme der Lebensdauer mit steigender Konzentration beobachteten.²³¹ Ein entgegengesetzter, verlängernder Einfluss der Ionenstärke auf die Lumineszenzlebensdauer des Uranyl(VI)-Aquoions ist den Arbeiten von Bernhard *et al.* und Bouby *et al.* zu entnehmen.^{220,232} Auf Grund komplexer Proben und anderweitiger Ausrichtung ihrer Studien ziehen beide Gruppen jedoch nicht diese Rückschlüsse.

Die Ergebnisse einer systematisch durchgeführten Untersuchung sind in Abbildung 36 dargestellt. Im Gegensatz zu den Annahmen in der Literatur^{230,231} konnte keine Abhängigkeit der Lumineszenzlebensdauer vom pH-Wert festgestellt werden. Dagegen ist eine Korrelation zwischen Ionenstärke und Lumineszenzlebensdauer sowie zwischen Ionenstärke und Quantenausbeute des Uranyl(VI)-Aquoions klar erkennbar. Somit wurde validiert, dass neben der Temperatur auch die Ionenstärke einen positiven Effekt auf die Signalstärke hat. Für die neue Messreihe wurde deshalb 1 M NaClO_4 als Hintergrundelektrolyt verwendet.

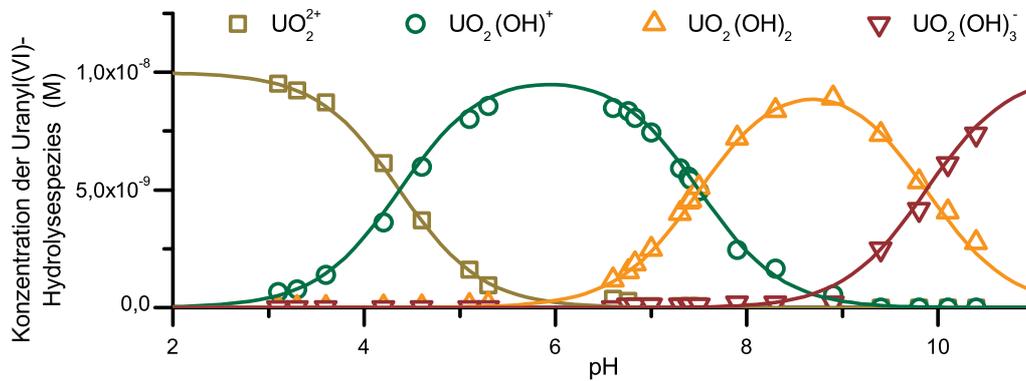
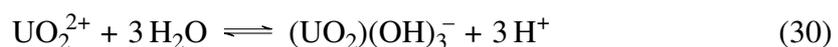
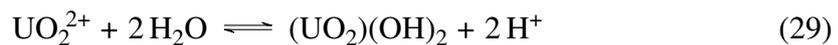
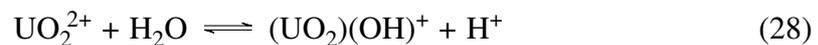


Abbildung 37: Experimentelle Speziesverteilung nach PARAFAC-Analyse (Symbole) verglichen mit einer berechneten Speziation unter Nutzung der extrahierten Stabilitätskonstanten. 10^{-8} M U(VI), 1 M NaClO₄, 1 °C.

Analog zum vorherigen Abschnitt 4.2.1 wurde eine pH-Serie gemessen, die anschließend mit PARAFAC unter Nutzung der eigenen Erweiterungen ExpConst und SpecConst analysiert wurde. In Abbildung 37 sind die letzten Ergebnisse der PARAFAC-Auswertung dargestellt. Die Symbole repräsentieren dabei jene Resultate der letzten Iteration der PARAFAC-Analyse, bevor eine Speziationsoptimierung stattgefunden hat. Die mit den ermittelten Komplexstabilitätskonstanten optimierte Verteilung ist vergleichend dargestellt (durchgezogene Linien). Die marginale Abweichung, eine erklärte Varianz von mehr als 98 % sowie die kleinen und unsystematischen Fehler (siehe Abbildung 38) sind bereits Indizien für ein gutes Modell.

Wie der Beschreibung des Algorithmus SpecConst (Abschnitt 4.1.2) zu entnehmen ist, wurden während jeder Iteration innerhalb der PARAFAC-Analyse die Komplexstabilitätskonstanten der Hydrolysespezies derart optimiert, dass eine bestmögliche Nachbildung der Daten erreicht wird. Der Bestimmung dieser Stabilitätskonstanten liegen die chemischen Reaktionsgleichungen 28–30 zugrunde.



Die extrahierten Konstanten lauten: $\log(\beta_{1\text{M},1^\circ\text{C}})_{1:1} = -4,6$ für den 1:1 Komplex, $\log(\beta_{1\text{M},1^\circ\text{C}})_{1:2} = -12,2$ für den 1:2 Komplex sowie $\log(\beta_{1\text{M},1^\circ\text{C}})_{1:3} = -22,3$ für den

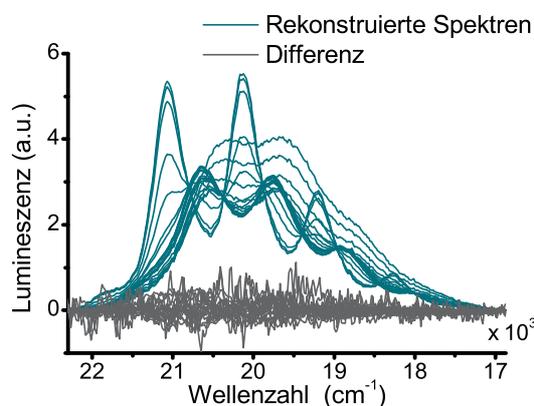


Abbildung 38: Rekonstruierte Daten nach der PARAFAC-Analyse. Dargestellt sind die ersten Spektren der rekonstruierten zeitaufgelösten Daten (blau) und die entsprechende Differenz zu den Rohdaten (nicht erklärtes Rauschen - grau).

Tabelle 8: Komplexstabilitätskonstanten der entsprechenden Reaktionen aus der PARAFAC-Analyse ($\log \beta_{1M,1}^{\circ C}$). Weiterhin angegeben sind die auf Standardbedingungen extrapolierten $\log(\beta^0)$ Werte (Abschnitt 3.7 Seite 38) im Vergleich mit denen der NEA-TDB. *keine Fehlerangabe für $\Delta_r H_{1,2}^0$ in Ref. 31.

Reaktion	$\log(\beta_{1M,1}^{\circ C})$	$\log(\beta^0)$	$\log(\beta^0)$	
			NEA-TDB 2003 ⁴³	NEA-TDB 1992 ⁴²
Reaktion 28	$-4,6 \pm 0,3$	$-3,9 \pm 0,5$	$-5,25 \pm 0,24$	$-5,2 \pm 0,3$
Reaktion 29	$-12,2 \pm 0,5$	$-10,9 \pm 0,5^*$	$-12,15 \pm 0,07$	$\leq -10,3$
Reaktion 30	$-22,3 \pm 0,6$	$-20,7 \pm 0,7$	$-20,25 \pm 0,42$	$-19,2 \pm 0,4$

1:3 Komplex. Zur Validierung der Ergebnisse wurde die PARAFAC-Analyse mehrfach (15 Durchläufe) mit zufälligen Startwerten wiederholt. Die leicht unterschiedlichen Ergebnisse sind in die angegebenen Standardabweichung eingeflossen. Entsprechende Werte sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Zur direkten Vergleichbarkeit mit Literaturwerten mussten die extrahierten Komplexbildungskonstanten ($T=1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=1\text{ M}$), so wie in Abschnitt 3.7 erläutert, auf Standardbedingungen ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0\text{ M}$) extrapoliert werden. Diese extrapolierten Werte sind in

Tabelle 8 gelistet. Zum Vergleich sind zusätzlich die von der NEA-TDB empfohlenen Werte aufgeführt. Dabei ist eine unerwartet große Abweichung von mehr als einer Zehnerpotenz bei den Werten für die ersten beiden Hydrolysespezies festzustellen.

Um artefaktbehaftete Ergebnisse auszuschließen, wurden die Daten aus Abschnitt 4.2.1 erneut unter Nutzung der Erweiterung SpecConst ausgewertet. Bei der genutzten Urankonzentration von 10^{-5} M treten polynukleare Spezies auf, deren Anzahl und Stöchiometrie bis heute diskutiert wird.^{8,233,234} Da für die Nutzung der Erweiterung die Stöchiometrien der enthaltenen Spezies bekannt sein müssen, wurde bei der Neuanalyse der Daten nur die ersten Hydrolysestufen berücksichtigt (pH-Bereich < 6.5). Hier wurde durch TD-DFT-Rechnungen eindeutig gezeigt, dass es sich um den 1:1 sowie den 3:5 Komplex handelt. Die Ergebnisse der Neuanalyse sind in Abbildung 39 zu sehen.

Für die so extrahierten Komplexbildungskonstanten ergaben sich nach einer Extrapolation auf Standardbedingungen folgende Mittelwerte: $\log(\beta^0)_{1:1} = -4,2 \pm 0,3$ und $\log(\beta^0)_{3:5} = -13,5 \pm 0,3$. Außerdem konnte ein einzelner Wert $\log(\beta^0)_{2:2} = -4,7$ ermittelt werden. Die nicht extrapolierten Originalwerte sind in Abbildung 39 zu finden. Auch wenn diese Experimente nicht in erster Linie zur Extraktion thermodynamischer Daten durchgeführt wurden, so liegen alle extrahierten Werte innerhalb einer Standardabweichung und deutlich unter den Komplexbildungskonstanten der NEA-TDB.

Um die Unterschiede zu visualisieren, wurden Speziationsrechnungen mit den in dieser Arbeit vorgeschlagenen Werten und denen der NAE-TDB durchgeführt (Aktualisierung von 2003⁴³). Der Vergleich beider Speziationen ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Auswirkungen der hier vorgeschlagenen Komplexstabilitätskonstanten auf die Speziation ist deutlich zu erkennen. Nach den vorliegenden Daten ist die Uranyl(VI)-Hydrolyse zu deutlich niedrigeren pH-Werten verschoben. Zu beachten ist, dass die Lumineszenz ein Phänomen des angeregten Zustandes ist. Deshalb wird mit der Lumineszenzspektroskopie die Verteilung unterschiedlicher Spezies in diesem Zustand untersucht. Es ist möglich, dass sich die Komplexbildungskonstanten der Hydrolysespezies im Grundzustand von denen im angeregtem Zustand unterscheiden. Da Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen sehr schnell im Vergleich zur Lumineszenzlebensdauer sind, kann sich ein solches, abweichendes chemisches Gleichgewicht im angeregten Zustand einstellen. Dies bietet eine mögliche Erklärung für die deutlichen Abweichungen zwischen den hier extrahierten Werten und denen der NEA-TDB.

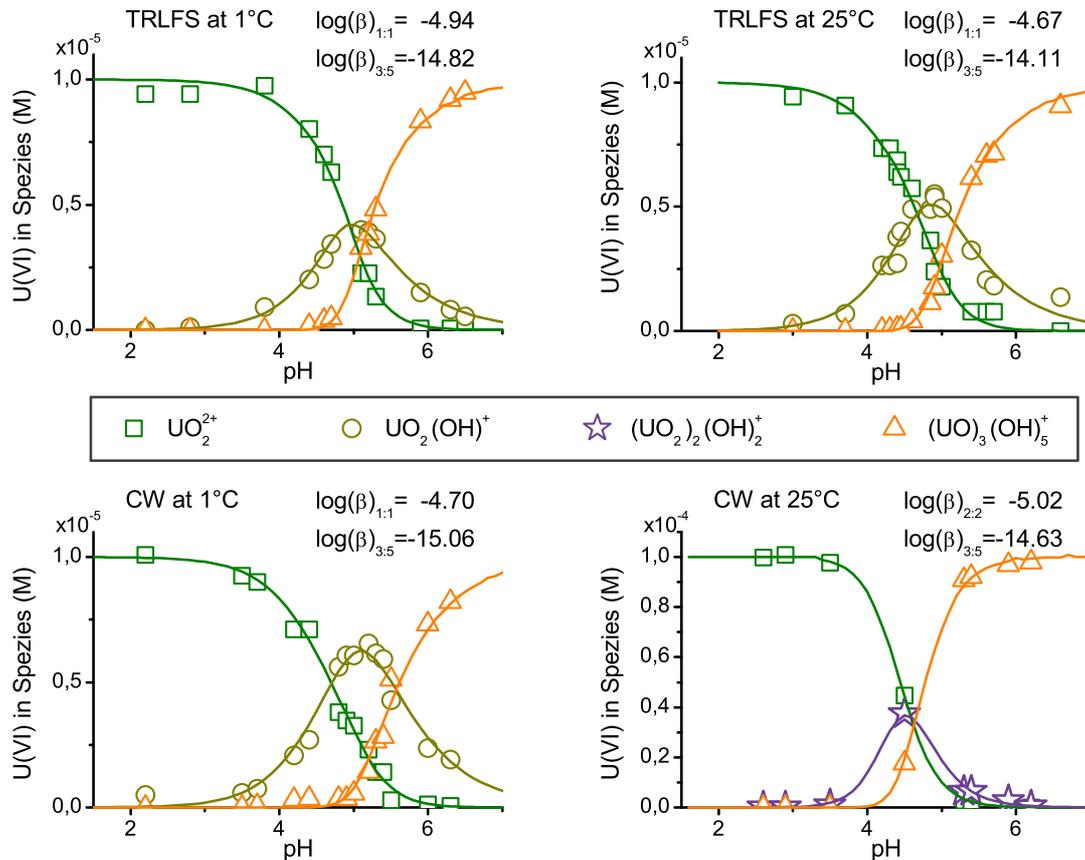


Abbildung 39: Daten aus Abschnitt 4.2.1 (10^{-5} M U(VI), 10^{-2} M NaClO_4) erneut analysiert mit der PARAFAC-Erweiterung. Unten rechts: Zusätzliche Serie (10^{-4} M U(VI), 10^{-1} M NaClO_4). Analog zur NEA-TDB wurde eine Dominanz des 2:2 Komplexes über den 1:1 Komplex für dieses System angenommen. Die angegebenen Werte für die Komplexstabilitätskonstanten sind hier nicht extrapoliert.

Mit den einzelnen Spezies der Verteilung (Abbildung 37 Seite 64) sind entsprechende Lumineszenzlebensdauern (τ) verknüpft. Folgende Werte wurden, für die durch den Index gekennzeichneten Komplexe, ermittelt:

$$\tau_{1:0} = 10,2 \pm 0,2 \mu\text{s}$$

$$\tau_{1:1} = 44,9 \pm 2,4 \mu\text{s}$$

$$\tau_{1:2} = 78,9 \pm 6,8 \mu\text{s}$$

$$\tau_{1:3} = 3,4 \pm 0,2 \mu\text{s}$$

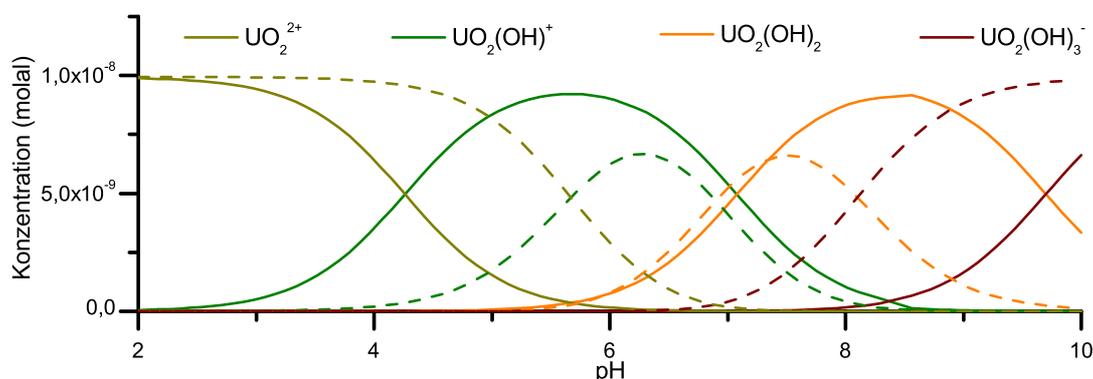


Abbildung 40: Vergleich der gerechneten Speziationen mit den NEA-TDB Werten (gestrichelte Linien, GWB⁶⁴) und den in dieser Arbeit extrahierten Werten (durchgezogene Linien). 10^{-8} M U(VI), 10^{-1} M NaClO₄.

Im vorigen Abschnitt ist bereits deutlich geworden, dass die Lumineszenzlebensdauern eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen (Tabelle 7 auf Seite 61). Weiterhin wurde in Abbildung 36 ein Zusammenhang mit der Ionenstärke gezeigt. Eine Strukturbeziehung zur Lebensdauer sowie ein direkter Vergleich mit der Literatur ist deshalb nicht möglich. Die Auswertung des Versuches mit 10^{-5} M U(VI) ergab zunächst einen Anstieg der Lebensdauer des 1:1 Komplexes im Vergleich zu der des Aquoions. Der 1:3 Komplex hatte dann wieder eine deutlich kürzere Lumineszenzlebensdauer. Der gleiche Trend konnte in dieser zweiten Versuchsreihe bestätigt werden, was als weiteres Indiz für ein gutes Modell interpretiert werden kann. Eine Verbesserung der eindeutigen Signal-Struktur-Beziehung auf Basis der Lumineszenzlebensdauer sollte zukünftig durch theoretische Methoden erzielt werden.

Zur weiteren Validierung des Ansatzes wurden die Emissionsspektren der einzelnen Spezies analysiert. Dazu wurden die mittels PARAFAC extrahierten Spektren mit dem in Abschnitt 4.1.3 erläuterten eigenen Algorithmus untersucht. Die individuellen Spektren wurden mit Pseudo-Voigt-Profilen approximiert. Dabei wurde berücksichtigt, dass bei moderaten Temperaturen auch Übergänge von vibronisch angeregten Zuständen möglich sind (*hot band*; siehe Abbildung 24). Das Ergebnis der Zerlegung der Spektren in separate Übergänge ist in Abbildung 41 zu sehen. Die geringe Abweichung zwischen den PARAFAC-Spektren und der Summe der Übergänge deutet auf einen gültigen Ansatz hin.

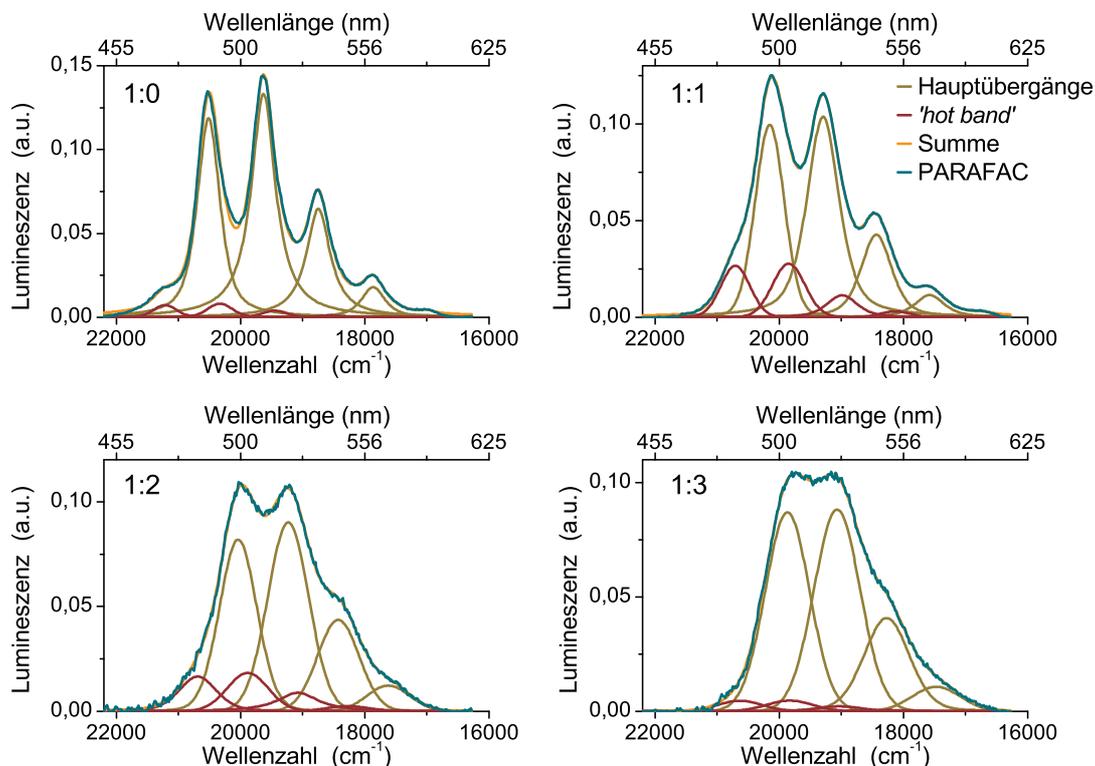


Abbildung 41: Emissionsspektren der mononuklearen Hydrolysespezies. 10^{-8} M U(VI), 1 M NaClO₄, 1 °C, Inertgas-Atmosphäre.

Nach der Zerlegung wurde zunächst die Position des ersten Hauptübergangs ermittelt. Mit steigender Anzahl an komplexierenden Hydroxidionen verschiebt sich die Position zu geringeren Energien (Abbildung 42). Der Energieunterschied zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand wird somit kleiner.¹⁵³

Neben der Energie des ersten Übergangs wurde die Energiedifferenz zwischen dem ersten und zweiten Hauptübergang näher betrachtet. Wie in Abschnitt 4.1.3 erörtert entspricht diese Differenz der Raman-Verschiebung. Um dies zu überprüfen sind die hier extrahierten Werte in Abbildung 42 mit Raman-Verschiebungen aus der Literatur verglichen. Die postulierte Verringerung der Raman-Verschiebung mit zunehmender Hydrolyse^{235,236} ist sehr gut reproduziert und wird als Schwächung der 'yl'-Bindung interpretiert.²³⁷

Damit konnte experimentell bestätigt werden, dass die Charakteristika der Emissionsspektren bei moderaten Temperaturen durch die symmetrische Streckschwingung der

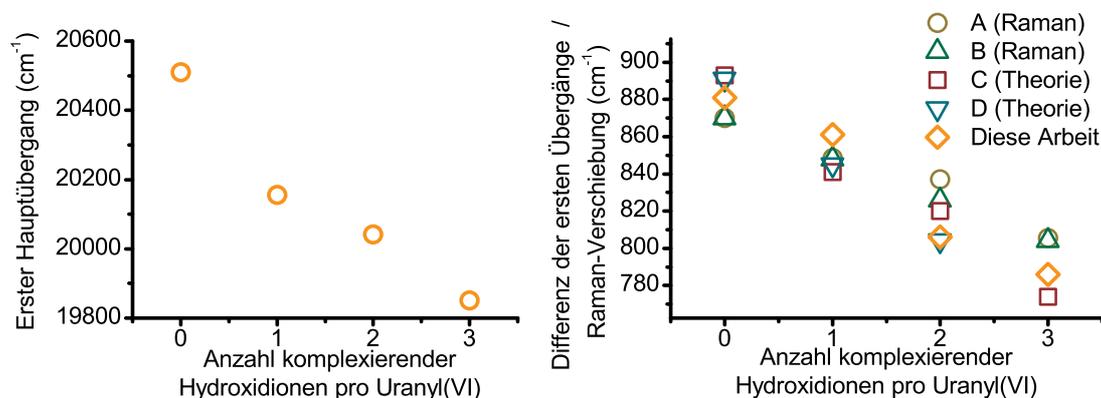


Abbildung 42: Links: Position des ersten Hauptübergangs in Abhängigkeit der Anzahl koordinierender Hydroxidionen. Rechts: Abstand der ersten beiden Hauptübergänge in Abhängigkeit der Anzahl koordinierender Hydroxidionen und Vergleich mit Raman-Verschiebungen aus experimentellen und theoretischen Arbeiten. A - Ref. 238, B - Ref. 235, C - Ref. 239, D - Ref. 240

Tabelle 9: Lumineszenzspektroskopische Charakteristika der mononuklearen Uranyl(VI)-Hydrolysespezies.

Spezies	Hauptbanden	Hauptbanden	Differenz
	(nm)	(cm^{-1})	
1:0	488-509-533-560-589	20510-19629-18748-17867-16986	881
1:1	496-518-542-569-598	20155-19295-18434-17575-16716	861
1:2	499-520-543-567	20042-19236-18430-17624	806
1:3	503-525-547-572	19851-19065-18279-17494	786

'yl'-Einheit hervorgerufen werden. Außerdem ist eine einfache Methode zur Zerlegung von Uranyl(VI)-Emissionsspektren etabliert worden.

Beim Betrachten der Spektren in Abbildung 41 fällt auf, dass mit zunehmender Hydrolyse die Feinstruktur der Spektren verloren geht. Dies ist teilweise mit geringeren Differenzen der Übergänge zu begründen (siehe Abbildung 42), was zu einer Fusion der Banden führt. Weiterhin ist Abbildung 41 zu entnehmen, dass sowohl die Halbwertsbreite als auch der Anteil der Gaußfunktion im Pseudo-Voigt-Profil zunimmt. Neben dem Einfluss der Art der Liganden auf die Bandenpositionen, müssen hierfür weitere Faktoren verantwortlich sein.

Sowohl die relative Position der Liganden, in diesem Fall Wasser und Hydroxidionen, als auch deren durch Rotation definierte Orientierung haben einen gewissen Einfluss auf die γ_l -Bindungsstärke. Mit zunehmender Hydrolyse steigt dadurch, insbesondere bei moderaten Temperaturen, die Anzahl leicht unterschiedlicher möglicher Strukturen für ein und dieselbe chemische Spezies. Es konnte in DFT-Studien gezeigt werden, dass ortho- und meta-Isomere des $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ energetisch sehr ähnlich liegen.²⁴¹ Dieser Effekt führt dazu, dass ein Emissionsspektrum flüssiger aquatischer Proben ein Summenspektrum all dieser Strukturen wiedergibt. Mittels Tieftemperaturmessungen ($T < 15$ K) konnten Tits *et al.* dieses Phänomen²⁴² durch 'luminescence line-narrowing' in zementartigen Phasen nachweisen. Weiterhin ist die Verbreiterung von Raman-Signalen mit zunehmender Hydrolyse^{235,236} durch dieses Phänomen plausibel zu erklären.

4.2.3 Absorptionsspektroskopie der Uranyl(VI)-Hydrolyse

Wie eingangs erwähnt, ist eine weitere spektroskopische Methode zur Speziationsanalyse von Uranyl(VI) die Absorptionsspektroskopie mit ultraviolettem und sichtbarem Licht^{243–247} (UV/VIS). Insbesondere gibt es eine Vielzahl an Studien zur pH-abhängigen Uranyl(VI)-Hydrolyse.^{18,44,122,221,248} Moderne Auswertalgorithmen wie ITFA (*iterative transformation factor analysis*) werden zur Datenauswertung und Extraktion von Einzelspezies benutzt.^{249,250} Im Prinzip ist PARAFAC ebenfalls für die Auswertung von Datensätzen, wie sie beispielsweise die UV/Vis-Spektroskopie generiert, geeignet. Einer der wesentlichen Vorteile von PARAFAC, die Eindeutigkeit der Lösung, geht durch das Fehlen der dritten Dimension jedoch verloren. In gewissem Umfang wird die Aussagekraft der Ergebnisse wieder erhöht, wenn man die internen Einschränkungen der 'N-way Toolbox' nutzt. Durch Einschränkungen auf Unimodalität oder positive Werte sind Ergebnisse oft interpretierbarer als beispielsweise solche aus einer Singulärwertzerlegung (SVD).

Die Anwendbarkeit von PARAFAC auf UV/Vis-Spektroskopiedaten wurde an einer pH-Serie der Uranyl(VI)-Hydrolyse getestet. Dazu wurden Lösungen mit $5 \cdot 10^{-4}$ M U(VI) und einer Ionenstärke von 10^{-1} M NaClO₄ auf pH-Werte zwischen 2 und 6 titriert. Anschließend wurden UV-Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 357 nm bis 470 nm aufgenommen.

In der oberen Zeile der Abbildung 43 ist eine gerechnete Speziation mit $5 \cdot 10^{-4}$ M U(VI) dargestellt. Im grau unterlegten Bereich ist der Sättigungsindex (SI) größer null. Damit ist die Löslichkeit überschritten und amorphes Uranyl(VI)-Hydroxid (Metaschoepit) fällt aus. Weiterhin sind in der obersten Zeile rechts die aufgenommenen Spektren dargestellt.

In den folgenden Zeilen sind zunächst die Auswertungen mit den ursprünglichen Einschränkungen der 'N-way Toolbox' dargestellt. So wurde für die Verteilung der Spezies eine unimodale Einschränkung vorgenommen. Die Spektren wurden auf positive Werte beschränkt. Die mathematisch optimierte Zerlegung mit einem Zweikomponenten-Modell ist in der zweiten Zeile von Abbildung 43 abgebildet. Eine erklärte Varianz von 99,9255 %, ein geringer Fehler und die Spektrenform deuten bereits auf eine gute Zerlegung hin. Die Verteilung der Spektren ist jedoch chemisch nicht sinnvoll.

Die Auswertung der Daten nach Hinzunahme einer weiteren Spezies zur Zerlegung ist in der dritten Zeile der Abbildung 43 zu sehen. Die erklärte Varianz steigt geringfügig auf 99,9657 %. Eine Verbesserung der Anpassungsgüte ist optisch nicht auszumachen. Sowohl die Speziesverteilung als auch die spektrale Form ist unrealistischer geworden.

Die letzte Zeile von Abbildung 43 zeigt die Datenauswertung mit der neu entwickelten Einschränkung SpecConst für PARAFAC. Wie jede Einschränkung wirkt sich auch diese negativ auf die erklärte Varianz aus. Diese liegt mit 99,9351 % zwischen denen der Auswertungen eines Zwei- und Drei-Komponenten-Modells. Damit ist die erklärte Varianz mit der neu entwickelten Einschränkung nur unwesentlich geringer. Auf Grund der Einschränkung entspricht die Speziesverteilung nun jedoch den chemischen Vorstellungen. Die damit verbundenen Absorptionsspektren der Hydrolyse-Spezies (1:0, 2:2, 3:5) stimmen in der Lage der Absorptionsmaxima mit Literaturwerten überein.^{122,221}

Die extrahierten Komplexbildungskonstanten wurden mit Hilfe der in Abschnitt 3.7 beschriebenen Methode auf Standardbedingungen extrapoliert. Resultierende Werte sind $\log(\beta^0)_{2:2} = -4,7$ und $\log(\beta^0)_{3:5} = -13,5$. Diese Werte liegen im gleichen Bereich wie jene aus Abschnitt 4.2.2 auf Seite 66. Damit sind die Stabilitätskonstanten ebenfalls deutlich geringer als die in der NEA-TDB. Im Gegensatz zur Lumineszenz ist die Absorption ein Phänomen des Grundzustands. Ein abweichendes chemisches Gleichgewicht im angeregten Zustand kann die hier festgestellten Unterschiede zur NEA-TDB nicht erklären. Somit bekräftigen die extrahierten Werte die Approximation der lumineszenzspektroskopischen Befunde auf den Grundzustand.

Neben der Validierung der thermodynamischen Konstanten konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass die neu entwickelte Erweiterung SpecConst in Kombination mit PARAFAC auf Daten weiterer spektroskopischer Techniken übertragbar ist. Der intrinsische Vorteil der Eindeutigkeit von PARAFAC geht durch die Modellierung von zweidimensionalen Datenstrukturen verloren. Erst durch die Anwendung von SpecConst ist eine Interpretierbarkeit der Daten gegeben, was den Mehrwert der Erweiterung deutlich unterstreicht.

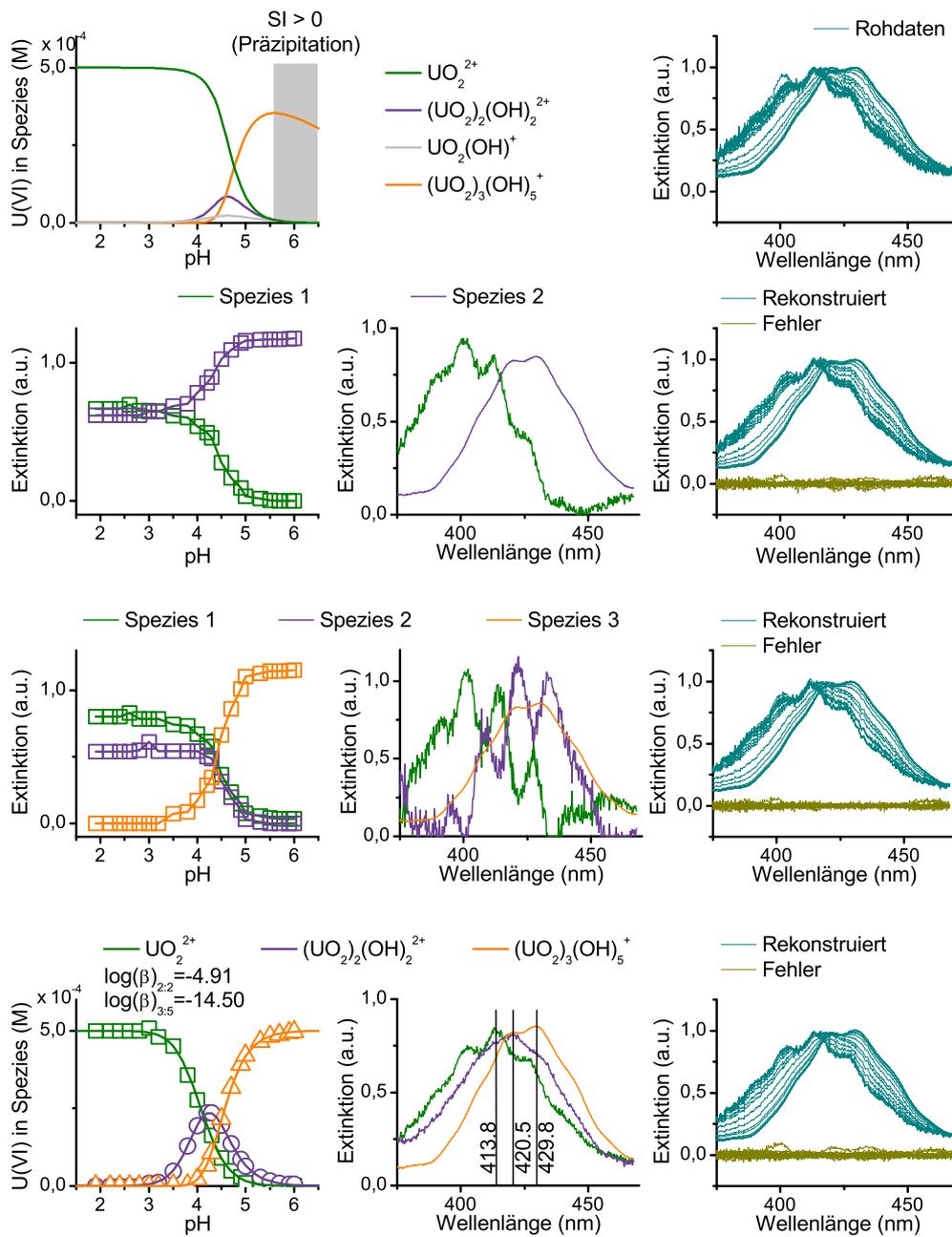


Abbildung 43: Auswertung von UV/Vis-Spektroskopiedaten der Uranyl(VI)-Hydrolyse.¹⁹⁹ $5 \cdot 10^{-4}$ M U(VI), 10^{-1} M NaClO_4 , pH 2–6. Oben links: Speziationsrechnung (GWB⁶⁴) basierend auf der NEA-TDB. Oben rechts: Normierte Rohdaten. Zweite Zeile: Zwei-Komponenten-Auswertung. Dritte Zeile: Drei-Komponenten-Auswertung. Unten: Auswertung mit der entwickelten PARAFAC-Erweiterung SpecConst. Für alle Auswertungen: Links: Speziesverteilung. Mitte: Verknüpfte Absorptionsspektren. Rechts: Mit Spektren und Verteilung rekonstruierte Daten und deren Differenz zu den Rohdaten.

4.3 Übertragung der Methoden auf komplexere Uranyl(VI)-Systeme

4.3.1 Das Uranyl(VI)-Carbonat-System

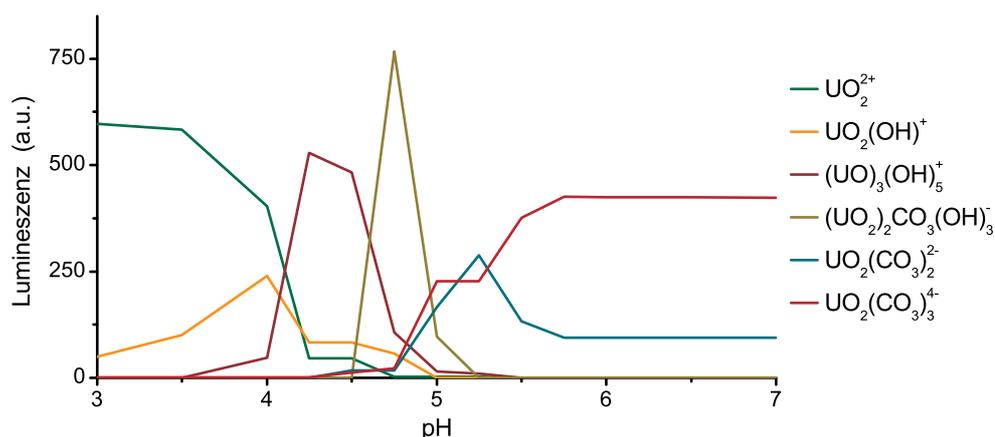


Abbildung 44: Speziesverteilung des Uranyl(VI)-Carbonat-Systems aus der PARAFAC-Zerlegung mit ExpConst. Tieftemperaturmessungen ($T=153\text{ K}$), 10^{-4} M U(VI) , 10^{-1} M NaClO_4 , 100 % CO_2 -Atmosphäre.

Mit der Kenntnis der Uranyl(VI)-Hydrolyse ist der nächste, darauf aufbauende Schritt das Hinzufügen eines weiteren Liganden. In diesem Fall dient Carbonat als zusätzlicher Ligand. In realen Systemen ist Carbonat omnipräsent, wodurch das untersuchte System von Bedeutung für Sicherheitsanalysen ist. Die Lumineszenz von Uranyl(VI)-Carbonat-Komplexen bei Raumtemperatur ist nahezu vollständig unterdrückt.²⁵¹ Durch Tieftemperaturmessungen bei 153 K kann diese Lumineszenzlöschung verhindert werden.²⁵²

Der pH-Wert der Proben mit einer Uranyl(VI)-Konzentration von 10^{-4} M wurde in einer 100 % CO_2 -Atmosphäre eingestellt. Anschließend wurden die Serie von 13 Proben lumineszenzspektroskopisch untersucht und mit PARAFAC ausgewertet. Die Verteilung der individuellen Spezies ist in Abbildung 44 dargestellt. Nachdem in den vorausgehenden Abschnitten eine umfassende spektroskopische Charakterisierung der Uranyl(VI)-Hydrolysespezies erfolgte, ist eine akkurate Zuordnung der ersten drei Spezies zu entsprechenden Uranyl(VI)-Hydroxokomplexen möglich.

Die leichte Verschiebung der Bandenlagen ist mit solvatochromen Effekten zu begründen. In gefrorenem Zustand sind die Lösungsmittelmoleküle in der Hydrathülle

Tabelle 10: Lumineszenzspektroskopische Parameter des Uranyl(VI)-Carbonatsystems. Stöchiometrien als $\text{UO}_2^{2+}:\text{OH}^-:\text{CO}_3^{2-}$. $T=153\text{ K}$

Spezies	Bandenlänge (nm)	τ (μs)
1:0:0	486-508-532-558-587	250 ± 3
1:1:0	490-512-536-562-591	180 ± 4
3:5:0	492-511-531-552-575-599	155 ± 5
2:1:3	530-554-577-603	30 ± 1
1:0:2	466-485-505-528-552-578	700 ± 20
1:0:3	461-480-499-520-543-568	810 ± 25

nicht mehr in der Lage sich dem veränderten Dipol im angeregten Zustand des Uranyl(VI)-Komplexes anzupassen. Solch eine Neuorientierung ist mit einer Veränderung der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand verknüpft. Eine damit verbundene spektrale Verschiebung zu niedrigeren Energien, eine Rotverschiebung, wird als bathochromer Effekt bezeichnet. Eine Blauverschiebung zu höheren Energien nennt man hypsochrom. Diese Verschiebung ist abhängig von der Polarität des Lösungsmittels.^{253,254}

Die mit der Verteilung verbundenen Emissionsspektren sind in Abbildung 45 zu finden. Eine Zusammenfassung der extrahierten lumineszenzspektroskopischen Parameter ist Tabelle 10 zu entnehmen. Auf Grund der niedrigen Temperatur sind, in Einklang mit der Boltzmann-Verteilung, höherer Vibrationsniveaus des angeregten Zustands nicht besetzt. Dies ist durch die Abwesenheit der 'hot band' Übergänge der Hydrolysespezies eindeutig nachgewiesen. Die schwach ausgeprägten ersten Banden der Carbonat-Spezies werden daher auf dipol- und symmetrieverbotene Null-Phonon-Übergänge zurückgeführt.

Die zwei reinen Uranyl(VI)-Carbonatspezies stimmen in ihren Bandenlagen mit den Literaturangaben überein.²⁵⁵ Götz *et. al.* schlagen in ihrer Arbeit eine temperaturabhängige Verschiebung der Bandenlage des 1:3 Uranyl(VI)-Carbonatkomplexes vor. Wie

der Verteilung der Spezies aus Abbildung 44 zu entnehmen ist, konnte hier, bei konstanter Temperatur, eine zweite Carbonat-Spezies detektiert werden. Die Verteilung legt nahe, dass es sich bei diesem Komplex um den 1:2 Uranyl(VI)-Carbonatkomplex handelt. Dieser entspricht in seinen Bandenlagen der von Götz *et. al.* vorgeschlagenen 1:3 Uranyl(VI)-Carbonatspezies bei höheren Temperaturen²⁵⁵ und wurde dort vermutlich fehlinterpretiert. Einen weiteren Hinweis auf die richtige Zuordnung der Uranyl(VI)-Carbonatkomplexe liefern die extrahierten Raman-Frequenzen. Diese nehmen von 850 auf 830 cm^{-1} mit zunehmender Komplexierung ab, was durch De Jong *et. al.* in einer theoretischen Arbeit vorhergesagt wurde.²⁵⁶ Eine exakte Zuordnung zwischen Signal und Struktur ist zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht möglich, zumal unter den experimentellen Bedingungen auch mehrkernige Komplexe nicht ausgeschlossen werden können.^{257,258}

Die Existenz von gemischten Uranyl(VI)-Hydroxo-Carbonatspezies ist in der Literatur diskutiert. Ein möglicher Kandidat ist das sogenannte Uranyl(VI)-Hemicarbonat $((\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-)$.^{259,260} Wang *et al.* ordnen dieser Spezies ein stark rotverschobenes Spektrum mit geringer spektraler Auflösung zu.¹⁶⁸ Außerdem wird die Lumineszenzlebensdauer deutlich kürzer angegeben als die der reinen Uranyl(VI)-Carbonatspezies. Die hier vorgeschlagene lumineszenzspektroskopische Charakterisierung bestätigt diesen Trend.

Ein deutlicher Zuwachs an extrahierten Informationen konnte für dieses System generiert werden und es wurde gezeigt, dass eine umfassende Kenntnis der Hydrolyse bei der Untersuchung komplexerer Systeme von Vorteil ist. Weiterhin wurde der 'hot band'-Ansatz auf Basis von Tieftemperaturmessungen bestätigt.

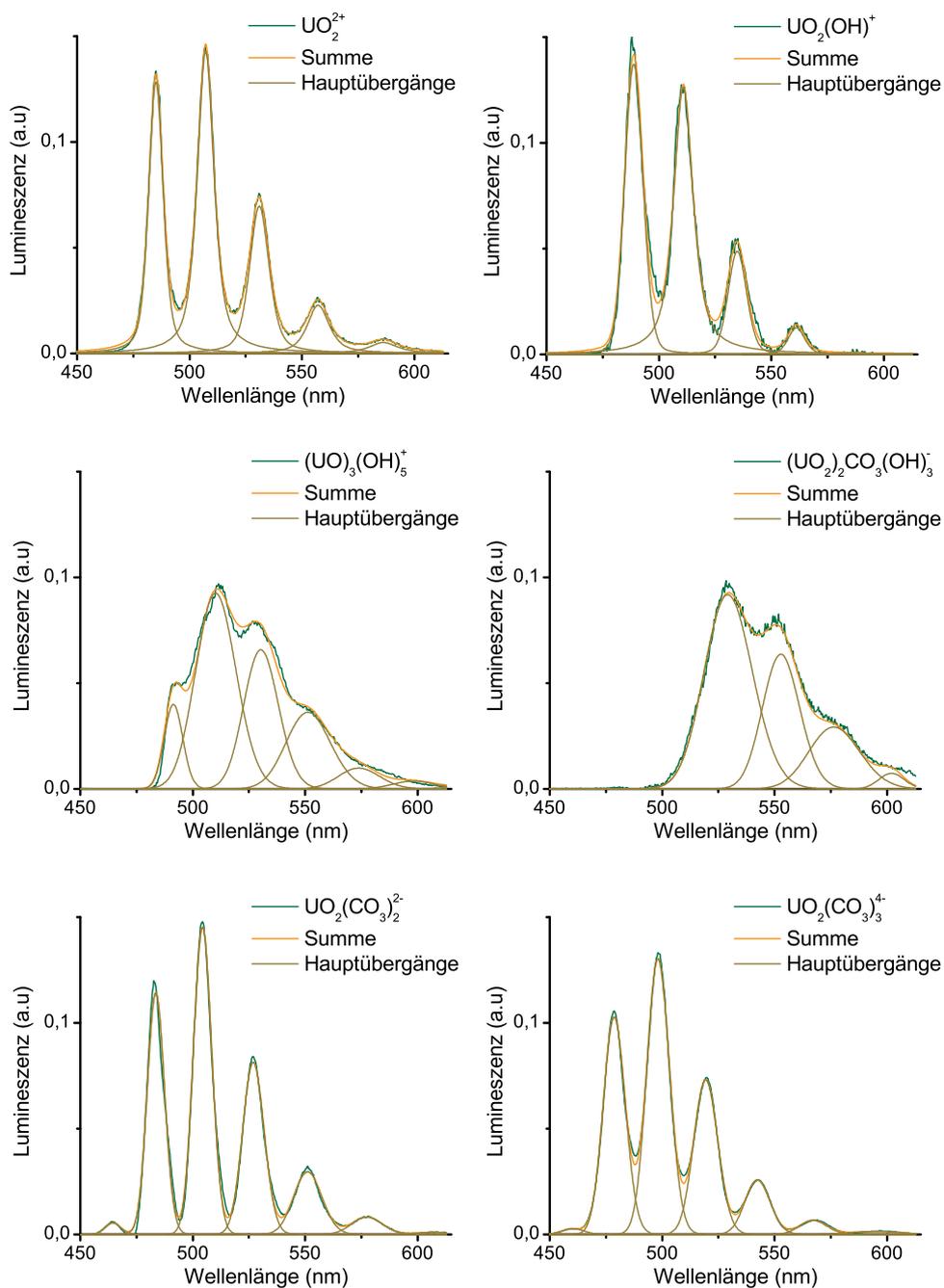


Abbildung 45: Lumineszenzspektren des Uranyl(VI)-Carbonat-Systems aus Tieftemperaturmessungen ($T=153\text{ K}$). Bei diesen Temperaturen sind höhere vibronischen Zustände des angeregten Zustands nicht besetzt. Somit ist bei dem Aquoion und der 1:1 Hydrolysespezies keine 'hot band' vorhanden.

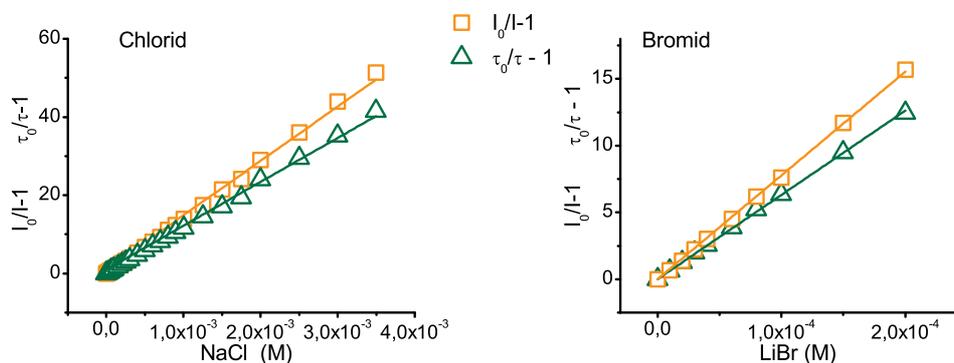
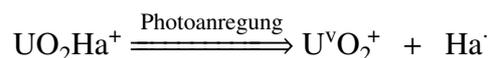


Abbildung 46: Stern-Volmer-Plot für das aquatische Uranyl(VI)-Chlorid- und Uranyl(VI)-Bromid-System. Beide Halogenide bewirken sowohl dynamische als auch statische Lumineszenzlöschung. Chlorid (links): $2 \cdot 10^{-5}$ M U(VI), 10^{-1} M NaClO₄, pH 2, $0-3,5 \cdot 10^{-3}$ M NaCl. Bromid (rechts): 10^{-4} M U(VI), 10^{-1} M NaClO₄, pH 2, $0-2 \cdot 10^{-4}$ M LiBr.

4.3.2 Das Uranyl(VI)-Halogenid-System

Die Lumineszenzlöschung durch Halogenide

Es ist bekannt, dass vor allem das allgegenwärtige Chloridion die Lumineszenz des Uranyl(VI) löscht.^{173,174,261} Eine Reihe von Arbeiten versucht die Mechanismen der Lumineszenzlöschung aufzuklären.^{175,176,262} In einer systematischen Untersuchung zu Uranyl(VI)-Komplexen der Halogenide (Ha) mittels DFT prognostizieren Tsushima *et. al.* die Bildung von radikalischen Ionenpaaren als Ursache für die Lumineszenzlöschung.²²⁹



Dieser Effekt nimmt in der Hauptgruppe der Halogenide mit steigender Atommasse zu.



Für das wässrige System sind die lumineszenzspektroskopischen Daten dazu nicht widersprüchlich. Ebenso wie die Lumineszenz der Chloridkomplexe ist auch die Lumineszenz der Bromidkomplexe gelöscht. In Abbildung 46 sind die entsprechenden Stern-Volmer-Plots dargestellt.

Dem Trend von Tsushima *et. al.* entsprechend sind die Uranyl(VI)-Komplexe mit Fluorid in aquatischen Systemen lumineszensaktiv.^{225,263-265} Spektren und Lumines-

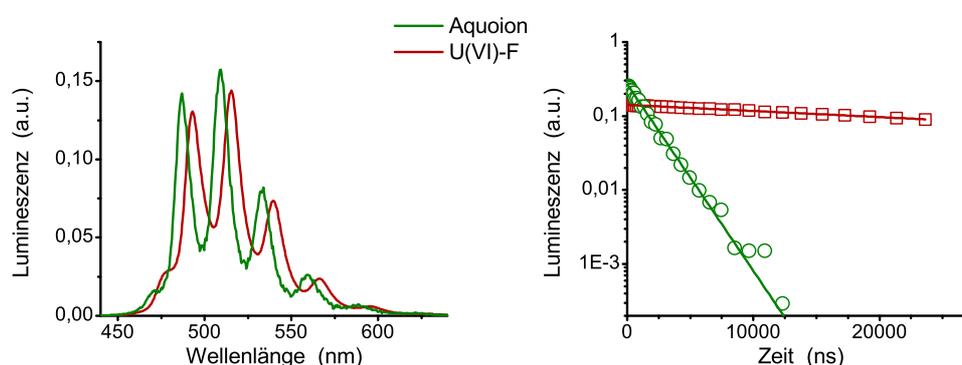


Abbildung 47: Lumineszenz des 1:1 U(VI)-Fluorid in Wasser. 10^{-4} M U(VI), 10^{-4} M NaF, pH 2. Neben dem Fluoridkomplex ist in der Probe noch ein gewisser Anteil des Uranyl(VI)-Aquoions enthalten.

zenzabfall einer Probe (10^{-4} M U(VI), 10^{-4} M NaF, pH 2) sind in Abbildung 47 zu sehen. Ein 1:1 Verhältnis von Uranyl(VI) zu Fluorid für den gemessenen Komplex ist durch die gewählten Konzentrationen definiert. Die Positionen der Banden entsprechen hierbei denen in der Literatur.^{32,266,267} Auch Billing *et. al.* fanden diese Bandenpositionen, ordneten diese jedoch einem energiegleichen Exciplex zu.²⁶³ Die korrespondierenden Lumineszenzlebensdauern betragen $\tau_{Aquoion} = 1,7 \pm 0,035 \mu\text{s}$ und $\tau_{1:1Fluorid} = 52 \pm 9,5 \mu\text{s}$. Dies ist vergleichbar mit Literaturwerten.^{225,268}

Zur weiteren Validierung des Trends innerhalb der Halogengruppe wurden Komplexierungsuntersuchungen in nichtwässrigem Lösungsmittel durchgeführt. In der Literatur sind Lumineszenzspektren von Uranyl(VI)-Chloro-Komplexen in Aceton beschrieben.¹⁵¹ Da Aceton eine starke Absorption im UV aufweist, wurde in der vorliegenden Arbeit die Komplexierung in Acetonitril durchgeführt. Zu diesem System sind Speziationsuntersuchungen in der Literatur beschrieben. Mit Hilfe der UV-Absorptionsspektroskopie wurde der 1:4 Uranyl(VI)-Chlorokomplex beschrieben.²⁶⁹ In einer fortgeführten Arbeit identifizierten Hennig *et. al.* insgesamt vier Uranyl(VI)-Chlorokomplexe.²⁷⁰ Die dafür durchgeführten EXAFS-Experimente deuten auf eine Komplexierung des Acetonitrils an das Uranyl(VI) hin. Diese Vermutung wird durch theoretische Arbeiten unterstützt.^{271,272} In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass die Komplexierung mit Chlorid eine Cokomplexierung mit Acetonitril fördert.

Für die hier durchgeführten Arbeiten wurde Uranyl(VI) aus einer 0,5 M Stammlösung in 0,5 M HClO_4 verwendet. Dadurch wurde bereits eine gewisse Menge Wasser in das

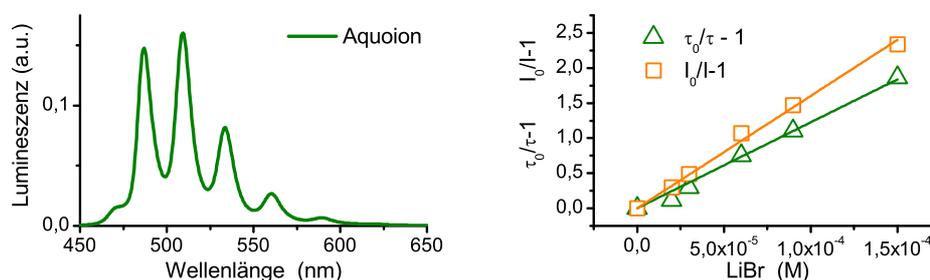


Abbildung 48: Stern-Volmer-Plot von Uranyl(VI)-Bromid in Acetonitril. 10^{-4} M U(VI), $3 \cdot 10^{-2}$ M HClO₄, 0 - $1,5 \cdot 10^{-4}$ M LiBr.

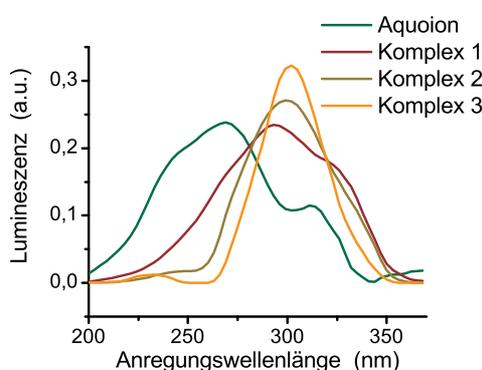


Abbildung 49: Anregungsspektren der Uranyl(VI)-Chlorokomplexe in Acetonitril. 10^{-4} M U(VI), $3 \cdot 10^{-2}$ M HClO₄, 0 - $5 \cdot 10^{-3}$ M LiCl.

System eingetragen. Durch weitere Zugabe von 30 mM HClO₄ zu der Probe ist das Uranyl(VI)-Aquoion die Ausgangsspezies in der experimentellen Serie. Eine Erhöhung der Halogenidkonzentration mit Lithiumbromid führte zur Löschung der Uranyl(VI)-Lumineszenz analog zum aquatischen System (Abbildung 48)

Im Gegensatz zum Bromidsystem sind im Chloridsystem mit steigender Konzentration außer dem Aquoion drei weitere Komplexe lumineszenzaktiv. In Abbildung 49 sind die extrahierten Anregungsspektren der drei Komplexe dargestellt. Neben der Lage der Emissionsbanden ist die Lage und Form des Anregungsspektrums der ersten Spezies ein Beweis für das Aquoion als Ausgangsspezies (vergleiche Abbildung 32).

In einer weiteren, zeitaufgelöst gemessenen Serie konnten abermals 4 Spezies detektiert werden. Die Verteilung der Spezies mit ihren Emissionsspektren sind in Abbildung 50 dargestellt. Die extrahierte Lumineszenzlebensdauer des Aquoions ist mit $24,3 \pm 0,15 \mu\text{s}$ bemerkenswert lang. Dies weist den starken Einfluss von Wasser auf die

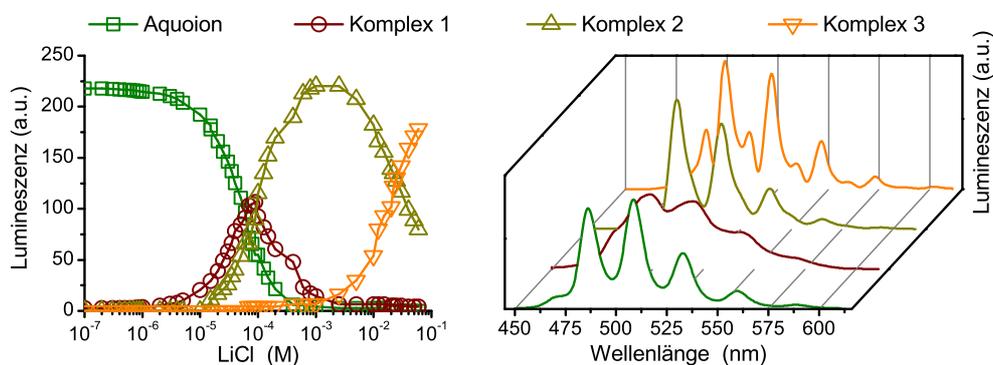


Abbildung 50: Uranyl(VI)-Chlorokomplexe in Acetonitril. 10^{-6} M U(VI), $3 \cdot 10^{-2}$ M HClO_4 , 0 – $6 \cdot 10^{-2}$ M LiCl. Links: Verteilung der extrahierten Spezies. Rechts: Emissionsspektren, die mit der Verteilung verknüpft sind.

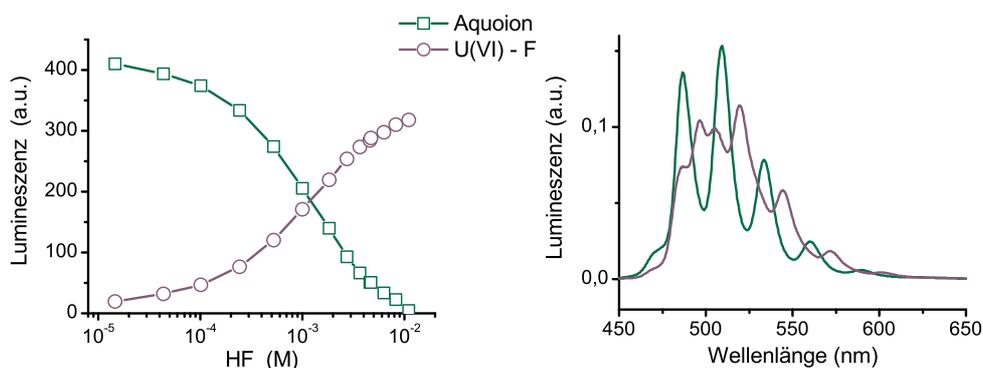


Abbildung 51: Uranyl(VI)-Fluorokomplex in Acetonitril. $5 \cdot 10^{-5}$ M U(VI), $3 \cdot 10^{-2}$ M HClO_4 , 0 – 10^{-2} M HF. Links: Verteilung der extrahierten Spezies. Rechts: Emissionsspektren, die mit der Verteilung verknüpft sind.

Lumineszenzlebensdauer von Uranyl(VI) in aquatischen Systemen nach. In der Speziesverteilung fällt auf, dass das Maximum des ersten Uranyl(VI)-Chlorokomplexes bei einem 85-fachen Ligandenüberschuss liegt. Der höhere Überschuss im Vergleich zur Arbeit von Hennig *et. al.* ist auf den höheren Wasseranteil und die geringere Uranyl(VI)-Konzentration im aktuellen System zurückzuführen.

Auf Grund der geringen Löslichkeit von Lithiumfluorid in Acetonitril wurde Flußsäure (HF) für die Fluoridkomplexierung in Acetonitril genutzt. Die Analyse der Serie mit einer Variation des Ligand-zu-Metallverhältnisses sind in Abbildung 51 dargestellt.

Damit wurde gezeigt, dass Uranyl(VI)-Fluorokomplexe im wässrigen System lumineszenzaktiv sind, wogegen Chloro- und Bromokomplexe nicht lumineszieren. Im

Tabelle 11: Lumineszenz von Uranyl(VI)-Halogenidkomplexen.

Komplex	Lumineszenz in Wasser	Lumineszenz in Acetonitril
U(VI)-F	✓	✓
U(VI)-Cl	x	✓
U(VI)-Br	x	x

Acetonitrilsystem hingegen lumineszieren die Fluoro- und Chlorokomplexe des Uranyl(VI) und nur Uranyl(VI)-Bromokomplexe sind nicht lumineszenzaktiv (Tabelle 11).

Auch wenn weiterführende quantenchemischen Berechnungen zum Acetonitrilsystem noch nicht abgeschlossen sind, bestätigen die gemessenen Systeme bereits den von Tsushima *et. al.* vorgeschlagenen Trend innerhalb der Halogenidreihe.²²⁹

Das Emissionsspektrum des Uranyl(VI)-Fluoridkomplexes

Wie in Abschnitt 4.1.3 erläutert, enthalten Uranyl(VI)-Emissionsspektren wichtige strukturelle Informationen. Zu diesem Zweck wurden das mittels PARAFAC extrahierten Spektrum des Uranyl(VI)-Fluorokomplexes anschließend mit dem neu entwickelten Algorithmus in separate Übergänge zerlegt. Dabei wurde eine ungewöhnlich intensive 'hot band' modelliert und auch Übergänge von einem noch höheren vibronischen Zustand wurden extrahiert (siehe Abbildung 52).

Eine Überprüfung dieses Modells erfolgte mit Hilfe von Tieftemperaturmessungen. Dazu wurde die letzte Probe, in der laut PARAFAC-Auswertung nur der Uranyl(VI)-Fluorokomplex vorliegt, bei -120 °C gemessen. In dieser Tieftemperaturmessung wurde ebenfalls nur eine Spezies detektiert. Das Emissionsspektrum dieser Spezies ist in Abbildung 53 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass sich die in Abbildung 52 modellierten Hauptübergänge in den Tieftemperaturspektren wiederfinden. Dagegen sind alle 'hot band'-Übergänge verschwunden. Dies ist ein klarer Beweis für die Richtigkeit des Modells.

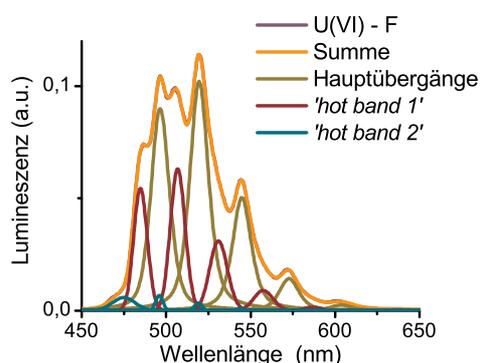


Abbildung 52: Zerlegung des Emissionsspektrums des Uranyl(VI)-Fluorokomplexes in Acetonitril. Neben Übergängen aus dem ersten vibronisch angeregten Zustand 'hot band 1' konnten auch Übergänge aus dem zweiten vibronisch angeregten Zustand 'hot band 2' modelliert werden.

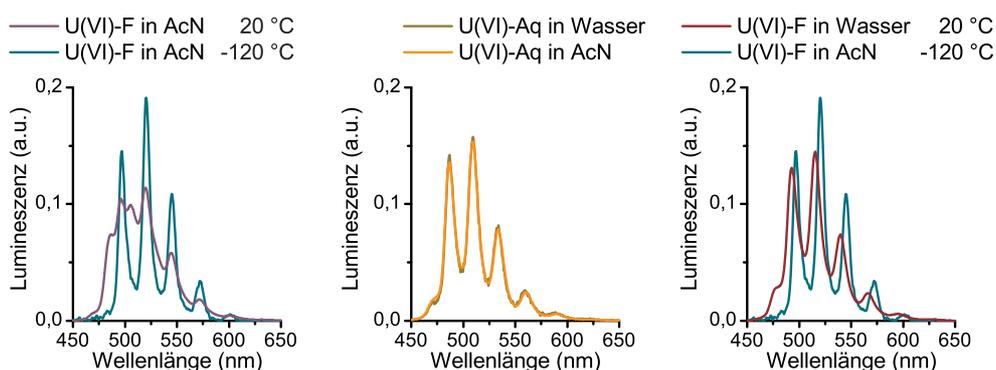


Abbildung 53: Emissionsspektren des Uranyl(VI)-Fluoridsystems. Links: Vergleich der Spektren des Uranyl(VI)-Fluorokomplexes in Acetonitril (AcN) bei 20 °C und -120 °C. Die bei höheren Temperaturen auftretenden 'hot band'-Übergänge sind bei Tieftemperaturmessungen abwesend. Mitte: Vergleich der Emissionsspektren des Uranyl(VI)-Aquoions (U(VI)-Aq) in Wasser und im Acetonitrilsystem (AcN). Rechts: Vergleich der Spektren des Uranyl(VI)-Fluorokomplexes in Wasser (20 °C) und Acetonitril (AcN, -120 °C). Die Verschiebung der Bandenlagen validiert die vorgeschlagene Cokoordination von Halogenid und Acetonitril an Uranyl(VI).²⁷²

Der Vergleich der Emissionsspektren des Uranyl(VI)-Aquoions in Acetonitril und Wasser ist neben den identischen Anregungsspektren ein Nachweis der Identität der Spezies (Abbildungen 49 und 53). Im Gegensatz dazu verschieben sich die Banden des Uranyl(VI)-Fluorokomplexes in Abhängigkeit des Lösungsmittels (Abbildung 53). Der von Bühl *et. al.* vorgeschlagene Mechanismus der Cokoordination von Chlorid

und Acetonitril an Uranyl(VI) ist damit für das Uranyl(VI)-Fluorid-Acetonitrilsystem gezeigt.

Zusammenfassend konnten in diesem Abschnitt wichtige experimentelle Befunde zur Aufklärung von Mechanismen zur Lumineszenzlöschung generiert werden. Weiterhin wurde der methodische Ansatz zur Modellierung von Uranyl(VI)-Emissionsspektren validiert. Zusätzlich liefern die lumineszenzspektroskopischen Ergebnisse weitere Indizien für eine Cokoordination von Halogeniden und Acetonitril an Uranyl(VI).

4.4 Übertragung der Methoden auf Europium(III)-Systeme

4.4.1 Die Europium(III)-Hydrolyse

Einleitung

Europium, das Element mit der Ordnungszahl 63, ist ein Vertreter der Lanthanide. Die Lanthanide, Vertreter der Seltenen Erdelemente, gelangen zunehmend in den Fokus der Wissenschaft. Bei vielen neuen Technologien finden sie Verwendung.

Ausgehend vom Cer wird das 4f-Orbital der Lanthanide mit zunehmender Ordnungszahl aufgefüllt. Diese Orbitale sind, analog zu den Actiniden, wiederum kernnah lokalisiert. Chemische Reaktionen finden deshalb vor allem unter Beteiligung der s- und d-Orbitale statt. Daher sind sich die Lanthanide untereinander chemisch recht ähnlich. Alle Elemente kommen in der Oxidationsstufe III vor. Daneben existieren für einige Elemente dieser Gruppe die Oxidationszahlen II und IV.

Das Vorhandensein von f-Elektronen ist die Voraussetzung für eine wichtige Eigenschaft der Lanthanide. Sie sind lumineszenzaktiv. Für die Beleuchtungsindustrie sind sie damit in der Produktion von Leuchtpulver und LEDs von Bedeutung.

Häufig werden Lanthanide als Analoga zu Actiniden verwendet. Die Zunahme der relativistischen Effekte bei den Actiniden unterscheidet sie zwar von den Lanthaniden,²⁷³ jedoch sind vor allem die dreiwertigen Actinide den Lanthaniden chemisch ähnlich. So wird beispielsweise häufig die Analogie von Americium(III) oder Curium(III) zu Europium(III) verwendet. Diese Ähnlichkeit ist der Grund für die schwierige Abtrennung der Lanthanide in der Aufbereitung abgebrannter Brennstäbe.^{274,275}

Auf Grund des steigenden Bedarfs im Vergleich zur stagnierenden Produktion ist der Weltmarktpreis für Lanthanide in den letzten Dekaden stetig gestiegen. Deshalb wird eine Wiederverwertung von Lanthaniden aus beispielsweise Elektroschrott angestrebt. Sowohl für die Prozessierung von Brennstäben als auch für die Entwicklung geeigneter Wiederverwertungsstrategien sind hoch affine und selektive Liganden essentiell.

Die Untersuchung solcher Systeme wird durch die Lumineszenzspektroskopie unterstützt. Im Fall von Europium(III) wird die Lumineszenz zum Beispiel durch die Übergänge $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ hervorgerufen (siehe Abbildung 54). Der Gesamtdrehimpuls J ergibt sich aus der Kopplung von Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtspin S . Mögli-

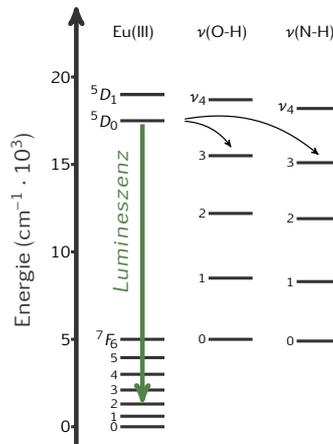


Abbildung 54: Energieschema für die Lumineszenz von Europium(III) adaptiert von Ref. 128 und Ref. 277. Die wichtigsten emittierenden Übergänge sind ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Die Übertragung der Energie auf vibronisch angeregte Zustände von N-H und O-H Oszillatoren führt zur Lumineszenzlöschung.

che Werte für J sind $L + S$, $L + (S - 1)$, ..., $L - S$. Für 7F mit $L = 3$ und $S = 3$ folgt $J=0$, 1, 2, 3, 4, 5 und 6. Diese Energielevel können weiter in $2J + 1$ Unterniveaus aufspalten. Die Aufspaltungen sind abhängig vom Kristallfeld und spiegeln die Symmetrie der Koordinationssphäre wieder.²⁷⁶

Die Lumineszenzlebensdauer ist ein wichtiges Kriterium für die Auswertung von TRLFS-Daten des Europium(III). Horrocks *et al.* konnte zeigen, dass koordinierendes Wasser die Lumineszenz von Europium(III) löscht.²⁷⁸ Aufbauend auf dieser Arbeit wurde eine empirische Formel, die sogenannte Horrocks-Gleichung (31), für die Ableitung der Anzahl von Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre entwickelt. Die enthaltenen Parameter wurden dabei von unterschiedlichen Arbeitsgruppen, basierend auf ihren Ergebnissen, verfeinert.

$$\begin{aligned}
 n_{\text{H}_2\text{O}} &= 1.05 \cdot k_{\text{exp}} - 0.70 && \text{Ref. 279} \\
 n_{\text{H}_2\text{O}} &= 1.07 \cdot k_{\text{exp}} - 0.62 && \text{Ref. 280} \quad (31) \\
 n_{\text{H}_2\text{O}} &= 1.05 \cdot k_{\text{exp}} - 0.44 && \text{Ref. 281}
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 n_{\text{H}_2\text{O}} &- \text{Anzahl koordinierenden Wassers} \\
 k_{\text{exp}} &- \text{Reziproke Lebensdauer (ms)}^{-1}
 \end{aligned}$$

Dabei wird von einer Koordinationszahl von 9 für das Aquoion ausgegangen.^{282,283} Diese Annahme ist in der Zwischenzeit aufgeweicht worden. Einige Autoren geben gemischte Koordinationszahlen zwischen 8 und 9 an.²⁷³ Marmodee *et al.* zeigten, dass das Europium(III)-Aquoion in wässrigen Lösungen sowohl 8-fach als auch 9-fach koordiniert vorliegt.²⁸⁴

Außerdem wurde gezeigt, dass N-H Oszillatoren für eine Verkürzung der Lumineszenzlebensdauer verantwortlich sind.^{285–288} Ein entsprechendes Energieschema ist in Abbildung 54 enthalten. Weiterhin ist die Lumineszenzlöschung durch C-H Oszillatoren beschrieben.²⁸⁷ Damit wird deutlich, dass ein einfaches Ableiten von Bindungseigenschaften mit Hilfe der Horrocks-Gleichung (31) aus der Lumineszenzlebensdauer oft nicht möglich ist. In Studien zur Wechselwirkung von Europium(III) mit Huminsäuren werden für komplexiertes Europium(III) zum Teil kürzere Lumineszenzlebensdauern gefunden als für das Aquoion.^{289–291} Ein ähnliches Phänomen fanden Plancque *et al.* für die Komplexierung mit einem kleinen organischen Liganden.²⁹²

Neben der Lumineszenzlebensdauer ist auch ein gewisser Wellenlängenbereich der Anregung sensitiv für die Koordinationssphäre. Es wurde gezeigt, dass sich die Position des ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ Übergangs ligandenabhängig verschiebt.^{283,293} Sowohl die Ladung der Liganden als auch die Koordinationszahl sind dafür verantwortlich.^{294,295} Diese Verschiebung kann genutzt werden um individuelle Europium(III)-Spezies in einer Probe zu unterscheiden.^{184,296} Eine ligandsensitive Anregung in die höheren Zustände 5D_1 und 5D_2 ist auch möglich, jedoch schwieriger zu interpretieren.^{297,298} Ebenso kann auch eine Emission aus diesen höheren Zuständen erfolgen.²⁹⁹ Die Lumineszenzlebensdauer und Intensität dieser Übergänge ist jedoch oft deutlich geringer.¹²⁸

Abschließend sollte hier zur Lumineszenzlebensdauer noch erwähnt sein, dass sie im wässrigen System nahezu unbeeinflusst von der Temperatur und der Ionenstärke ist. Dies liegt vermutlich an der Festlegung der Lebensdauer durch die Anwesenheit von Oszillatoren. Im Gegensatz dazu konnte in Acetonitril ein deutlicher Zusammenhang zwischen Temperatur und Lumineszenzlebensdauer sowie Intensität beobachtet werden.³⁰⁰

Analog zur aquatischen Uranyl(VI)-Chemie ist die Europium-Hydrolyse, siehe Abbildung 55, fundamental für dessen wässrige Systeme. Die Kenntnis thermodynamischer Daten^{302,303} ist essentiell für Vorhersagen in Modellierungen. Weiterhin ist eine lumineszenzspektroskopische Charakterisierung der Hydrolyse wichtig. Solch eine

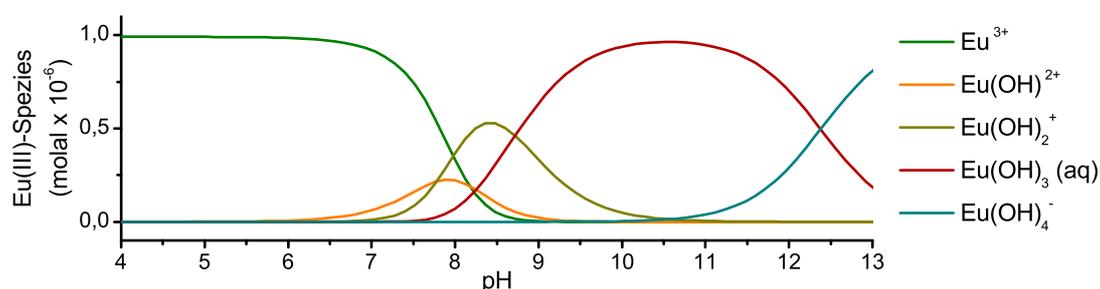


Abbildung 55: Berechnete Speziation der Europium(III)-Hydrolyse mit den thermodynamischen Daten des Paul Scherrer Instituts³⁰¹ (GWB⁶⁴). 10⁻⁶ M Eu(III), 10⁻¹ M NaClO₄, 25 °C.

Charakterisierung erfolgte durch Plancque *et al.*¹¹⁸ In der vorliegenden Arbeit soll die Charakterisierung der Europium(III)-Hydrolyse unter Nutzung der entwickelten Methoden verfeinert werden.

Probenvorbereitung und Experimentelles

Zunächst wurden eine Lösung mit 10⁻⁷ M EuCl₃ und einer Ionenstärke von 1 M NaCl hergestellt. Analog zu Abschnitt 3.3 wurden die individuellen Proben anschließend mit einem Titrator auf die gewünschten pH-Werte zwischen 4 und 10 eingestellt. Zur Verhinderung der Komplexbildung mit Carbonat wurde in einer Handschuhbox unter N₂-Atmosphäre gearbeitet. Die jeweiligen Proben wurden in verschraubten Küvetten ausgeschleust und gemessen. Zur Anregung der Lumineszenz wurde ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Quantaray Lab 170-20, Spectra-Physics) verwendet. Diese Pumpwellenlänge von 532 nm wurde mit einem optisch-parametrischen Oszillator (flexiScan, GWU-Lasertechnik Vertriebsges.mbH) auf 394 nm moduliert. Der dadurch angeregte ⁷F₀ → ⁵L₆ Übergang³⁰⁴ entspricht dem Absorptionsmaximum für Europium(III). Die Lage dieses Maximums wird nur geringfügig durch das Kristallfeld verändert.^{305,306} Das Detektionssystem bestand aus einem Spektrographen (MS257 Modell 77700A, Oriel Instruments, Gitter: 300 Linien/mm) und einer ICCD-Kamera (iStar DH720-18H-13, Andor Technology). Die zeitaufgelösten Messungen erfolgten

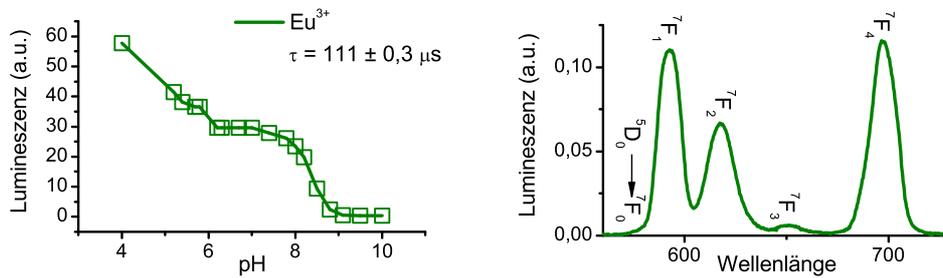


Abbildung 56: PARAFAC Auswertung der Daten zur Europium(III)-Hydrolyse Teil 1. 10^{-7} M Eu(III), 1 M NaCl. Links: Verteilung des Europium-Aquoion entlang des pH-Wertes. Die zugehörige Lumineszenzlebensdauer beträgt $111 \pm 0,3 \mu\text{s}$. Rechts: Das Emissionsspektrum des Europium-Aquoions. Die Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ mit $J=0,\dots,4$ sind entsprechend bezeichnet.

mit der Boxcar-Technik mit einer linearen Erhöhung der Schrittweite gemäß folgender Formel.

$$t_i = t_0 + t_{fix} \cdot i + t_{\Delta} \cdot \sum i \quad (32)$$

mit

t_0 = Ausgangsverzögerung: $10 \mu\text{s}$

t_{fix} = Feste Schrittweite: $3 \mu\text{s}$

t_{Δ} = Lineare Vergrößerung: $0,3 \mu\text{s}$

i – Schrittnummer innerhalb der Serie

Es wurden jeweils 49 Spektren in Serie aufgenommen. Die Daten wurden zusammengeführt und anschließend mit PARAFAC analysiert.

Ergebnisse

Die Analyse der TRIFS-Daten mit PARAFAC erfolgte zunächst unter Einschränkung auf positive Werte sowie dem ExpConst Algorithmus (siehe Abschnitt 4.1.1). Bereits mit einer Spezies, dem Eu(III)-Aquoion, lassen sich die Daten mathematisch hinreichend gut erklären. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 56 dargestellt. Durch diese Modellierung wird bereits deutlich, dass die Daten keine lumineszenzspektroskopische Vielfalt aufweisen. Das Intensitätsverhältnis zwischen ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$

und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergang bleibt quasi unverändert und die Lumineszenzlebensdauer nahezu konstant.

Zusätzlich wurde eine Datenzerlegung mit der neu entwickelten PARAFAC-Erweiterung SpecConst (siehe Abschnitt 4.1.2) durchgeführt. Die Resultate für Modelle mit ein und zwei Komponenten sind in Abbildung 57 zu finden. Diese Auswertungen wurden unter der Annahme von jeweils einer nicht lumineszierenden Spezies durchgeführt.

Das Einkomponentenmodell, das eine nicht lumineszierende Spezies berücksichtigt, ergibt das gleiche Spektrum und eine identische Lumineszenzlebensdauer wie das Modell ohne SpecConst. Der deutliche Abfall der Intensität zu Beginn der Probenserie lässt sich in dieser Auswertung nicht beschreiben. Dadurch werden diese Proben mit dem Einkomponentenmodell nur unzureichend erklärt. Die Daten werden durch ein Modell mit zwei lumineszierenden Spezies deutlich besser erklärt. Auch für dieses Modell wurde für SpecConst angenommen, dass eine nicht lumineszierende Spezies enthalten ist. Vor allem der Intensitätsverlauf zu Beginn der Probenserie wird deutlich besser reproduziert.

Eine Bewertung der zwei Modelle mit SpecConst ist schwierig. In der Literatur ist die Komplexbildungskonstante $\log(\beta)$ für den 1:1 Europium(III)-Hydroxokomplex unter vergleichbaren Bedingungen mit Werten zwischen -7,3 und -8,3 angegeben.³⁰⁷ Der hier extrahierte Wert für die erste Hydrolysestufe von $\log(\beta_{1M}) = -8,2$ reproduziert diesen Wert sehr gut. Die entsprechende Konstante aus dem Zweikomponentenmodell weicht mit $\log(\beta_{1M}) = -6,1$ deutlich ab. Da im Rahmen dieser Arbeit bereits stark abweichende Werte für die Uranyl(VI)-Hydrolyse ermittelt wurden, ist unklar inwiefern diese Abweichung ein Bewertungskriterium sein kann. Gegen das Modell mit zwei Komponenten spricht weiterhin die Ähnlichkeit der Emissionsspektren sowie nahezu identische Lumineszenzlebensdauern der beiden Spezies. Für das Aquoion wurde eine Lumineszenzlebensdauer von $108,5 \pm 0,5 \mu\text{s}$ und für den Hydroxokomplex von $112,2 \pm 0,4 \mu\text{s}$ gefunden. Die unzureichende Erklärung des Abfalls der Lumineszenzintensität im Modell mit nur einer lumineszenzaktiven Spezies spricht gegen dieses Modell. Unterschiedlich effektive, pH-abhängige Mechanismen der Lumineszenzlöschung könnten dafür verantwortlich sein. Zu diesem Zeitpunkt kann somit keines der Modelle eindeutig validiert werden.

Festgestellt werden konnte jedoch, dass am basischen Ende der untersuchten pH-Region keine lumineszierende Spezies vorhanden ist. Weiterhin konnte über den ge-

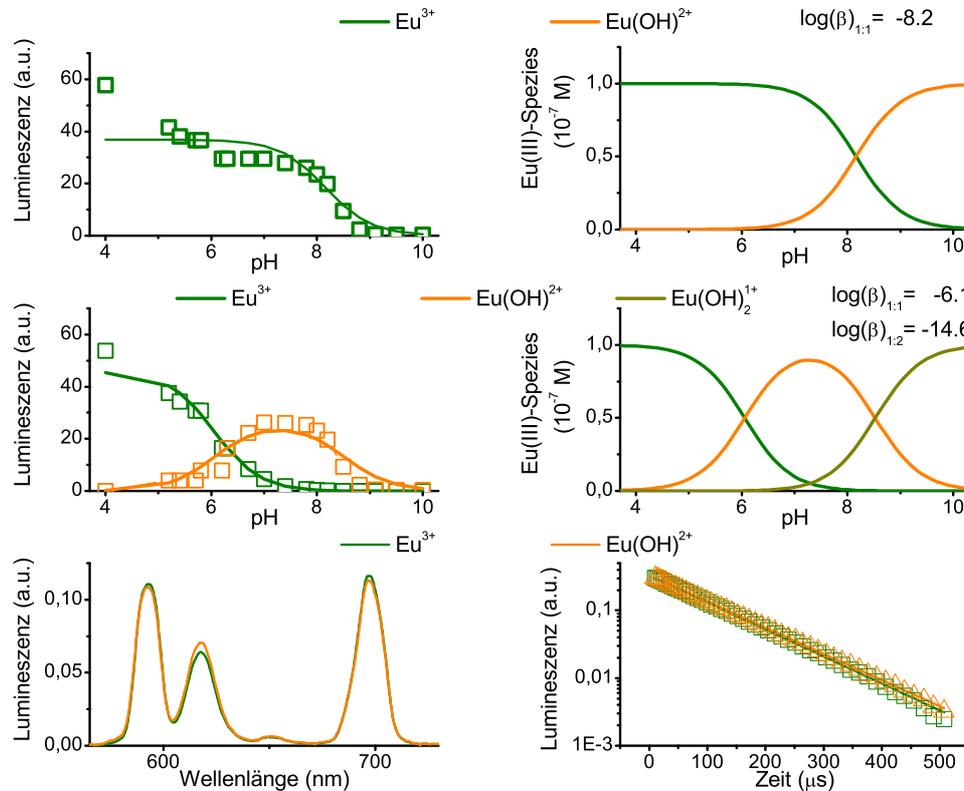


Abbildung 57: PARAFAC Auswertung der Daten zur Europium(III)-Hydrolyse Teil 2. 10^{-7} M Eu(III), 1 M NaCl ausgewertet mit der Speziationserweiterung für PARAFAC. Oben: Auswertung mit der Annahme, dass nur das Eu(III)-Aquoion lumineszenzaktiv ist. Die Verteilung wird durch eine Speziation nur unzureichend wiedergegeben. Mitte: Auswertung mit zwei lumineszenzaktiven Spezies. Die Verteilung wird gut mit der Erweiterung reproduziert und der extrahierte $\log(\beta)_{1,1}$ passt sehr gut mit Literaturwerten überein.³⁰² Unten: Emissionsspektren und Lumineszenzabfall für das Zweikomponentenmodell.

samten pH-Bereich keine Spezies mit einer Lumineszenzlebensdauer $< 100 \mu\text{s}$ gefunden werden. Damit wurde die spektrale Charakterisierung der Hydrolysespezies von Plancque *et al.*¹¹⁸ widerlegt.

In einem zusätzlichen Experiment wurde einer Probe mit 10^{-2} M Europium(III) NaOH zugegeben. Auf Grund der hohen Konzentration war die Lösung übersättigt und amorphes Europium(III)-Hydroxid ist ausgefallen. In den TRLFS-Daten konnte eine zusätzliche Spezies detektiert werden. Die Auswertung dazu ist in Abbildung 58 dargestellt. Die Intensität dieser Spezies korreliert mit dem Grad der Sedimentation und kann durch Rühren wieder hergestellt werden. Die Lumineszenzlebensdauer des Präzipitats

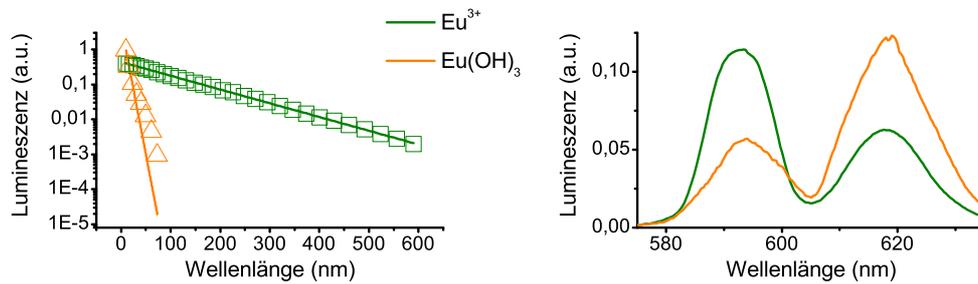


Abbildung 58: PARAFAC-Auswertung der Europiumhydroxid Präzipitation. 10^{-2} M EuCl_3 . Die Intensität des zusätzlichen Spektrums nimmt mit zunehmender Sedimentation ab. Durch Rühren wird die Intensität wieder hergestellt. Damit ist eine Zuordnung zum Präzipitat möglich.

liegt bei etwa $6 \mu\text{s}$. Weiterhin fällt auf, dass der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergang weniger 'rund' verläuft. Eine ähnliche Form weisen die von Plancque *et al.* vorgeschlagenen Emissionsspektren der gelösten Europium(III)-Hydroxokomplexe ebenfalls auf.¹¹⁸ Sowohl die Emissionsspektren als auch die Lumineszenzlebensdauern aller Europium(III)-Hydroxokomplexe sind in besagtem Artikel nahezu identisch. Diese Gruppe arbeitete in ihren Versuchen mit 100 ppm Eu(III), was einer Konzentration von etwa $6,6 \cdot 10^{-4}$ M entspricht. Bei der entsprechenden Konzentration ist die Löslichkeit von Eu(III) bereits ab dem neutralen pH-Bereich deutlich überschritten. Sehr wahrscheinlich bezieht sich die lumineszenzspektroskopische Charakterisierung der Europium(III)-Hydrolysespezies von Plancque *et al.* daher ausschließlich auf ein und die selbe ungelöste Spezies, das amorphe Europium(III)-Hydroxid.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass ein wesentlicher Teil der entwickelten Methoden auch auf andere Metalle, wie Europium(III), übertragbar sind. Es konnten neue Erkenntnisse zur Lumineszenz von Europium(III)-Hydrolysespezies generiert werden. Dabei wurde gezeigt, dass die entwickelte SpecConst-Erweiterung für PARAFAC auch mit nicht lumineszierenden, undetektierten Spezies verwendbar ist. Da das Phänomen der Lumineszenzlöschung vielfach auftritt, wird das Einsatzgebiet von SpecConst deutlich erweitert.

4.4.2 Interaktion von Europium(III) mit Calmodulin

Einleitung

Calcium spielt eine zentrale Rolle in der biologischen Signalverarbeitung. Als sogenannter 'second messenger' ist Calcium an der Regulation unterschiedlichster Prozesse beteiligt. Diese umfassen unter anderem die Befruchtung, die Muskelkontraktion, die Transkription, die Zellteilung und die Apoptose.³⁰⁸⁻³¹⁰ Die Realisierung der Calciumsignalkaskade ist mit einer deutlichen Änderung der intrazellulären Calciumkonzentration verbunden. Die durchschnittliche cytosolische Calciumkonzentration ist $<10^{-7}$ M und kann nach einer Stimulation um das Zehnfache steigen.^{311,312} Im Ruhezustand wird der Calciumgradient über die Zellwand durch regulierte Calciumtransporter aufrechterhalten. Ca^{2+} -ATPasen und $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ -Antiporter sind maßgeblich dafür verantwortlich. Ein stimulierender Calciumeinstrom wird durch ligandenabhängige Calciumkanäle realisiert. Die dadurch hervorgerufenen Konzentrationsspitzen sind im Regelfall temporär und lokal begrenzt.^{313,314}

Innerhalb der Zelle sind Proteine für die Verarbeitung des Calciumsignals verantwortlich. Eine der wichtigsten calciumbindenden Proteinfamilien ist die EF-Hand-Familie. Die namensgebende Struktur ist das Helix-Loop-Helix Bindungsmotiv,³¹⁵ welches in Abbildung 59 dargestellt ist. In diesem Motiv sind sechs der 12 Aminosäuren der Loop-Region an der Koordination des Ca^{2+} beteiligt. Die entsprechenden Positionen der Aminosäuren innerhalb des Loops sind 1(X) 3(Y) 5(Z) 7(-Y) 9(-X) 12(-Z). Eine Glutaminsäure in -Z Position ist hochkonserviert und bindet bidentat.³¹⁶ Damit entspricht die Koordinationsgeometrie für Calcium im Idealfall einer pentagonalen Bipyramide. Die Liganden in Positionen Y, Z, -Y, -Z spannen dabei die Ebene auf. Die Spitzen der Bipyramide sind durch Position X und -X besetzt.³¹⁷ Typischerweise ist in der -X Position ein verbrückendes Wassermolekül an der Bindung beteiligt.^{318,319}

Bekanntere Vertreter aus der Gruppe der EF-Hand Familie sind Calpain,³²⁰ Parvalbumin,³²¹ Troponin C³²² sowie die S100-Proteine.³²³ Einer der bedeutendsten Vertreter der Proteinfamilie ist das Calmodulin (CaM). Entdeckt wurde das Protein 1970 als calciumabhängiger Aktivator der Phosphodiesterase.^{324,325}

Calmodulin ist ein ubiquitäres Protein, das in den Zellen aller höheren Organismen vorkommt.³²⁶ Es hat ein Molekulargewicht von 16,8 kDa. Mit intrazellulären Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-5} M kann CaM bis zu 0,1 % des zellulären Totalproteins

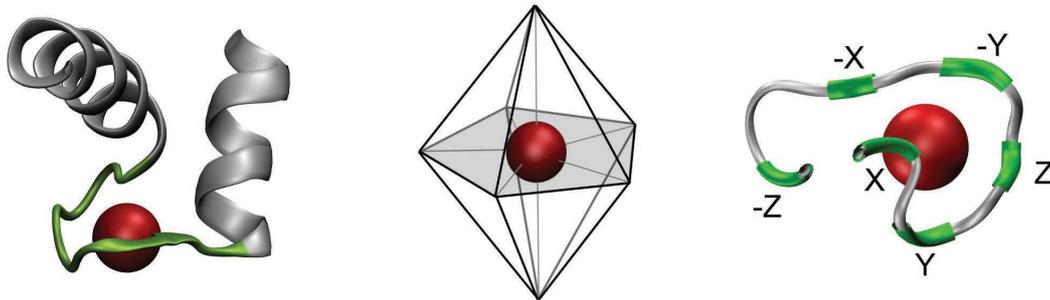


Abbildung 59: Calciumbindungsmotiv EF-Hand. Links: Darstellung des Helix-Loop-Helix Struktur der EF-Hand (α -Helix: grau, Loop: grün, Calcium: rot). Mitte: Pentagonale Bipyramide als Koordinationsgeometrie für Calcium im EF-Hand-Motiv. Rechts: Position der für die Calciumkoordination verantwortlichen Aminosäuren (grün) im Loop der EF-Hand.

ausmachen. Die Divergenz in der 147 Aminosäuren umfassenden Sequenz ist über die Grenzen der Reiche der Eukaryoten hinaus minimal.³²⁷⁻³²⁹ Diese hohe Konservierung des Proteins unterstreicht seine außergewöhnliche Rolle. Dies wird auch durch die dreifache Codierung im menschlichen Genom verdeutlicht.³³⁰ Calmodulin spielt eine zentrale Rolle in der Calcium-Siganalkaskade. Nach einer Stimulation kann Calcium in die Zelle strömen. Dort wird es von Calmodulin gebunden. Durch eine Interaktion von calciumbeladenem Calmodulin mit anderen Proteinen wird das chemische Signal für andere Proteine übersetzt und verstärkt.³³¹⁻³³⁷ Bis heute sind mehr als 350 Interaktionspartner von Calmodulin bekannt.³³⁸

In Abbildung 60 ist die Tertiärstruktur von Calmodulin dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das hantelförmige Protein zwei Domänen besitzt. Jede dieser Domänen besitzt zwei Calciumbindungsstellen. Die Bindung von Calcium induziert eine Konformationsänderung des Proteins.³³⁹ Diese ist mit einer Streckung der Helix zwischen den Domänen verbunden. Die durch das Kristallgitter vorgegebene Struktur scheint dabei jedoch nur eine der möglichen Strukturen von nativem Ca-Calmodulin zu sein.^{340,341} In Gegenwart von Interaktionspartnern kann die resultierende Quartärstruktur weiter abweichen.³⁴² Die Domänen unterscheiden sich in der Affinität zu Calcium. Während die Affinität der N-terminalen Domäne im Bereich 10^{-5} M liegt, ist die der C-terminalen Domäne etwa 10^{-6} M.³⁴³ Die Calciumbindung an die beiden EF-Hand Motive einer Domäne ist allosterisch.^{344,345} Neben Calcium binden weitere zweiwertige Ionen an Calmodulin. So kann unter physiologischen Bedingungen beispielsweise Magnesium

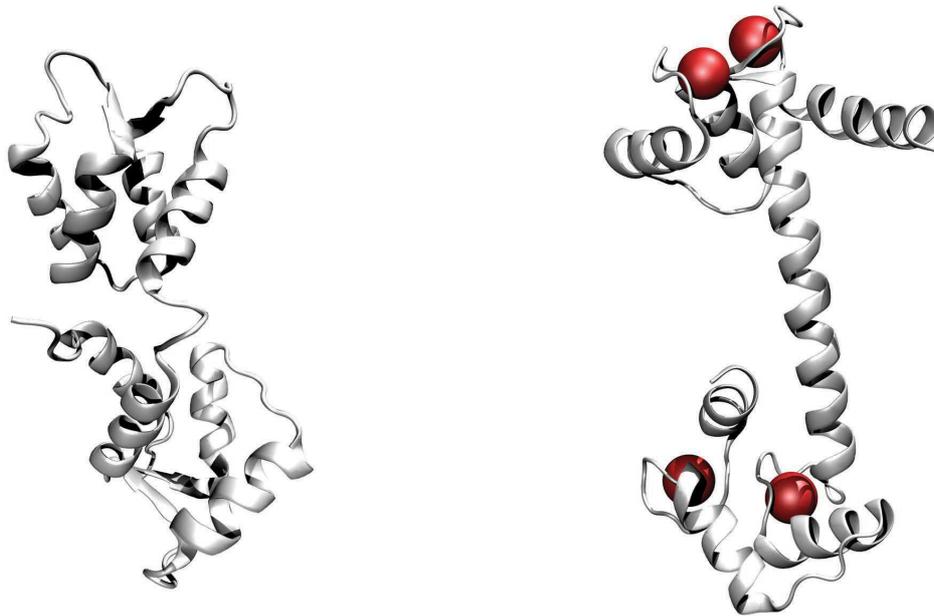


Abbildung 60: Tertiärstruktur von Calmodulin. Links: Metallfreies CaM mit flexibler Region in der verbindenden α -Helix (apo-Calmodulin, Kennung in der 'Protein Data Bank'³⁵⁰ (PDB-Code): 1CFC³⁵¹). Rechts: CaM mit vier gebundenen Ca^{2+} (holo-Form, PDB-Code: 1CLL³⁵²). Die Bindung von Calcium induziert eine Konformationsänderung, die zu einer Streckung des Proteins führt.

an die N-terminalen Domäne binden.^{346–348} Die Anzahl besetzter Bindungsstellen und die Art gebundener Ionen bestimmen die Möglichkeiten der Interaktion von Calmodulin.^{335,349}

Durch diese metallionenabhängige Modulation von Stoffwechselprozessen kann Calmodulin eine entscheidende Rolle in der Schwermetalltoxizität spielen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Reihe von Metallionen an Calmodulin binden und dessen Aktivität verändern.^{353–357} Vor allem die dreiwertigen Lanthanide sind potentielle Interaktionspartner. Der Ionenradius dieser Metalle ist abhängig von der Koordinationszahl. Ausgehend von einer Koordinationszahl von 7 liegen die Radien zwischen 0,93 Å für Ytterbium und 1,07 Å für Cer.³⁵⁸ Bei gleicher Koordinationszahl hat Calcium einen Ionenradius von 1,06 Å. Somit ist eine Substitution von Calcium durch Lanthanide sterisch nicht eingeschränkt. Für eine Reihe biologischer Systeme konnte der Austausch von Calcium durch Lanthanide gezeigt werden.^{359–363} Dieser Austausch wird mit unterschiedlichen metabolischen Veränderungen in Verbindung gebracht.^{364–366}

Der Austausch von Calcium in biologischen Systemen in Kombination mit der Lumineszenz der Lanthanide eröffnet ein interessantes Einsatzgebiet dieser Metalle als molekulare Sonden.^{277,367–369} Die Europium(III)-Bindung an Calmodulin ist dafür ein Mustersystem und wurde bereits mehrfach untersucht.^{297,370,371}

Probenvorbereitung und Experimente

Das Calmodulin-codierende Plasmid wurde freundlicher Weise von Prof. Neal Waxham (The University of Texas / Health Science Center at Houston) zur Verfügung gestellt. Eine Sequenzierung des Plasmides ergab 100 % Identität zu publizierten Sequenzen für Säugetier-Calmodulin. Die Expression von CaM erfolgte in *Escherichia coli*. Das Plasmid wurde mittels Hitzeschock in den Stamm BL21(DE3)pLysS transformiert. Es wurde zunächst eine Vorkultur der Zellen in 20 ml LB-Medium³⁷² angesetzt. Dieser wurden 100 µg/ml Ampicilin sowie 34 µg/ml Chloramphenicol als Selektionsdruck hinzugegeben. Am Folgetag wurden die Zellen in 400 ml LB-Medium bis zu einer optischen Dichte von 0,6 kultiviert. Anschließend wurde die Überexpression von Calmodulin durch Zugabe von IPTG (Isopropyl-β-D-thiogalactopyranosid) induziert. Sechs Stunden nach der Induktion wurden die Zellen durch Zentrifugation geerntet. Die weitere Isolierung des Proteins basiert auf der Änderung der Hydrophobizität von Calmodulin nach Calciumbindung³⁷³ und wurde nach dem Protokoll von Park *et al.* durchgeführt.³⁴¹ Mit Hilfe der Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamidgelelektrophorese (SDS-Page) wurde die Reihtheit des isolierten Proteins verifiziert. CaM wurde anschließend gefriergetrocknet und bei 4°C gelagert.

Die Konzentration von Calmodulin in Lösung wurde über die Absorption bei 280 nm bestimmt. Bei 280 nm absorbieren nur die Aminosäuren Tryptophan (Trp) und Tyrosin (Tyr) sowie das Disulfid Cystin, dass sich aus zwei Cysteinen bilden kann. Damit lässt sich der Extinktionskoeffizient von Proteinen nach folgender Formel berechnen.

$$E_{Protein} = l_{Trp} \cdot E_{Trp} + m_{Tyr} \cdot E_{Tyr} + n_{Cystin} \cdot E_{Cystin} \quad (33)$$

mit

l, m, n = Anzahl der Aminosäure in Primärsequenz

E = Extinktionskoeffizient der Aminosäure

Der Extinktionskoeffizienten für Tryptophan ist $E_{Trp}=5500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, für Tyrosin ist $E_{Tyr}=1490\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ und für Cystin $E_{Cystin}=125\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.³⁷⁴ Damit ergibt sich für Calmodulin, das ausschließlich zwei Tyrosine enthält, ein Extinktionskoeffizient von $E_{CaM}=2980\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

In einem ersten Experiment wird die Sättigung von Calmodulin mit Europium(III) untersucht. Dazu wurde eine Lösung mit $8,3\cdot 10^{-6}\text{ M CaM}$ und $0,1\text{ M NaCl}$ auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Durch die Wahl des niedrigen pH-Wertes sollte unspezifische Bindung an der Proteinoberfläche verhindert werden. Eine weitere Lösung, die zusätzlich 10^{-4} M EuCl_3 enthielt, wurde genutzt, um die gewünschten Eu(III)-Konzentrationen einzustellen. Durch Zugabe entsprechender Volumina wurden Ligand-zu-Metallverhältnisse von 0 bis 4,3 realisiert.

Ein zweites Experiment sollte Aufschluss über die Stabilität der gebildeten Komplexe geben. Eine Stammlösung mit 10^{-5} M EuCl_3 , $0,1\text{ M NaCl}$ und einem pH-Wert von 4 wurde zunächst mit Calmodulin titriert. Die Lösung zum titrieren enthielt neben der Stammlösung 10^{-5} M CaM . Ab einer Calmodulinkonzentration von $2,5\cdot 10^{-6}\text{ M}$ wurde mit Calcium titriert. Zum Vermeiden von Verdünnungseffekten enthielt diese Titrierlösung ebenfalls die Stammlösung, $2,5\cdot 10^{-6}\text{ M Calmodulin}$ sowie 10^{-5} M CaCl_2 bei einem pH-Wert von 4.

Ergebnisse

Die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie wurde an dem in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen System durchgeführt. Die zusammengeführten TRLFS-Daten wurden anschließend mit PARAFAC untersucht. Dazu wurden die Einschränkung auf positive Werte sowie die Erweiterung ExpConst genutzt. Die Ergebnisse der PARAFAC-Auswertung der TRLFS-Daten zur Europium(III)-Sättigung von Calmodulin sind in Abbildung 61 dargestellt. Die Daten konnten sehr gut mit zwei Spezies modelliert werden. Das ungebundene Europium(III)-Aquoion kann durch das Bandenverhältnis sowie eine Lumineszenzlebensdauer von $112,5 \pm 1,1\ \mu\text{s}$ eindeutig identifiziert werden. Die zweite Spezies hat eine Lebensdauer von $390 \pm 5\ \mu\text{s}$. Nach der Horrocks-Gleichung (31) entspricht das etwa 2,1 verbleibenden Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre. Dies spricht für eine hochkoordinierende Umgebung und ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Horrocks *et al.* für die Bindung an EF-Hand I und II.³⁷⁰ Der Befund wird durch die Emissionsspektren gestärkt, die bereits bei Raumtemperatur eine

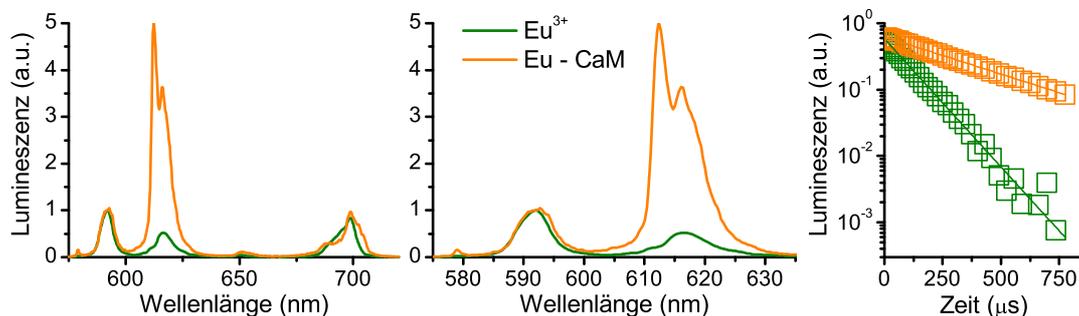


Abbildung 61: Spektren und Lumineszenzlebensdauern von Eu(III)-CaM. $8,3 \cdot 10^{-6}$ M CaM, $0-3,6 \cdot 10^{-5}$ M EuCl_3 , 0,1 M NaCl. Die Zuordnung der Spezies zu entsprechenden Komplexen wird durch die Bandenverhältnisse der Emissionsspektren und die damit verknüpften Lumineszenzlebensdauern unterstützt. $\tau_{\text{Aquo}} = 112,5 \pm 1,1 \mu\text{s}$, $\tau_{\text{Eu-CaM}} = 390 \pm 5 \mu\text{s}$

deutliche Aufspaltung aufweisen. Für eine eindeutige Interpretation der Emissionsspektren wären jedoch Messungen bei Temperaturen < 40 K nötig, um den Grad der Aufspaltung zu identifizieren. Diese zweite Spezies wird dem Eu(III)-CaM-Komplex zugeordnet.

In Abbildung 62 ist die Verteilung der Spezies zu sehen. Einer der großen Vorteile der PARAFAC-Auswertung ist, dass man den Anteil unterschiedlicher Spezies in gemischten Proben extrahieren kann. Dadurch lässt sich die Lumineszenzintensität des Europium(III)-Aquoions in der letzten Probe bestimmen (Stern-Symbol). Zusätzlich wurde eine Probe mit $5 \cdot 10^{-6}$ M EuCl_3 mit identischen Einstellungen gemessen. Durch den linearen Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration konnte so die Konzentration Europium(III)-Aquoions auf $5,2 \cdot 10^{-6}$ M bestimmt werden.

In der Verteilung in Abbildung 62 ist zusätzlich zum Europium(III)-Aquoion auch der Verlauf des Europium(III)-Calmodulin-Komplexes zu sehen. Bedingt durch die konstante Calmodulin-Konzentration nähert sich die Kurve einem Maximalwert an. Dieser ist durch die Anzahl von Europium(III)-Bindungsstellen definiert. Der Verlauf dieser Spezies lässt sich sehr gut durch eine Sättigungsfunktion (34) nachbilden.

$$I(\text{Eu}) = I_0 + \frac{I_{\text{max}} \cdot [\text{Eu}]^n}{k^n + [\text{Eu}]^n} \quad (34)$$

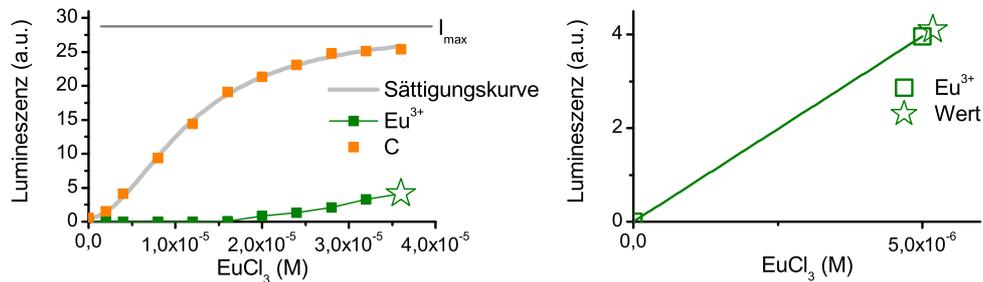


Abbildung 62: Bestimmung der Anzahl von Europium(III)-Bindungsstellen in Calmodulin. $8,3 \cdot 10^{-6}$ M CaM, $0-3,6 \cdot 10^{-5}$ M EuCl_3 , 0,1 M NaCl, pH 4. Links: Die Auswertung mit PARAFAC ergibt zwei Spezies. Eine davon ist dem Europium(III)-CaM Komplex zuzuordnen. Diese Spezies lässt sich sehr gut mit einer allosterischen Sättigungskurve nachbilden (grau). Zusätzlich kann das Eu(III)-Aquoion aus dem gemischten Signal extrahiert werden. Rechts: Durch den linearen Zusammenhang zwischen Lumineszenzintensität und Konzentration einer Spezies kann die Konzentration des Eu(III)-Aquoions bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der eingesetzten Konzentrationen und des Grenzwertes der Sättigungskurve lässt sich damit die Anzahl von Eu(III)-Bindungsstellen ableiten. In diesem Experiment wurde ein Wert von 4,1 Eu(III) pro CaM ermittelt.

mit

$$I(\text{Eu}) = \text{Lumineszenzintensität}$$

$$I_0 = I \text{ für } [\text{Eu}] = 0$$

$$I_{\text{max}} = I \text{ für maximale Sättigung}$$

$$[\text{Eu}] = \text{Europiumkonzentration (total)}$$

$$k = \text{Halbsättigungskonzentration}$$

$$n = \text{Hill-Koeffizient}$$

Dabei wurde ein Hill-Koeffizient von 1,8 ermittelt. Dieser Koeffizient gibt an, wie stark kooperativ die Bindung von Eu(III) an CaM ist. In der Literatur sind Werte von 1,3 bis 1,7 für die Calciumbindung beschrieben.^{343,375,376} Ligandenabhängig kann der Hill-Koeffizient sogar auf über 2 steigen.³⁷⁷ Damit scheint Europium(III) auf ähnliche Weise mit Calmodulin zu interagieren wie Calcium(II). Der Anpassungskurve ist weiterhin zu entnehmen, dass die vollständige Sättigung von Calmodulin noch nicht erreicht ist. Der I_{max} -Wert liegt etwa 10 % über dem letzten gemessenen Wert.

Bei einer totalen Eu(III)-Konzentration von $3,6 \cdot 10^{-5}$ M wurde eine Eu(III)-Aquoionen-Konzentration von $5,2 \cdot 10^{-6}$ M gemessen. Damit sind etwa $3,1 \cdot 10^{-5}$ M Eu(III) an

Calmodulin gebunden. Mit der eingesetzten Calmodulin-Konzentration von $8,3 \cdot 10^{-6}$ M ergibt sich ein Verhältnis von 3,7 Eu(III) pro Calmodulin. Unter Berücksichtigung des etwa 10 % höheren Maximums der Sättigungskurve korrigiert sich dieser Wert auf maximal 4,1 Eu(III) pro Protein. Ausgehend von 4 Calciumbindungsstellen konnte damit die Substitution von Calcium durch Europium(III) nachgewiesen werden.

Mit einer Europium(III)-Konzentration von etwa $1,2 \cdot 10^{-5}$ M ist die Halbsättigung des CaM erreicht. Bei dieser Konzentration ist noch kein Eu(III)-Aquoion lumineszenzspektroskopisch nachweisbar. Die Konzentration ungebundenen Metalls bei halbgesättigtem Protein ist ein Maß für dessen Affinität. Für das Calmodulin-Calcium-System liegt diese Affinität im Bereich 10^{-6} - 10^{-5} M. Somit deutet der spektroskopische Befund auf eine höhere Affinität des Europiums im Vergleich zum Calcium hin.

Zum Überprüfen dieser These wurde versucht, durch Zugabe von Calcium eine Konkurrenz um die Bindungsstellen zu erzeugen. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 63 zu sehen. Die Bildung des Eu(III)-CaM-Komplexes verläuft erwartungsgemäß. Bei einer finalen CaM-Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-6}$ M sind etwa 80 % des gelösten Eu(III) an das Protein gebunden. Anschließend wurde die Calciumkonzentration der Lösung schrittweise erhöht. Dabei ist zu erkennen, dass Eu(III) auch bei hohen Calciumkonzentrationen nicht effektiv verdrängt werden kann. Bei einer Calciumkonzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ M ist die Konzentration des Europium-Aquoions von 2 auf etwa $4 \cdot 10^{-6}$ M gestiegen. Damit sind bei einem 500-fachen Überschuss von Calcium immer noch knapp 60 % des Eu(III) gebunden. Man kann davon ausgehen, dass die Affinität von Calmodulin zu Europium etwa 3 Größenordnungen über der Affinität zu Calcium liegt.

Die Identifizierung der Spezies in diesem Experiment basiert wiederum auf den lumineszenzspektroskopischen Parametern. Auch hier passen die Bandenverhältnisse für das Aquoion und die Aufspaltung beim Eu(III)-CaM-Komplex. Außerdem reproduzieren die extrahierten Lumineszenzlebensdauern von $\tau_{Aquo} = 111,8 \pm 2,5 \mu s$ und $\tau_{CaM} = 395 \pm 6 \mu s$ sehr gut die Ergebnisse aus dem ersten Teilversuch.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass PARAFAC auch auf komplexere Lanthanid-Systeme anwendbar ist. In dem ersten einfachen Experiment konnte durch das Messen von elf Proben und einem Eu(III)-Standard die Anzahl der Eu(III)-Bindungsstellen sehr genau bestimmt werden. Für Liganden, die sich nur schwer in nativem Zustand abtrennen lassen, sollte das die Methode der Wahl darstellen. Im zweiten Ex-

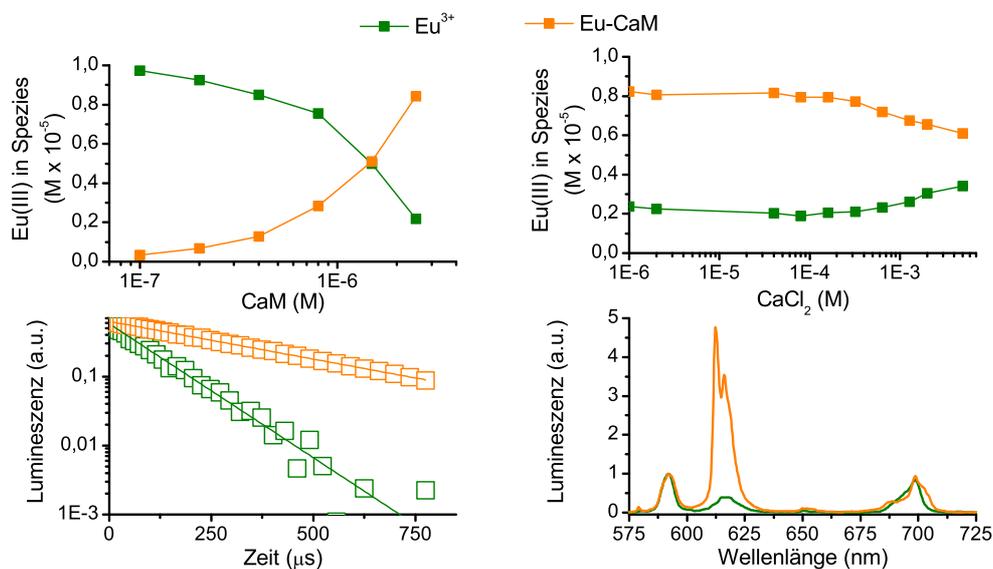


Abbildung 63: Calcium Titration des Eu(III)-CaM-Komplex.

periment wurde gezeigt, dass die Affinität von Eu(III) zu Calmodulin sehr viel größer ist, als die von Calcium(II). Somit können auch schon geringste Mengen Eu(III) in der Lage sein Calcium zu verdrängen. Damit verbunden wäre eine Störung der Calmodulin vermittelten Calciumsignalkaskade und der davon abhängigen Stoffwechselprozesse.

Die Nutzung der entwickelten mathematischen Verfahren hat zum molekularen Verständnis der komplexen Protein-Metall-Wechselwirkung beigetragen. Dabei wurde das hohe Potential von Europium(III) zur Verwendung als molekulare Sonde in biochemischen Systemen bestätigt.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Einsatzmöglichkeiten von PARAFAC für Speziationsuntersuchungen von Metallionen untersucht. Dazu wurde das Programmpaket 'N-way Toolbox' in der Software Matlab genutzt, um spektroskopische Daten mathematisch zu entfalten.

Mit Hilfe dieses Paketes konnten erstmals Uranyl(VI)-Hydrolysedaten auf Basis von Anregungsspektren analysiert werden. Es wurde demonstriert, dass der ferne UV-Bereich (<370 nm) der Anregungsspektren sehr sensitiv für Änderungen der Uranyl(VI)-Koordinationsphäre ist. Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen (TD-DFT) konnte eine Übertragung von Elektronenladung von äquatorialen Liganden (LMCT) als Ursache für die spezifische Anregung in diesem Bereich identifiziert werden. Weiterhin wurde durch quantenmechanische Berechnungen die korrekte Bezeichnung der drei positiv geladenen Komplexe verifiziert. Damit konnte eine bisher fehlende Signal-Struktur-Beziehung generiert werden. Für Uranyl(VI)-Systeme mit hinreichender Quantenausbeute ist die Datenanalyse auf Basis der Anregungs-Emissions-Messungen daher besonders zu empfehlen.

Zusätzlich wurde der bestehende PARAFAC-Algorithmus der 'N-way Toolbox' erfolgreich erweitert. Die erste Erweiterung ExpConst ist eine Einschränkung des extrahierten zeitlichen Lumineszenzverlaufes auf zugrundeliegende physikalische Prinzipien. Die Intensitätsabnahme der Lumineszenz mit der Zeit folgte in den untersuchten Systemen einer Exponentialfunktion. Mit dieser Einschränkung ist die Auswertung zeitaufgelöster lumineszenzspektroskopischer Daten deutlich verbessert worden. Somit war es möglich, eine umfassende lumineszenzspektroskopische Analyse der Uranyl(VI)-Hydrolysespezies für zwei unterschiedliche Konzentrationsbereiche (10^{-5} und 10^{-8} M) zu generieren. Dabei wurden das Uranyl(VI)-Aquoion sowie die Hydroxospezies mit den Stöchiometrien 1:1, 1:2, 3:5, 3:7 und 1:3 ausführlich charakterisiert.

Zur Optimierung der Verteilung einzelner Spezies wurde die Erweiterung SpecConst für PARAFAC entwickelt. Mit diesem Algorithmus wird die optimierte PARAFAC-Verteilung an eine chemische Speziation angepasst. Damit ist es nun möglich, thermodynamische Daten direkt aus spektroskopischen Serien zu extrahieren. Mit dieser Erweiterung wurde erstmals die Uranyl(VI)-Hydrolyse im Spurenbereich ($\approx 2,4$ ppb) untersucht. Die extrahierten thermodynamischen Konstanten unterscheiden sich teilweise deutlich von den Werten, welche die NEA vorschlägt. Dies kann die Zuverlässigkeit und Genauigkeit von Speziationsrechnungen und damit auch die Risikobewertung für kontaminierte Regionen verbessern.

Im Rahmen der Arbeit wurde gezeigt, dass die SpecConst Erweiterung für PARAFAC nicht auf die Auswertung dreidimensionaler Datensätze beschränkt ist, wie sie mit TRLFS und Anregungs-Emissions-Messungen generiert werden können. Die Qualität und Interpretierbarkeit der PARAFAC-Ergebnisse einer zweidimensionalen absorptionspektroskopischen Serie wurde durch den Einsatz von SpecConst deutlich verbessert. Weitere spektroskopische Techniken wie etwa Infrarot-Spektroskopie und Röntgenabsorptionsspektroskopie können von dieser Methode profitieren.

Unter Berücksichtigung theoretischer Grundlagen der Uranyl(VI)-Lumineszenz wurde ein moderner Ansatz zur Entfaltung von Emissionsspektren entwickelt. Dieser ermöglicht nicht nur die Nutzung der Raman-Spektroskopie als komplementäre Methode, sondern erlaubt auch die Extraktion struktureller Informationen aus den Emissionsspektren. Ein Wissen über die damit verbundene Bindungsstärke der 'yl'-Einheit lässt Rückschlüsse über die äquatoriale Koordinationssphäre zu. Neben Raman sind auch hier wieder quantenmechanische Methode zur Validierung der Spektrenbezeichnung geeignet.

Die Übertragbarkeit der entwickelten Methoden auf komplexere Systeme wurde am Beispiel des Uranyl(VI)-Carbonat Systems gezeigt. Die Durchführung der Messungen bei niedrigen Temperaturen $T=153$ K verifiziert dabei den gewählten Ansatz zur Entfaltung der Emissionsspektren. Zusätzlich wurde der gemischte Hydroxo-Carbonat-Komplex in dieser experimentellen Serie erstmals lumineszenzspektroskopisch charakterisiert.

Durch die Anwendung der Methoden auf das Uranyl(VI)-Halogenid-System wurde wiederum der Ansatz zur Zerlegung der Emissionsspektren validiert. Das Uranyl(VI)-Chloridsystem wurde umfassend lumineszenzspektroskopisch beschrieben. Die vorge-

schlagene gekoppelte Koordinierung von einem Halogen und Acetonitril an Uranyl(VI) wurde durch die Ergebnisse des Uranyl(VI)-Fluoridsystems gestützt. Diese Arbeiten leisten einen bedeutenden Beitrag zum besseren Verständnis von Mechanismen der Lumineszenzlöschung.

Mit der Europium(III)-Hydrolyse wurden die entwickelten Methoden auf ein weiteres lumineszierendes Metall übertragen. Auch wenn nicht alle offenen Fragen zu diesem System beantwortet werden konnten, so wurde eine Reihe von etablierten Fehlannahmen aufgezeigt. Mindestens eine Eu(III)-Hydrolysespezies ist nicht lumineszenzaktiv. Die entwickelte SpecConst Erweiterung für PARAFAC konnte dabei erfolgreich mit der Annahme einer nicht-detektierbaren Spezies angewendet werden. Da Lumineszenzlöschung ein universelles Phänomen ist, wird der Anwendungsbereich von SpecConst damit deutlich erweitert.

Auch für Europium(III) fanden die entwickelten Methoden an einem komplexeren System Anwendung. Am Beispiel der Europium(III)-Bindung an Calmodulin wurde ein einfacher und schneller Ansatz zur Ermittlung der Anzahl von Bindungsstellen entwickelt und mit hoher Präzision validiert. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Affinität von Eu(III) zu Calmodulin sehr viel größer ist, als die von Calcium. Die so gewonnenen Erkenntnisse tragen zu einem besseren Verständnis von Schwermetall-induzierten Störungen von Stoffwechselprozessen bei.

Im Rahmen der Arbeit wurde gezeigt, dass moderne mathematische Verfahren für eine umfassende Auswertung spektroskopischer Daten essentiell sind. Die zu diesem Zweck entwickelten Algorithmen sind auf eine Vielzahl spektroskopischer Methoden übertragbar. Mögliche Techniken sind neben der Lumineszenzspektroskopie auch absorptionsspektroskopischen Verfahren, wie zum Beispiel IR, UV/VIS und EXAFS. Das breite chemische Anwendungsspektrum reicht dabei von schnellen Deprotonierungsreaktionen bis hin zu komplexen biochemischen Prozessen, die für die Umwelt relevant sind. Unter Verwendung der entwickelten Prinzipien wurde ein fundamentaler Beitrag zur Speziationsanalytik geliefert. Zusätzlich wurde, durch die Kombination von Spektroskopie, theoretischen Grundlagen und quantenchemischen Methoden, ein molekulares Prozessverständnis für die untersuchten Systeme generiert.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Bertani, Lysogeny at mid-twentieth century: P1, P2, and other experimental systems, *J. Bacteriol.*, 2004, 186, 595–600.
- [2] R. Xie, W. Johnson, S. Spayd, G. S. Hall und B. Buckley, Arsenic speciation analysis of human urine using ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 2006, 578, 186–194.
- [3] W. Dong und S. C. Brooks, Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion exchange method, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 4689–4695.
- [4] J. Bayona, Supercritical fluid extraction in speciation studies, *Trends Anal. Chem.*, 2000, 19, 107–112.
- [5] H. Sodaye, S. Nisan, C. Poletiko, S. Prabhakar und P. Tewari, Extraction of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination plants, *Desalination*, 2009, 235, 9–32.
- [6] W. Li, J. Zhao, C. Li, S. Kiser und R. Jack Cornett, Speciation measurements of uranium in alkaline waters using diffusive gradients in thin films technique, *Anal. Chim. Acta*, 2006, 575, 274–280.
- [7] A. C. Fournier, K. L. Shafran und C. C. Perry, Potentiometric determination of the ‘formal’ hydrolysis ratio of aluminium species in aqueous solutions, *Anal. Chim. Acta*, 2008, 607, 61–73.
- [8] P. L. Zanonato, D. B. Plinio und I. Grenthe, A calorimetric study of the hydrolysis and peroxide complex formation of the uranyl(VI) ion., *Dalton Trans.*, 2014, 43, 2378–2383.
- [9] Z. Szabó, T. Toraiishi, V. Vallet und I. Grenthe, Solution coordination chemistry of actinides: Thermodynamics, structure and reaction mechanisms, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 784–815.
- [10] C. Moulin, On the use of time-resolved laser-induced fluorescence (TRLIF) and electrospray mass spectrometry (ES-MS) for speciation studies, *Radiochim. Acta*, 2003, 91, 651–658.
- [11] C. Walther, M. Fuss und S. Buchner, Formation and hydrolysis of polynuclear Th (IV) complexes – a nano-electrospray mass-spectrometry study, *Radiochim. Acta*, 2008, 96, 411–426.
- [12] H. Zhao, H. Liu und J. Qu, Effect of pH on the aluminum salts hydrolysis during coagulation process: Formation and decomposition of polymeric aluminum species, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 330, 105–112.
- [13] N. G. Tsierkezos, J. Roithová, D. Schröder, M. Ončák und P. Slavíček, Can electrospray mass spectrometry quantitatively probe speciation? Hydrolysis of uranyl nitrate studied by gas-phase methods, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 6287–6296.

- [14] M. Steppert, C. Walther, M. Fuss und S. Büchner, On the polymerization of hexavalent uranium. An electrospray mass spectrometry study., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2012, 26, 583–591.
- [15] D. Schröder, L. Ducháčková, J. Tarábek, M. Karwowska, K. J. Fijalkowski, M. Ončák und P. Slavíček, Direct observation of triple ions in aqueous solutions of nickel(II) sulfate: A molecular link between the gas phase and bulk behavior, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 2444–2451.
- [16] Y. Gong, H.-S. Hu, G. Tian, L. Rao, J. Li und J. K. Gibson, A tetrapositive metal ion in the gas phase: thorium (IV) coordinated by neutral tridentate ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 6885–6888.
- [17] K. Müller, V. Brendler und H. Foerstendorf, Aqueous uranium(VI) hydrolysis species characterized by attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy., *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 10127–10134.
- [18] F. Quilès, C. Nguyen-Trung, C. Carteret und B. Humbert, Hydrolysis of uranyl(VI) in acidic and basic aqueous solutions using a noncomplexing organic base: A multivariate spectroscopic and statistical study., *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 2811–2823.
- [19] G. S. Groenewold, A. K. Gianotto, K. C. Cossel, M. J. Van Stipdonk, D. T. Moore, N. Polfer, J. Oomens, W. A. De Jong und L. Visscher, Vibrational spectroscopy of mass-selected [UO₂(ligand)_n]²⁺ complexes in the gas phase: Comparison with theory, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 4802–4813.
- [20] Y.-J. Hu, K. E. Knope, S. Skanthakumar, M. G. Kanatzidis, J. F. Mitchell und L. Soderholm, Understanding the role of aqueous solution speciation and its application to the directed syntheses of complex oxidic Zr chlorides and sulfates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 14240–14248.
- [21] S. Thürmer, R. Seidel, W. Eberhardt, S. E. Bradforth und B. Winter, Ultrafast Hybridization Screening in Fe³⁺ Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 12528–12535.
- [22] Y. Hashimoto, N. Yamaguchi, M. Takaoka und K. Shiota, EXAFS speciation and phytoavailability of Pb in a contaminated soil amended with compost and gypsum, *Sci. Total Environ.*, 2011, 409, 1001–1007.
- [23] H. Moll, A. Rossberg, R. Steudtner, B. Drobot, K. Müller und S. Tsushima, Uranium (VI) Chemistry in Strong Alkaline Solution: Speciation and Oxygen Exchange Mechanism, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 1585–1593.
- [24] K. E. Knope und L. Soderholm, Solution and solid-state structural chemistry of actinide hydrates and their hydrolysis and condensation products, *Chem. Rev.*, 2012, 113, 944–994.
- [25] W. Runde, Spectroscopies for environmental studies of actinide species, *Los Alamos Science*, 2000, 26, 412–415.
- [26] C. C. May, P. J. Worsfold und M. J. Keith-Roach, Analytical techniques for speciation analysis of aqueous long-lived radionuclides in environmental matrices, *TrAC*, 2008, 27, 160–168.
- [27] H.-R. Cho, E. C. Jung und K. Y. Jee, Probe beam detection of laser-induced breakdown for measuring solubility of actinide compounds, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, 47, 3530–3532.
- [28] E. Jung, H.-R. Cho, K. Park, J.-W. Yeon und K. Song, Nanoparticle sizing by a laser-induced breakdown detection using an optical probe beam deflection, *Appl. Phys. B*, 2009, 97, 867–875.

- [29] H. Monjushiro, H. Hara und Y. Yokoyama, Identification of uranium (V) in photoreduced uranyl compounds by photoacoustic spectroscopy, *Polyhedron*, 1992, 11, 845–846.
- [30] I.-T. Ho, J. L. Sessler, S. S. Gambhir und J. V. Jokerst, Parts per billion detection of uranium with a porphyrinoid-containing nanoparticle and in vivo photoacoustic imaging, *Analyst*, 2015, 140, 3731–3737.
- [31] V. Eliet, I. Grenthe und G. Bidoglio, Time-resolved laser-induced fluorescence of uranium (VI) hydroxo-complexes at different temperatures, *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54, 99–105.
- [32] I. Billard, E. Ansoborlo, K. Apperson, S. Arpigny, M. E. Azenha, D. Birch, P. Bros, H. D. Burrows, G. Choppin, L. Couston, V. Dubois, T. Fanghänel, G. Geipel, S. Hubert, J. I. Kim, T. Kimura, R. Klenze, A. Kronenberg, M. Kumke, G. Lagarde, G. Lamarque, S. Lis, C. Madic, G. Meinrath, C. Moulin, R. Nagaishi, D. Parker, G. Planque, F. Scherbaum, E. Simoni, S. Sinkov und C. Viallesoubranne, Aqueous solutions of uranium(VI) as studied by time-resolved emission spectroscopy: A round-robin test., *Appl. Spectrosc.*, 2003, 57, 1027–1038.
- [33] *Standardization and quality assurance in fluorescence measurements I*, Ed. U. Resch-Genger, Springer Berlin Heidelberg, 2008, Vol. 5.
- [34] B. Drobot, R. Steudtner, J. Raff, G. Geipel, V. Brendler und S. Tsushima, Combining Luminescence Spectroscopy, Parallel Factor Analysis and Quantum Chemistry to Reveal Metal Speciation – a Case Study of Uranyl(VI) Hydrolysis, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 964–972.
- [35] K. F. Smith, N. D. Bryan, A. N. Swinburne, P. Bots, S. Shaw, L. S. Natrajan, J. F. W. Mosselmans, F. R. Livens und K. Morris, U(VI) behaviour in hyperalkaline calcite systems, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, 148, 343–359.
- [36] E. Balboni, J. M. Morrison, Z. Wang, M. H. Engelhard und P. C. Burns, Incorporation of Np(V) and U(VI) in carbonate and sulfate minerals crystallized from aqueous solution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, 151, 133–149.
- [37] D. L. Jones, M. B. Andrews, A. N. Swinburne, S. W. Botchway, A. D. Ward, J. R. Lloyd und L. S. Natrajan, Fluorescence spectroscopy and microscopy as tools for monitoring redox transformations of uranium in biological systems, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 5133–5138.
- [38] F. Guimet, J. Ferré, R. Boqué und F. X. Rius, Application of unfold principal component analysis and parallel factor analysis to the exploratory analysis of olive oils by means of excitation–emission matrix fluorescence spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, 2004, 515, 75–85.
- [39] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer und A. D. Zuberbühler, Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data–II: SPECFIT: two user-friendly programs in basic and standard FORTRAN 77., *Talanta*, 1985, 32, 257–264.
- [40] J. C. E. da Silva und A. A. Machado, Evolving factor analysis of synchronous fluorescence spectra of humic substances in the presence of Cu(II), *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1995, 27, 115–128.
- [41] H. F. Kaiser, The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis, *Psychometrika*, 1958, 23, 187–200.
- [42] I. Grenthe, J. Fuger, R. J. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, Nguyen-Trung und H. Wanner, *Chemical thermodynamics of uranium*, North-Holland Amsterdam, 1992.

- [43] R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D. A. Palmer, I. Grenthe und M. H. Rand, *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*, Elsevier Amsterdam, 2003.
- [44] G. Meinrath, Aquatic chemistry of uranium, *FOG*, 1998, 1, 1–101.
- [45] H. Moriyama, T. Sasaki, T. Kobayashi und I. Takagi, Systematics of polymeric hydrolysis constants of actinide ions, *J. Alloys Compd.*, 2006, 408–412, 1302–1306.
- [46] P. L. Zanonato, P. Di Bernardo und I. Grenthe, Chemical equilibria in the binary and ternary uranyl (VI)–hydroxide–peroxide systems, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 3380–3386.
- [47] C. E. Rowland und C. L. Cahill, Capturing hydrolysis products in the solid state: Effects of pH on uranyl squarates under ambient conditions, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 8668–8673.
- [48] C. E. Rowland und C. L. Cahill, Hydrothermal synthesis of uranyl squarates and squarate-oxalates: Hydrolysis trends and in situ oxalate formation, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 6716–6724.
- [49] C. J. Chisholm-Brause, J. M. Berg, R. A. Matzner und D. E. Morris, Uranium(VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 233, 38–49.
- [50] A. Manceau, M. A. Marcus und N. Tamura, Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques, *Rev. Mineral. Geochem.*, 2002, 49, 341–428.
- [51] W. Runde, The chemical interactions of actinides in the environment, *Los Alamos Science*, 2000, 26, 392–411.
- [52] H. Geckeis, J. Lützenkirchen, R. Polly, T. Rabung und M. Schmidt, Mineral–water interface reactions of actinides, *Chem. Rev.*, 2013, 113, 1016–1062.
- [53] S. Jonnalagadda und P. P. Rao, Toxicity, bioavailability and metal speciation, *Comp Biochem Physiol C Pharmacol Toxicol Endocrinol*, 1993, 106, 585–595.
- [54] M. Bissen und F. H. Frimmel, Arsenic - a Review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 2003, 31, 9–18.
- [55] M. Shahid, E. Pinelli und C. Dumat, Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands, *J. Hazard. Mater.*, 2012, 219, 1–12.
- [56] L. Guerrini, I. Rodriguez-Loureiro, M. A. Correa-Duarte, Y. H. Lee, X. Y. Ling, F. J. G. de Abajo und R. A. Alvarez-Puebla, Chemical speciation of heavy metals by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy: Identification and quantification of inorganic-and methyl-mercury in water, *Nanoscale*, 2014, 6, 8368–8375.
- [57] D. M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.-G. Danielsson, H. Muntau, H. P. van Leeuwen und R. Lobinski, Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000), *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1453–1470.
- [58] G. R. Choppin, Solution chemistry of the actinides, *Radiochim. Acta*, 1983, 32, 43–54.

- [59] M. Altmaier, X. Gaona und T. Fanghänel, Recent advances in aqueous actinide chemistry and thermodynamics, *Chem. Rev.*, 2013, 113, 901–943.
- [60] J. Bruno, I. Casas, B. Lagerman und M. Munoz, MRS Proceedings, 1986, p. 153.
- [61] I. Grenthe, G. Bidoglio und N. Omenetto, Use of thermal lensing spectrophotometry (TLS) for the study of mononuclear hydrolysis of uranium(IV), *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 71–74.
- [62] I. Casas, J. de Pablo, J. GIMenez, M. E. Torrero, J. Bruno, E. Cera, R. J. Finch und R. C. Ewing, The role of pe, pH, and carbonate on the solubility of UO_2 and uraninite under nominally reducing conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62, 2223–2231.
- [63] V. Neck und J. Kim, Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta*, 2001, 89, 1.
- [64] C. M. Bethke und S. Yeakel, *The Geochemist's Workbench, Release 11*, Aqueous Solutions, LLC, Champaign, 2016.
- [65] S. C. Sheppard, M. I. Sheppard, M.-O. Gallerand und B. Sanipelli, Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium, *J. Environ. Radioact.*, 2005, 79, 55–83.
- [66] H. M. Hartmann, F. A. Monette und H. I. Avci, Overview of toxicity data and risk assessment methods for evaluating the chemical effects of depleted uranium compounds, *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 2000, 6, 851–874.
- [67] E. S. Craft, A. W. Abu-Qare, M. M. Flaherty, M. C. Garofolo, H. L. Rincavage und M. B. Abou-Donia, Depleted and natural uranium: Chemistry and toxicological effects, *J. Toxicol. Environ. Health*, 2004, 7, 297–317.
- [68] A. Dedieu, F. Bérenguer, C. Basset, O. Prat, E. Quéméneur, O. Pible und C. Vidaud, Identification of uranyl binding proteins from human kidney-2 cell extracts by immobilized uranyl affinity chromatography and mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216, 5365–5376.
- [69] B. Li, J. Raff, A. Barkleit, G. Bernhard und H. Foerstendorf, Complexation of U(VI) with highly phosphorylated protein, phosvitin: A vibrational spectroscopic approach, *J. Inorg. Biochem.*, 2010, 104, 718–725.
- [70] S. Berto, F. Crea, P. G. Daniele, A. Gianguzza, A. Pettignano und S. Sammartano, Advances in the investigation of dioxouranium (VI) complexes of interest for natural fluids, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 63–81.
- [71] L. Qi, C. Basset, O. Averseng, E. Quéméneur, A. Hagège und C. Vidaud, Characterization of UO_2^{2+} binding to osteopontin, a highly phosphorylated protein: Insights into potential mechanisms of uranyl accumulation in bones, *Metallomics*, 2014, 6, 166–176.
- [72] L. Zhou, M. Bosscher, C. Zhang, S. Özçubukçu, L. Zhang, W. Zhang, C. J. Li, J. Liu, M. P. Jensen, L. Lai und C. He, A protein engineered to bind uranyl selectively and with femtomolar affinity, *Nat. Chem*, 2014, 6, 236–241.
- [73] M. R. Duff und C. V. Kumar, Site-Selective Photocleavage of Proteins by Uranyl Ions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 137–139.

- [74] S. T. Liddle, The Renaissance of Non-Aqueous Uranium Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 8604–8641.
- [75] P. C. Burns, U6+ minerals and inorganic compounds: Insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures, *Can. Mineral.*, 2005, 43, 1839–1894.
- [76] A. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, 102. Ed., 2007.
- [77] D. L. Clark, M. P. Neu, W. Runde und D. W. Keogh, Uranium and uranium compounds, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2006, 392–454.
- [78] N. E. Christensen und B. Seraphin, Relativistic band calculation and the optical properties of gold, *Phys. Rev. B*, 1971, 4, 3321.
- [79] L. J. Norrby, Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks?, *J. Chem. Educ.*, 1991, 68, 110.
- [80] K. S. Pitzer, Relativistic effects on chemical properties, *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12, 271–276.
- [81] P. Pyykkö, Relativistic effects in structural chemistry, *Chem. Rev.*, 1988, 88, 563–594.
- [82] M. Seth, M. Dolg, P. Fulde und P. Schwerdtfeger, Lanthanide and actinide contractions: Relativistic and shell structure effects, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 6597–6598.
- [83] N. Kaltsoyannis, Relativistic effects in inorganic and organometallic chemistry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1, 1–12.
- [84] M. R. MacDonald, M. E. Fieser, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche und W. J. Evans, Identification of the +2 Oxidation State for Uranium in a Crystalline Molecular Complex, [K(2.2.2-Cryptand)][(C₅H₄SiMe₃)₃U], *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 13310–13313.
- [85] A. R. Fox, S. C. Bart, K. Meyer und C. C. Cummins, Towards uranium catalysts, *Nature*, 2008, 455, 341–349.
- [86] E. Barnea und M. S. Eisen, Organoactinides in catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 855–899.
- [87] T. Andrea und M. S. Eisen, Recent advances in organothorium and organouranium catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 550–567.
- [88] D. P. Halter, F. W. Heinemann, J. Bachmann und K. Meyer, Uranium-mediated electrocatalytic dihydrogen production from water, *Nature*, 2016, 530, 317–321.
- [89] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam und T. J. Marks, Synthesis and properties of bis(pentamethylcyclopentadienyl) actinide hydrocarbyls and hydrides. A new class of highly reactive f-element organometallic compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 6650–6667.
- [90] M. Y. He, G. Xiong, P. J. Toscano, R. L. Burwell Jr und T. J. Marks, Supported organoactinides. Surface chemistry and catalytic properties of alumina-bound cyclopentadienyl and pentamethylcyclopentadienyl thorium and uranium hydrocarbyls and hydrides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 641–652.

- [91] M. Ephritikhine, Synthesis, structure, and reactions of hydride, borohydride, and aluminohydride compounds of the f-elements, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 2193–2242.
- [92] M. Ohi, Y. Li, Y. Cheng und T. Walz, Negative staining and image classification – Powerful tools in modern electron microscopy, *Biol Proced Online*, 2004, 6, 23–34.
- [93] *Depleted uranium: sources, exposure and health effects*, Ed. B. Smith und A. Jackson, Geneva: World Health Organization, 2001.
- [94] K. Wilcken, T. Barrows, L. Fifield, S. Tims und P. Steier, AMS of natural ^{236}U and ^{239}Pu produced in uranium ores, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2007, 259, 727–732.
- [95] A. Geissler und S. Selenska-Pobell, Addition of U(VI) to a uranium mining waste sample and resulting changes in the indigenous bacterial community, *Geobiology*, 2005, 3, 275–285.
- [96] J. G. Catalano, J. P. McKinley, J. M. Zachara, S. M. Heald, S. C. Smith und G. E. Brown, Changes in uranium speciation through a depth sequence of contaminated Hanford sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 2517–2524.
- [97] P. Reeve und K. Eilbeck, The 11th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, 2007, p. 431.
- [98] L. Newsome, K. Morris, D. Trivedi, N. Atherton und J. R. Lloyd, Microbial reduction of uranium(VI) in sediments of different lithologies collected from Sellafield, *Appl. Geochem.*, 2014, 51, 55–64.
- [99] D. Li, D. I. Kaplan, H.-S. Chang, J. C. Seaman, P. R. Jaffé, P. K. van Groos, K. G. Scheckel, C. U. Segre, N. Chen, D.-T. Jiang, M. Newville und A. Lanzirotti, Spectroscopic Evidence of Uranium Immobilization in Acidic Wetlands by Natural Organic Matter and Plant Roots, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49, 2823–2832.
- [100] V. Metz, H. Geckeis, E. Gonzalez-Robles, A. Loida, C. Bube und B. Kienzler, Radionuclide behaviour in the near-field of a geological repository for spent nuclear fuel, *Radiochim. Acta*, 2012, 100, 699–713.
- [101] Y. Suzuki, S. D. Kelly, K. M. Kemner und J. F. Banfield, Radionuclide contamination: Nanometre-size products of uranium bioreduction, *Nature*, 2002, 419, 134–134.
- [102] Y. Wang, M. Frutschi, E. Suvorova, V. Phrommavanh, M. Descostes, A. A. Osman, G. Geipel und R. Bernier-Latmani, Mobile uranium(IV)-bearing colloids in a mining-impacted wetland, *Nat. Commun.*, 2013, 4, 1–9.
- [103] P. C. Burns, R. C. Ewing und A. Navrotsky, Nuclear fuel in a reactor accident, *Science*, 2012, 335, 1184–1188.
- [104] H. Thompson, B. Weedon und C. Gullis, *Nomenclature of inorganic chemistry*, Butterworths, 1970.
- [105] T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton und N. G. Connelly, *Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005*, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [106] R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 581.

- [107] R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: underlying theories, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, 643.
- [108] R. G. Pearson, in *Chemical Hardness*, Springer, 1993, Vol. 80, pp. 1–10.
- [109] R. G. Pearson, The HSAB principle—more quantitative aspects, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 240, 93–98.
- [110] S. Woodward, HSAB matching and mismatching in selective catalysis and synthesis, *Tetrahedron*, 2002, 58, 1017–1050.
- [111] I. V. Pletnev und V. V. Zernov, Classification of metal ions according to their complexing properties: A data-driven approach, *Anal. Chim. Acta*, 2002, 455, 131–142.
- [112] T. W. Hayton, Metal–ligand multiple bonding in uranium: structure and reactivity, *Dalton Trans.*, 2010, 39, 1145–1158.
- [113] G. Schreckenbach, P. J. Hay und R. L. Martin, Theoretical Study of Stable Trans and Cis Isomers in $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ Using Relativistic Density Functional Theory, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 4442–4451.
- [114] G. Schreckenbach, P. J. Hay und R. L. Martin, Density functional calculations on actinide compounds: Survey of recent progress and application to $[\text{UO}_2\text{X}_4]^{2-}$ (X = F, Cl, OH) and AnF_6 (An = U, Np, Pu), *J. Comput. Chem.*, 1999, 20, 70–90.
- [115] P. L. Arnold, A.-F. Pécharman, E. Hollis, A. Yahia, L. Maron, S. Parsons und J. B. Love, Uranyl oxo activation and functionalization by metal cation coordination, *Nat. Chem*, 2010, 2, 1056–1061.
- [116] G. A. Shamov und G. Schreckenbach, Theoretical study of the oxygen exchange in uranyl hydroxide. An old riddle solved?, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 13735–13744.
- [117] J. Neufeind, L. Soderholm und S. Skanthakumar, Experimental coordination environment of uranyl (VI) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 2733–2739.
- [118] G. Plancque, V. Moulin, P. Toulhoat und C. Moulin, Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence, *Anal. Chim. Acta*, 2003, 478, 11–22.
- [119] C. Moulin, P. Decambox, V. Moulin und J. G. Decaillon, Uranium speciation in solution by time-resolved laser-induced fluorescence, *Anal. Chem.*, 1995, 67, 348–353.
- [120] C. Görller-Walrand und S. De Jaegere, Correlation between the vibronic spectra of the uranyl ion and the geometry of its coordination, *Spectrochim Acta A*, 1972, 28, 257–268.
- [121] J. Bell und R. Biggers, The absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media: Part I. Mathematical resolution of the overlapping band structure and studies of the environmental effects, *J. Mol. Spectrosc.*, 1965, 18, 247–275.
- [122] G. Meinrath, Uranium(VI) speciation by spectroscopy, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1997, 224, 119–126.
- [123] A. Jabłoński, Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes, *Nature*, 1933, 131, 21.
- [124] G. N. Lewis und M. Kasha, Phosphorescence and the triplet state, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, 66, 2100–2116.

- [125] B. Valeur, *Molecular fluorescence: Principles and applications*, John Wiley and Sons, 2001.
- [126] P. Klán und J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds: From concepts to practice*, John Wiley & Sons, 2009.
- [127] N. Sabbatini, M. Guardigli und J.-M. Lehn, Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, 123, 201–228.
- [128] G. R. Choppin und D. R. Peterman, Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, 174, 283–299.
- [129] J.-C. G. Bünzli und C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 1048–1077.
- [130] M. H. Werts, Making sense of lanthanide luminescence, *Sci. Prog.*, 2005, 88, 101–131.
- [131] C. C. Bryden und C. N. Reilley, Europium luminescence lifetimes and spectra for evaluation of 11 europium complexes as aqueous shift reagents for nuclear magnetic resonance spectrometry, *Anal. Chem.*, 1982, 54, 610–615.
- [132] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski und D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision A.2*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [133] N. Kaltsoyannis, Recent developments in computational actinide chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 9–16.
- [134] R. Denning, J. Green, T. Hutchings, C. Dallera, A. Tagliaferri, K. Giarda, N. Brookes und L. Braicovich, Covalency in the uranyl ion: A polarized x-ray spectroscopic study, *J. Chem. Phys.*, 2002, 117, 8008–8020.
- [135] R. G. Denning, Electronic structure and bonding in actinyl ions and their analogs, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 4125–4143.
- [136] K. Pierloot und E. van Besien, Electronic structure and spectrum of UO_2^{2+} and $\text{UO}_2\text{Cl}_2^{2-}$, *J. Chem. Phys.*, 2005, 123, 204309.
- [137] P. Nockemann, K. Servaes, R. Van Deun, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans und C. Görrler-Walrand, Speciation of uranyl complexes in ionic liquids by optical spectroscopy, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 11335–11344.
- [138] C. K. Jørgensen und R. Reisfeld, in *Topics in Inorganic and Physical Chemistry*, Springer, 1982, pp. 121–171.

- [139] S. Kannan, M. A. Moody, C. L. Barnes und P. B. Duval, Fluoride abstraction and reversible photochemical reduction of cationic uranyl (VI) phosphine oxide complexes, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 9206–9212.
- [140] Y. Li, J. Su, E. Mitchell, G. Zhang und J. Li, Photocatalysis with visible-light-active uranyl complexes, *Sci China Chem*, 2013, 56, 1671–1681.
- [141] G. Liu, L. Rao und G. Tian, Theoretical analysis and quantification of the absorption spectra of uranyl complexes with structurally-related tridentate ligands., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 17487–17495.
- [142] R. Denning, T. Snellgrove und D. Woodward, The electronic structure of the uranyl ion: III. Theory, *Mol. Phys.*, 1979, 37, 1109–1143.
- [143] G. Liu und M. Jensen, Theoretical analysis of optical spectra of uranyl in complexes, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 499, 178–181.
- [144] G. Liu, N. P. Deifel, C. L. Cahill, V. V. Zhurov und A. A. Pinkerton, Charge transfer vibronic transitions in uranyl tetrachloride compounds, *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 855–864.
- [145] J. Su, Z. Wang, D. Pan und J. Li, Excited States and Luminescent Properties of UO_2F_2 and Its Solvated Complexes in Aqueous Solution, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 7340–7350.
- [146] F. Réal, V. Vallet, C. Marian und U. Wahlgren, Theoretical investigation of the energies and geometries of photoexcited uranyl (VI) ion: A comparison between wave-function theory and density functional theory, *J. Chem. Phys.*, 2007, 127, 214302.
- [147] P. Wåhlin, C. Danilo, V. Vallet, F. Réal, J.-P. Flament und U. Wahlgren, An investigation of the accuracy of different DFT functionals on the water exchange reaction in hydrated uranyl(VI) in the ground state and the first excited state, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, 4, 569–577.
- [148] D. H. Metcalf, S. Dai, G. Del Cul und L. Toth, Luminescence spectra of single crystals of Cs_2ZrCl_6 : $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ at low temperatures. Vibronic structure of UO_2^{2+} doped in a cubic host, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 5573–5577.
- [149] J. V. Beitz, Similarities and differences in trivalent lanthanide- and actinide-ion solution absorption spectra and luminescence studies, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1994, 18, 159–195.
- [150] H. D. Burrows, A. C. Cardoso, S. J. Formosinho und M. M. Maria da Graça, Photophysics of the excited uranyl ion in aqueous solutions. Part 4.–Quenching by metal ions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F*, 1985, 81, 49–60.
- [151] C. Görrler-Walrand, S. De Houwer, L. Fluyt und K. Binnemans, Spectroscopic properties of uranyl chloride complexes in non-aqueous solvents, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 3292–3298.
- [152] E. van Besien, K. Pierloot und C. Görrler-Walrand, Electronic spectra of uranyl chloride complexes in acetone: A CASSCF/CASPT2 investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 4311–4319.
- [153] R. G. Denning, in *Complexes, Clusters and Crystal Chemistry*, Springer, 1992, pp. 215–276.
- [154] D. P. Wong, A. Y. Wong und E. Y. Wong, Fluorescence Spectrum and Relaxation Time Measurement of $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Br}_4$, *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, 2838–2843.

- [155] R. Denning, D. Foster, T. Snellgrove und D. Woodwark, The electronic structure of the uranyl ion. II. The electronic spectra of $\text{Cs}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ and $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, *Mol. Phys.*, 1979, 37, 1089–1107.
- [156] R. Denning, T. Snellgrove und D. Woodwark, The electronic structure of the uranyl ion. Part I. The electronic spectrum of $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, *Mol. Phys.*, 1976, 32, 419–442.
- [157] J. Plaisier, D. Ijdo, C. de Mello Donega und G. Blasse, Structure and luminescence of barium uranium disilicate ($\text{BaUO}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), *Chem. Mater.*, 1995, 7, 738–743.
- [158] X. Chen, L. Rao und G. Liu, MRS Proceedings, 2003, pp. DD4–6.
- [159] L. S. Natrajan, Developments in the photophysics and photochemistry of actinide ions and their coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 1583–1603.
- [160] E. Jung, H.-R. Cho, M. Baik, H. Kim und W. Cha, Time-resolved laser fluorescence spectroscopy of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 18831–18838.
- [161] Z. Wang, J. M. Zachara, J. Shang, C. Jeon, J. Liu und C. Liu, Investigation of U(VI) Adsorption in Quartz-Chlorite Mineral Mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48, 7766–7773.
- [162] M. Azenha, H. Burrows, S. Formosinho, M. Miguel, A. Daramanyan und I. Khudyakov, On the uranyl ion luminescence in aqueous solutions, *J. Lumin.*, 1991, 48, 522–526.
- [163] M. Lopez und D. Birch, Characterisation of the dimer formed by hydrolysis of uranyl in aqueous solution and its role in the biexponential luminescence decay, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 268, 125–132.
- [164] G. Meinrath, S. Lis, Z. Stryla und C. Noubactep, Lifetime and fluorescence quantum yield of uranium(VI) species in hydrolyzed solutions, *J. Alloys Compd.*, 2000, 300–301, 107–112.
- [165] P. Panak, J. Raff, S. Selenska-Pobell, G. Geipel, G. Bernhard und H. Nitsche, Complex formation of U(VI) with Bacillus-isolates from a uranium mining waste pile, *Radiochim. Acta*, 2000, 88, 71.
- [166] H.-S. Chang, G. V. Korshin, Z. Wang und J. M. Zachara, Adsorption of uranyl on gibbsite: A time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy study., *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 1244–1249.
- [167] L. Le Clainche und C. Vita, Selective binding of uranyl cation by a novel calmodulin peptide, *Environ. Chem. Lett.*, 2006, 4, 45–49.
- [168] Z. Wang, J. M. Zachara, W. Yantasee, P. L. Gassman, C. Liu und A. G. Joly, Cryogenic laser induced fluorescence characterization of U(VI) in Hanford Vadose Zone pore waters., *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 5591–5597.
- [169] R. N. Collins, T. Saito, N. Aoyagi, T. E. Payne, T. Kimura und T. D. Waite, Applications of time-resolved laser fluorescence spectroscopy to the environmental biogeochemistry of actinides, *J. Environ. Qual.*, 2011, 40, 731–741.
- [170] J. Tits, G. Geipel, N. Macé, M. Eilzer und E. Wieland, Determination of uranium(VI) sorbed species in calcium silicate hydrate phases: A laser-induced luminescence spectroscopy and batch sorption study, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 359, 248–256.

- [171] D. Beltrami, F. Mercier-Bion, G. Cote, H. Mokhtari, B. Courtaud, E. Simoni und A. Chagnes, Investigation of the speciation of uranium (VI) in concentrated phosphoric acid and in synergistic extraction systems by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS), *J. Mol. Liq.*, 2014, 190, 42–49.
- [172] R. Steudtner, T. Arnold, G. Geipel und G. Bernhard, Fluorescence spectroscopic study on complexation of uranium(VI) by glucose: A comparison of room and low temperature measurements, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2010, 284, 421–429.
- [173] H. D. Burrows, S. J. Formosinho, M. D. G. Miguel und F. P. Coelho, Quenching of the luminescent state of the uranyl ion (UO_2^{2+}) by metal ions. Evidence for an electron transfer mechanism, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F*, 1976, 72, 163–171.
- [174] M. Moriyasu, Y. Yokoyama und S. Ikeda, Quenching mechanisms of uranyl luminescence by metal ions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39, 2205–2209.
- [175] H. D. Burrows, Electron transfer from halide ions to uranyl(2+) excited-state ions in aqueous solution: Formation and decay of dihalide radical anions, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 1549–1554.
- [176] J.-P. Simonin, I. Billard, H. Hendrawan, O. Bernard, K. Lützenkirchen und L. Sémon, Study of kinetic electrolyte effects on a fast reaction in solution: The quenching of fluorescence of uranyl ion up to high electrolyte concentration, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, 520–527.
- [177] T. Fanghänel, V. Neck und J. Kim, The ion product of H_2O , dissociation constants of H_2CO_3 and pitzer parameters in the system $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$ at 25 °C, *J. Solution Chem.*, 1996, 25, 327–343.
- [178] J. Carroll und J.-J. Chang, Analysis of individual differences in multidimensional scaling via an n-way generalization of “Eckart-Young” decomposition, *Psychometrika*, 1970, 35, 283–319.
- [179] R. A. Harshman, Foundations of the PARAFAC procedure: Models and conditions for an “explanatory” multi-modal factor analysis, *UCLA Working Papers in Phonetics*, 1970, 16, 1–84.
- [180] R. Bro, PARAFAC. Tutorial and applications, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1997, 38, 149–171.
- [181] C. A. Andersson und R. Bro, The N-way Toolbox for MATLAB, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2000, 52, 1–4.
- [182] A. Stegeman und N. D. Sidiropoulos, On Kruskal’s uniqueness condition for the Candecomp/Parafac decomposition, *Linear Algebra Appl.*, 2007, 420, 540–552.
- [183] N. P. Sanchez, A. T. Skeriotis und C. M. Miller, Assessment of dissolved organic matter fluorescence PARAFAC components before and after coagulation-filtration in a full scale water treatment plant, *Water Res.*, 2013, 47, 1679–1690.
- [184] J. Schott, J. Kretzschmar, M. Acker, S. Eidner, M. U. Kumke, B. Drobot, A. Barkleit, S. Taut, V. Brendler und T. Stumpf, Formation of a Eu(III) borate solid species from a weak Eu(III) borate complex in aqueous solution, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 11516–11528.
- [185] T. Saito, H. Sao, K. Ishida, N. Aoyagi, T. Kimura, S. Nagasaki und S. Tanaka, Application of Parallel Factor Analysis for Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy: Implication for Metal Speciation Study, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 5055–5060.

- [186] T. Saito, N. Aoyagi und T. Kimura, Time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis: A robust speciation technique for UO_2^{2+} , *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2015, 303, 1129–1132.
- [187] J. Schott, J. Kretzschmar, S. Tsushima, B. Drobot, M. Acker, A. Barkleit, S. Taut, V. Brendler und T. Stumpf, The interaction of Eu(III) with organoborates - a further approach to understand the complexation in the An/Ln (III)–borate system, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 11095–11108.
- [188] R. Bro, *The N-way on-line course on PARAFAC and PLS*, 1998–2002, <http://www.models.life.ku.dk/courses>.
- [189] R. Bro und H. A. L. Kiers, A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models, *J. Chemom.*, 2003, 17, 274–286.
- [190] R. Bro und A. K. Smilde, Centering and scaling in component analysis, *J. Chemom.*, 2003, 17, 16–33.
- [191] L. Rao, T. G. Srinivasan, A. Y. Garnov, P. Zanonato, P. Di Bernardo und A. Bismondo, Hydrolysis of neptunium(V) at variable temperatures (10–85 °C), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68, 4821–4830.
- [192] A. Skerencak, P. J. Panak, V. Neck, M. Trumm, B. Schimmelpfennig, P. Lindqvist-Reis, R. Klenze und T. Fanghänel, Complexation of Cm(III) with fluoride in aqueous solution in the temperature range from 20 to 90 °C. A joint TRLFS and quantum chemical study, *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 15626–15634.
- [193] E. R. Cohen und B. N. Taylor, The 1986 adjustment of the fundamental physical constants, *Rev. Mod. Phys.*, 1987, 59, 1121–1148.
- [194] I. Grenthe, F. Mompean, K. Spahiu und H. Wanner, *TDB-2: Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength. Issy-les-Moulineaux (France): OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank*, 2013.
- [195] H. C. Helgeson und D. H. Kirkham, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties, *AJS*, 1974, 274, 1199–1261.
- [196] G. Scatchard, *Equilibrium in Solutions; Surface and Colloid Chemistry*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1976, p. 306.
- [197] J. Carrayrou, R. Mosé und P. Behra, New efficient algorithm for solving thermodynamic chemistry, *AIChE J.*, 2002, 48, 894–904.
- [198] D. S. Smith, *Solution of simultaneous chemical equilibria in heterogeneous systems: Implementation in Matlab*, Wilfrid Laurier University, Waterloo, https://www.legacy.wlu.ca/documents/24984/matlab_speciation_calculation.pdf, 2007.
- [199] B. Drobot, A. Bauer, R. Steudtner, S. Tsushima, F. Bok, M. Patzschke, J. Raff und V. Brendler, Speciation studies of metals in trace concentrations: The mononuclear uranyl(VI) hydroxo complexes, *Anal. Chem.*, 2016, 88, 3548–3555.

- [200] Z. Wang, J. M. Zachara, J.-F. Boily, Y. Xia, T. C. Resch, D. A. Moore und C. Liu, Determining individual mineral contributions to U(VI) adsorption in a contaminated aquifer sediment: A fluorescence spectroscopy study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75, 2965–2979.
- [201] J. Krupa, E. Simoni, J. Sytsma und N. Edelstein, Optical spectroscopic studies of uranyl chloride UO_2Cl_2 , *J. Alloys Compd.*, 1994, 213, 471–474.
- [202] Z. Wang, J. M. Zachara, J. P. McKinley und S. C. Smith, Cryogenic laser induced U(VI) fluorescence studies of a U(VI) substituted natural calcite: Implications to U(VI) speciation in contaminated Hanford sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 2651–2659.
- [203] Z. Wang, J. M. Zachara, C. Liu, P. L. Gassman, A. R. Felmy und S. B. Clark, A cryogenic fluorescence spectroscopic study of uranyl carbonate, phosphate and oxyhydroxide minerals, *Radiochim. Acta*, 2008, 96, 591–598.
- [204] J. Jin, R. Gondalia und M. C. Heaven, Electronic Spectroscopy of UO_2Cl_2 Isolated in Solid Ar, *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 12724–12728.
- [205] J. Su, K. Zhang, W. E. Schwarz und J. Li, Uranyl-glycine-water complexes in solution: Comprehensive computational modeling of coordination geometries, stabilization energies, and luminescence properties, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 2082–2093.
- [206] G. Wertheim, M. Butler, K. West und D. Buchanan, Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes, *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, 45, 1369–1371.
- [207] F. Sánchez-Bajo und F. Cumbreira, The use of the Pseudo-Voigt function in the variance method of X-ray line-broadening analysis, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, 30, 427–430.
- [208] C. D. Flint, P. A. Tanner, R. Reisfeld und H. Tzeheval, Site-selective spectroscopy of the uranyl ion in borosilicate glass, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 102, 249–253.
- [209] K. Murata und M. Morita, Luminescence study of the optically active uranyl crystals: $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, *J. Lumin.*, 1984, 29, 381–387.
- [210] M. M. Maria da Graça, S. J. Formosinho, A. C. Cardoso und H. D. Burrows, Photophysics of the excited uranyl ion in aqueous solutions. Part 2. – Acidity effects between pH 0.5 and 4.0, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F*, 1984, 80, 1735–1744.
- [211] G. Wang, Y. Su und D. L. Monts, Parametric Investigation of Laser-Induced Fluorescence of Solid-State Uranyl Compounds, *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 10502–10508.
- [212] M. P. Redmond, S. M. Cornet, S. D. Woodall, D. Whittaker, D. Collison, M. Helliwell und L. S. Natrajan, Probing the local coordination environment and nuclearity of uranyl(VI) complexes in non-aqueous media by emission spectroscopy, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 3914–3926.
- [213] C. Moulin, I. Laszak, V. Moulin und C. Tondre, Time-resolved laser-induced fluorescence as a unique tool for low-level uranium speciation, *Appl. Spectrosc.*, 1998, 52, 528–535.
- [214] S. Pershin, A. Bunkin, V. Lukyanchenko und R. Nigmatullin, Detection of the OH band fine structure in liquid water by means of new treatment procedure based on the statistics of the fractional moments, *Laser Phys. Lett.*, 2007, 4, 809–813.

- [215] T. J. Wolery, *EQ3/6: A software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (version 7.0)*, Lawrence Livermore National Laboratory Livermore, CA, 1992.
- [216] T. Kimura, R. Nagaishi, M. Arisaka, T. Ozaki und Z. Yoshida, Instrumental development for spectroscopic speciation of f-elements in hydrothermal solutions: Luminescence properties of lanthanide (III) ions, *Radiochim. Acta*, 2002, 90, 715–720.
- [217] A. Kirishima, T. Kimura, O. Tochiyama und Z. Yoshida, Speciation study on uranium(VI) hydrolysis at high temperatures and pressures, *J. Alloys Compd.*, 2004, 374, 277–282.
- [218] V. Eliet, G. Bidoglio, N. Omenetto, L. Parma und I. Grenthe, Characterisation of hydroxide complexes of uranium (VI) by time-resolved fluorescence spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, 91, 2275–2285.
- [219] Y. Kato, G. Meinrath, T. Kimura und Z. Yoshida, A study of U(VI) hydrolysis and carbonate complexation by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS), *Radiochim. Acta*, 1994, 64, 107–112.
- [220] G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler und H. Nitsche, Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS), *Radiochim. Acta*, 1996, 74, 87–92.
- [221] G. Meinrath, Y. Kato und Z. Yoshida, Spectroscopic study of the uranyl hydrolysis species $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1993, 174, 299–314.
- [222] G. Geipel, A. Brachmann, V. Brendler, G. Bernhard und H. Nitsche, Uranium (VI) sulfate complexation studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS), *Radiochim. Acta*, 1996, 75, 199–204.
- [223] S. R. Allsopp, A. Cox, T. J. Kemp, W. J. Reed, V. Carassiti und O. Traverso, Inorganic photophysics in solution. Part 2. – Temperature activation of decay processes in the luminescence of uranyl $[\text{UO}_2^{2+}]$ ion, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F*, 1979, 75, 342–352.
- [224] S. J. Formosinho, M. M. Maria da Graça und H. D. Burrows, Photophysics of the excited uranyl ion in aqueous solutions. Part 1. – Reversible crossing, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F*, 1984, 80, 1717–1733.
- [225] Z. Fazekas, T. Yamamura und H. Tomiyasu, Deactivation and luminescence lifetimes of excited uranyl ion and its fluoro complexes, *J. Alloys Compd.*, 1998, 271, 756–759.
- [226] J. Wiebke, A. Moritz, M. Glorius, H. Moll, G. Bernhard und M. Dolg, Complexation of Uranium(VI) with aromatic acids in aqueous solution: A combined computational and experimental study, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 3150–3157.
- [227] J. Wiebke, A. Weigand, D. Weissmann, M. Glorius, H. Moll, G. Bernhard und M. Dolg, Combined Computational and Experimental Study of Uranyl(VI) 1:2 Complexation by Aromatic Acids, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 6428–6435.
- [228] S. Tsushima, Photochemical Reduction of UO_2^{2+} in the Presence of Alcohol Studied by Density Functional Theory Calculations, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 4856–4862.

- [229] S. Tsushima, C. Goetz und K. Fahmy, Photoluminescence of uranium(VI): Quenching mechanism and role of uranium(V), *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 8029–8033.
- [230] M. Moriyasu, Y. Yokoyama und S. Ikeda, Quenching of uranyl luminescence by water molecule, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39, 2211–2214.
- [231] I. Billard, A. Rustenholtz, L. Sémon und K. Lützenkirchen, Fluorescence of UO_2^{2+} in a non-complexing medium: $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ up to 10 M, *Chem. Phys.*, 2001, 270, 345–354.
- [232] M. Bouby, I. Billard, A. Bonnenfant und G. Klein, Are the changes in the lifetime of the excited uranyl ion of chemical or physical nature?, *Chem. Phys.*, 1999, 240, 353–370.
- [233] F. Crea, C. De Stefano, A. Pettignano und S. Sammartano, Hydrolysis of dioxouranium (VI): a calorimetric study in NaClO_4 and NaClO_4 aq, at 25 °C, *Thermochim. Acta*, 2004, 414, 185–189.
- [234] S. Teksöz, Ç. Acar und P. Ünak, Hydrolytic Behavior of Th^{4+} , UO_2^{2+} , and Ce^{3+} Ions at Various Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 2009, 54, 1183–1188.
- [235] C. Nguyen-Trung, D. Palmer, G. Begun, C. Peiffert und R. Mesmer, Aqueous uranyl complexes 1. Raman spectroscopic study of the hydrolysis of uranyl(VI) in solutions of trifluoromethanesulfonic acid and/or tetramethylammonium hydroxide at 25 °C and 0.1 MPa, *J. Solution Chem.*, 2000, 29, 101–129.
- [236] D. L. Clark, S. D. Conradson, R. J. Donohoe, D. W. Keogh, D. E. Morris, P. D. Palmer, R. D. Rogers und C. D. Tait, Chemical speciation of the uranyl ion under highly alkaline conditions. Synthesis, structures, and oxo ligand exchange dynamics, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 1456–1466.
- [237] P. Di Pietro und A. Kerridge, $\text{U}-\text{O}_{\text{ter}}\text{extyl}$ Stretching Vibrations as a Quantitative Measure of the Equatorial Bond Covalency in Uranyl Complexes: A Quantum-Chemical Investigation, *Inorg. Chem.*, 2015, 573–583.
- [238] C. Nguyen-Trung, G. Begun und D. A. Palmer, Aqueous uranium complexes. 2. Raman spectroscopic study of the complex formation of the dioxouranium (VI) ion with a variety of inorganic and organic ligands, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 5280–5287.
- [239] K. I. Ingram, L. J. L. Häller und N. Kaltsoyannis, Density functional theory investigation of the geometric and electronic structures of $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_n]^{2-n}$ ($n + m = 5$), *Dalton Trans.*, 2006, 20, 2403–2414.
- [240] Z. Cao und K. Balasubramanian, Theoretical studies of $\text{UO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n$, and $\text{PuO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n \leq 21$) complexes in aqueous solution, *J. Chem. Phys.*, 2009, 131, 164504.
- [241] S. Tsushima und T. Reich, A theoretical study of uranyl hydroxide monomeric and dimeric complexes, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 347, 127–132.
- [242] J. Tits, C. Walther, T. Stumpf, N. Macé und E. Wieland, A luminescence line-narrowing spectroscopic study of the uranium(VI) interaction with cementitious materials and titanium dioxide, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 966–976.
- [243] G. Meinrath, Direct spectroscopic speciation of schoepite-aqueous phase equilibria, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, 232, 179–190.

- [244] K. Servaes, C. Hennig, I. Billard, C. Gaillard, K. Binnemans, C. Görller-Walrand und R. Van Deun, Speciation of Uranyl Nitrate Complexes in Acetonitrile and in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 2007, 5120–5126.
- [245] D. Vopálka, K. Štamberg, A. Motl und B. Drtinová, The study of the speciation of uranyl-sulphate complexes by UV-Vis absorption spectra decomposition, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2010, 286, 681–686.
- [246] K. Takao, S. Takao, Y. Ikeda, G. Bernhard und C. Hennig, Uranyl-halide complexation in N,N-dimethylformamide: halide coordination trend manifests hardness of $[\text{UO}]_2^{2+}$, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 13101–13111.
- [247] D. C. Gaillard, M. Boltoeva, I. Billard, S. Georg, V. Mazan, A. Ouadi, D. Ternova und C. Hennig, Insights into the Mechanism of Extraction of Uranium (VI) from Nitric Acid Solution into an Ionic Liquid by using Tri-n-butyl phosphate, *ChemPhysChem*, 2015, 16, 2653–2662.
- [248] J. Bell und R. Biggers, The absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media: Part II. The effects of hydrolysis on the resolved spectral bands, *J. Mol. Spectrosc.*, 1967, 22, 262–271.
- [249] A. Rossberg, K.-U. Ulrich, S. Weiss, S. Tsushima, T. Hiemstra und A. C. Scheinost, Identification of uranyl surface complexes on ferrihydrite: Advanced EXAFS data analysis and CD-MUSIC modeling, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43, 1400–1406.
- [250] C. Lucks, A. Rossberg, S. Tsushima, H. Foerstendorf, A. C. Scheinost und G. Bernhard, Aqueous uranium(VI) complexes with acetic and succinic acid: Speciation and structure revisited, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 12288–12300.
- [251] R. Saini, P. Bhattacharyya und R. Iyer, Photoluminescence studies of the uranyl carbonate system, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1989, 47, 65–81.
- [252] R. Steudtner, S. Sachs, K. Schmeide, V. Brendler und G. Bernhard, Ternary uranium (VI) carbonate humate complex studied by cryo-TRLFS, *Radiochim. Acta*, 2011, 99, 687–692.
- [253] K.-i. Itoh und T. Azumi, Shift of the emission band upon excitation at the long wavelength absorption edge. II. Importance of the solute–solvent interaction and the solvent reorientation relaxation process, *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 3431–3438.
- [254] C. Reichardt, Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators, *Chem. Rev.*, 1994, 94, 2319–2358.
- [255] C. Götz, G. Geipel und G. Bernhard, The influence of the temperature on the carbonate complexation of uranium(VI): A spectroscopic study, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2011, 287, 961–969.
- [256] W. A. De Jong, E. Aprà, T. L. Windus, J. A. Nichols, R. J. Harrison, K. E. Gutowski und D. A. Dixon, Complexation of the carbonate, nitrate, and acetate anions with the uranyl dication: Density functional studies with relativistic effective core potentials, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 11568–11577.
- [257] P. Allen, J. Bucher, D. Clark, N. Edelstein, S. Ekberg, J. Gohdes, E. Hudson, N. Kaltsoyannis und W. Lukens, Multinuclear NMR, Raman, EXAFS, and X-ray diffraction studies of uranyl carbonate complexes in near-neutral aqueous solution. X-ray structure of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_6 [(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6] \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 4797–4807.

- [258] F. Schlosser, L. V. Moskaleva, A. Kremleva, S. Krüger und N. Rösch, Comparative density functional study of the complexes $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ and $[(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6]^{6-}$ in aqueous solution, *Dalton Trans.*, 2010, 39, 5705–5712.
- [259] L. Maya und G. Begun, A Raman spectroscopy study of hydroxo and carbonato species of the uranyl(VI) ion, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, 43, 2827–2832.
- [260] L. Maya, Hydrolysis and carbonate complexation of dioxouranium(VI) in the neutral-pH range at 25 °C, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 2895–2898.
- [261] Y. Yokoyama, M. Moriyasu und S. Ikeda, Electron transfer mechanism in quenching of uranyl luminescence by halide ions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, 38, 1329–1333.
- [262] G. Budylin, E. Shirshin, V. Fadeev, V. Petrov und S. Kalmykov, Laser-induced fluorescence of uranyl complexes in aqueous solutions: the role of diffusion-controlled excited states annihilation, *Opt. Express*, 2013, 21, 20517–20528.
- [263] R. Billing, G. Zakharova, L. Atabekyan und H. Hennig, Luminescence quenching of $^*[\text{UO}_2\text{F}_2]^{2+}$ in aqueous solutions by anions, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1991, 59, 163–174.
- [264] C. Moulin, P. Decambox und L. Treccani, Direct and fast uranium determination in zirconium by time-resolved laser-induced fluorescence spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1996, 321, 121–126.
- [265] J. V. Beitz und C. W. Williams, Uranyl fluoride luminescence in acidic aqueous solutions, *J. Alloys Compd.*, 1997, 250, 375–379.
- [266] A. Kirishima, T. Kimura, O. Tochiyama und Z. Yoshida, Speciation study on complex formation of uranium(VI) with phosphate and fluoride at high temperatures and pressures by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy, *Radiochim. Acta*, 2004, 92, 889–896.
- [267] C. Gaillard, A. El Azzi, I. Billard, H. Bolvin und C. Hennig, Uranyl complexation in fluorinated acids (HF, HBF_4 , HPF_6 , HTf_2N): A combined experimental and theoretical study, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 852–861.
- [268] M. Moriyasu, Y. Yokoyama und S. Ikeda, Anion coordination to uranyl ion and the luminescence lifetime of the uranyl complex, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39, 2199–2203.
- [269] K. Servaes, C. Hennig, R. Van Deun und C. Görller-Walrand, Structure of $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ in Acetonitrile, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 7705–7707.
- [270] C. Hennig, K. Servaes, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, J. Wouters, L. Fluyt, C. Görller-Walrand und R. Van Deun, Species distribution and coordination of uranyl chloro complexes in acetonitrile, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 2987–2993.
- [271] M. Bühl, N. Sieffert, A. Chaumont und G. Wipff, Water versus acetonitrile coordination to uranyl. Density functional study of cooperative polarization effects in solution, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 299–308.
- [272] M. Bühl, N. Sieffert, A. Chaumont und G. Wipff, Water versus Acetonitrile Coordination to Uranyl. Effect of Chloride Ligands, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 1943–1952.
- [273] E. N. Rizkalla und G. R. Choppin, Lanthanides and actinides hydration and hydrolysis, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 1994, 18, 529–558.

- [274] K. L. Nash, A review of the basic chemistry and recent developments in trivalent f-elements separations, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1993, 11, 729–768.
- [275] K. L. Nash, Aqueous complexes in separations of f-elements: Options and strategies for future development, *Sep. Sci. Technol.*, 1999, 34, 911–929.
- [276] C. Görller-Walrand und K. Binnemans, Rationalization of crystal-field parametrization, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 1996, 23, 121–283.
- [277] W. D. Horrocks, Jr. und W. E. Collier, Lanthanide ion luminescence probes. Measurement of distance between intrinsic protein fluorophores and bound metal ions: Quantitation of energy transfer between tryptophan and terbium(III) or europium(III) in the calcium-binding protein parvalbumin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2856–2862.
- [278] W. D. Horrocks, Jr. und D. R. Sudnick, Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 334–340.
- [279] P. P. Barthelemy und G. R. Choppin, Luminescence study of complexation of europium and dicarboxylic acids, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 3354–3357.
- [280] T. Kimura und G. R. Choppin, Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III), *J. Alloys Compd.*, 1994, 213, 313–317.
- [281] T. Kimura und Y. Kato, Luminescence study on hydration states of lanthanide(III) - polyaminopolycarboxylate complexes in aqueous solution, *J. Alloys Compd.*, 1998, 275-277, 806–810.
- [282] E. N. Rizkalla und G. R. Choppin, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. J. Karl A. Gschneidner und L. Eyring, Elsevier, 1991, Vol. 15, ch. 103, pp. 393–442.
- [283] S. T. Frey und W. D. Horrocks, Jr., On correlating the frequency of the 7F_0 5D_0 transition in Eu^{3+} complexes with the sum of 'nephelauxetic parameters' for all of the coordinating atoms, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 229, 383–390.
- [284] B. Marmodée, K. Jahn, F. Ariese, C. Gooijer und M. U. Kumke, Direct spectroscopic evidence of 8- and 9-fold coordinated europium(III) species in H_2O and D_2O , *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 13050–13054.
- [285] Z. Wang, G. Choppin, P. Di Bernardo, P. Zanonato, R. Portanova und M. Tolazzi, Luminescence spectroscopic study of europium(III) and terbium(III) with ethylenediamine in dimethyl sulfoxide, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2791–2796.
- [286] S. Lis und G. R. Choppin, Luminescence study of europium(III) complexes with several dicarboxylic acids in aqueous solution, *J. Alloys Compd.*, 1995, 225, 257–260.
- [287] A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams und M. Woods, Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: An improved luminescence method for establishing solution hydration states, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 493–504.

- [288] R. M. Supkowski und W. D. Horrocks, Jr., On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 340, 44–48.
- [289] M. U. Kumke, S. Eidner und T. Krüger, Fluorescence quenching and luminescence sensitization in complexes of Tb^{3+} and Eu^{3+} with humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 9528–9533.
- [290] L. Marang, S. Eidner, M. U. Kumke, M. F. Benedetti und P. E. Reiller, Spectroscopic characterization of the competitive binding of Eu(III), Ca(II), and Cu(II) to a sedimentary originated humic acid, *Chem. Geol.*, 2009, 264, 154–161.
- [291] S. Lukman, T. Saito, N. Aoyagi, T. Kimura und S. Nagasaki, Speciation of Eu^{3+} bound to humic substances by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, 88, 199–215.
- [292] G. Plancque, Y. Maurice, V. Moulin, P. Toulhoat und C. Moulin, On the use of spectroscopic techniques for interaction studies, Part I: Complexation between europium and small organic ligands, *Appl. Spectrosc.*, 2005, 59, 432–441.
- [293] W. D. Horrocks, Jr. und D. R. Sudnick, Time-resolved europium(III) excitation spectroscopy: A luminescence probe of metal ion binding sites., *Science*, 1979, 206, 1194–1196.
- [294] M. Albin und W. D. Horrocks, Jr., Europium(III) luminescence excitation spectroscopy. Quantitative correlation between the total charge on the ligands and the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ transition frequency in europium(III) complexes, *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 895–900.
- [295] G. Choppin und Z. Wang, Correlation between Ligand Coordination Number and the Shift of the ${}^7F_0 - {}^5D_0$ Transition Frequency in Europium(III) Complexes, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 249–252.
- [296] M. Marques Fernandes, M. Schmidt, T. Stumpf, C. Walther, D. Bosbach, R. Klenze und T. Fanghänel, Site-selective time-resolved laser fluorescence spectroscopy of Eu^{3+} in calcite, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, 321, 323–331.
- [297] W. D. Horrocks, Jr., P. Mulqueen, M.-J. Rhee, P. J. Breen und E. K. Hild, Europium(III) laser luminescence excitation spectroscopy of calcium-modulated proteins: parvalbumin and calmodulin, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, 79, 24–25.
- [298] M. Albin, G. K. Farber und W. D. Horrocks, Jr., Europium(III) luminescence excitation spectroscopy. A species-specific method for the quantitation of lanthanide ion binding to chelating agents. Complexes of (1, 2-ethanediyldioxy)diacetate, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 1648–1651.
- [299] C. Tiseanu, M. Kumke, V. Parvulescu, A. Gessner, B. Gagea und J. Martens, Europium (3+): An Efficient Luminescence Probe for the Si to Al Ratio and Silylation Effects in the Microporous-Mesoporous Zeogrid Materials, *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 10552–10562.
- [300] Y. Haas und G. Stein, Pathways of radiative and radiationless transitions in europium(III) solutions. The role of high energy vibrations, *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 3677–3681.
- [301] T. Thoenen, W. Hummel, U. Berner und E. Curti, *The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07*, Paul Scherrer Institut, Villigen, 2014.

- [302] J. R. Haas, E. L. Shock und D. C. Sassani, Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59, 4329–4350.
- [303] J. H. Lee und R. H. Byrne, Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56, 1127–1137.
- [304] W. Carnall, P. Fields und K. Rajnak, Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} , *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 4450–4455.
- [305] G. Geier und C. Jørgensen, High-resolution visible spectroscopy of two europium(III) ethylenediaminetetra-acetates differing in one molecule of ligated water, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, 9, 263–265.
- [306] J. Kang und T. Kim, Luminescence and crystal-field analysis of europium and terbium complexes with oxydiacetate and 1,10-phenanthroline, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2005, 26, 1057.
- [307] T. Fanghänel und V. Neck, Comment on "Behaviour of europium(III) and its hydroxo and carbonate complexes in a solvent extraction system with HDBM in 2 M NaCl at 303 K" by M. Jiménez-Reyes, M. Solache-Rios and A. Rojas-Hernández, *Radiochim. Acta*, 2000, 88, 499.
- [308] A. S. Reddy, Calcium: silver bullet in signaling, *Plant Sci*, 2001, 160, 381–404.
- [309] M. J. Berridge, M. D. Bootman und H. L. Roderick, Calcium signalling: dynamics, homeostasis and remodelling, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, 2003, 4, 517–529.
- [310] S. Orrenius, B. Zhivotovsky und P. Nicotera, Regulation of cell death: The calcium–apoptosis link, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, 2003, 4, 552–565.
- [311] H. J. Vogel, Calmodulin: a versatile calcium mediator protein, *Biochem. Cell Biol.*, 1994, 72, 357–376.
- [312] S. R. Martin, L. Masino und P. M. Bayley, Enhancement by Mg^{2+} of domain specificity in Ca^{2+} -dependent interactions of calmodulin with target sequences, *Protein Sci.*, 2000, 9, 2477–2488.
- [313] D. E. Clapham, Calcium signaling, *Cell*, 1995, 80, 259–268.
- [314] G. C. Faas, S. Raghavachari, J. E. Lisman und I. Mody, Calmodulin as a direct detector of Ca^{2+} signals, *Nat. Neurosci.*, 2011, 14, 301–304.
- [315] R. H. Kretsinger und C. E. Nockolds, Carp muscle calcium-binding protein II. Structure determination and general description, *J. Biol. Chem.*, 1973, 248, 3313–3326.
- [316] M. Nara und M. Tanokura, Infrared spectroscopic study of the metal-coordination structures of calcium-binding proteins, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2008, 369, 225–239.
- [317] N. C. Strynadka und M. N. James, Crystal structures of the helix-loop-helix calcium-binding proteins, *Annu. Rev. Biochem.*, 1989, 58, 951–999.
- [318] A. Lewit-Bentley und S. Réty, EF-hand calcium-binding proteins, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 2000, 10, 637–643.

- [319] N. D. Moncrief, R. H. Kretsinger und M. Goodman, Evolution of EF-hand calcium-modulated proteins. I. Relationships based on amino acid sequences, *J. Mol. Evol.*, 1990, 30, 522–562.
- [320] T. Murakami, M. Hatanaka und T. Murachi, The cytosol of human erythrocytes contains a highly Ca^{2+} -sensitive thiol protease (calpain I) and its specific inhibitor protein (calpastatin), *J. Biochem.*, 1981, 90, 1809–1816.
- [321] J. Lännergren, G. Elzinga und G. Stienen, Force relaxation, labile heat and parvalbumin content of skeletal muscle fibres of *Xenopus laevis*., *J. Physiol.*, 1993, 463, 123–140.
- [322] J. P. Davis und S. B. Tikunova, Ca^{2+} exchange with troponin C and cardiac muscle dynamics, *Cardiovasc. Res.*, 2008, 77, 619–626.
- [323] R. Donato, S100: A multigenic family of calcium-modulated proteins of the EF-hand type with intracellular and extracellular functional roles, *Int. J. Biochem. Cell Biol.*, 2001, 33, 637–668.
- [324] W. Y. Cheung, Cyclic 3, 5 -nucleotide phosphodiesterase: demonstration of an activator, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1970, 38, 533–538.
- [325] S. Kakiuchi und R. Yamazaki, Calcium dependent phosphodiesterase activity and its activating factor (PAF) from brain: studies on cyclic 3, 5 -nucleotide phosphodiesterase (III), *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1970, 41, 1104–1110.
- [326] K. P. Hoefflich und M. Ikura, Calmodulin in action: Diversity in target recognition and activation mechanisms, *Cell*, 2002, 108, 739–742.
- [327] T. N. Davis, M. S. Urdea, F. R. Masiarz und J. Thorner, Isolation of the yeast calmodulin gene: Calmodulin is an essential protein, *Cell*, 1986, 47, 423–431.
- [328] R. E. Zielinski, Calmodulin and calmodulin-binding proteins in plants, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 1998, 49, 697–725.
- [329] A. P. Yamniuk und H. J. Vogel, Calmodulin's flexibility allows for promiscuity in its interactions with target proteins and peptides, *Mol. Biotechnol.*, 2004, 27, 33–57.
- [330] R. Fischer, M. Koller, M. Flura, S. Mathews, M.-A. Strehler-Page, J. Krebs, J. Penniston, E. Carafoli und E. E. Strehler, Multiple divergent mRNAs code for a single human calmodulin., *J. Biol. Chem.*, 1988, 263, 17055–17062.
- [331] C. Klee, T. Crouch und P. Richman, Calmodulin, *Annu. Rev. Biochem.*, 1980, 49, 489–515.
- [332] J.-C. Stoclet, Calmodulin: An ubiquitous protein which regulates calcium-dependent cellular functions and calcium movements, *Biochem. Pharmacol.*, 1981, 30, 1723–1729.
- [333] R. Williams, Calcium and calmodulin, *Cell Calcium*, 1992, 13, 355–362.
- [334] I. Niki, H. Yokokura, T. Sudo, M. Kato und H. Hidaka, Ca^{2+} signaling and intracellular Ca^{2+} binding proteins, *J. Biochem.*, 1996, 120, 685–698.
- [335] D. Chin und A. R. Means, Calmodulin: A prototypical calcium sensor, *Trends Cell Biol.*, 2000, 10, 322–328.

- [336] T. Yang und B. Poovaiah, Calcium/calmodulin-mediated signal network in plants, *Trends Plant Sci.*, 2003, 8, 505–512.
- [337] Z. Xia und D. R. Storm, The role of calmodulin as a signal integrator for synaptic plasticity, *Nat. Rev. Neurosci.*, 2005, 6, 267–276.
- [338] K. L. Yap, J. Kim, K. Truong, M. Sherman, T. Yuan und M. Ikura, Calmodulin target database, *J. Struct. Funct. Genomics*, 2000, 1, 8–14.
- [339] C. K. Johnson, Calmodulin, conformational states, and calcium signaling. A single-molecule perspective, *Biochemistry*, 2006, 45, 14233–14246.
- [340] W. Wriggers, E. Mehler, F. Pitici, H. Weinstein und K. Schulten, Structure and dynamics of calmodulin in solution, *Biophys. J.*, 1998, 74, 1622–1639.
- [341] H. Y. Park, S. A. Kim, J. Korlach, E. Rhoades, L. W. Kwok, W. R. Zipfel, M. N. Waxham, W. W. Webb und L. Pollack, Conformational changes of calmodulin upon Ca^{2+} binding studied with a microfluidic mixer, *PNAS*, 2008, 105, 542–547.
- [342] L. Hoffman, A. Chandrasekar, X. Wang, J. A. Putkey und M. N. Waxham, Neurogranin alters the structure and calcium binding properties of calmodulin, *J. Biol. Chem.*, 2014, 289, 14644–14655.
- [343] T. H. Crouch und C. B. Klee, Positive cooperative binding of calcium to bovine brain calmodulin, *Biochemistry*, 1980, 19, 3692–3698.
- [344] S. Forsén, S. Linse, T. Drakenberg, J. Kördel, M. Akke, P. Sellers, C. Johansson, E. Thulin, I. Andersson, P. Brodin *et al.*, Protein Conformation, 1991, pp. 222–236.
- [345] Y. Waltersson, S. Linse, P. Brodin und T. Grundstroem, Mutational effects on the cooperativity of calcium binding in calmodulin, *Biochemistry*, 1993, 32, 7866–7871.
- [346] J. Haiech, C. B. Klee, J. G. Demaille und J. Haiech, Effects of cations on affinity of calmodulin for calcium: Ordered binding of calcium ions allows the specific activation of calmodulin-stimulated enzymes. Theoretical approach to study of multiple ligand binding to a macromolecule, *Biochemistry*, 1981, 20, 3890–3897.
- [347] M. Nara, M. Tanokura, T. Yamamoto und M. Tasumi, A comparative study of the binding effects of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Cd^{2+} on calmodulin by fourier-transform infrared spectroscopy, *Biospectroscopy*, 1995, 1, 47–54.
- [348] A. Malmendal, S. Linse, J. Evenäs, S. Forsén und T. Drakenberg, Battle for the EF-hands: Magnesium-calcium interference in calmodulin, *Biochemistry*, 1999, 38, 11844–11850.
- [349] M. Bähler und A. Rhoads, Calmodulin signaling via the IQ motif, *FEBS Lett.*, 2002, 513, 107–113.
- [350] H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov und P. E. Bourne, The protein data bank, *Nucleic Acids Res.*, 2000, 28, 235–242.
- [351] H. Kuboniwa, N. Tjandra, S. Grzesiek, H. Ren, C. B. Klee und A. Bax, Solution structure of calcium-free calmodulin, *Nat. Struct. Biol.*, 1995, 2, 768–776.
- [352] R. Chattopadhyaya, W. E. Meador, A. R. Means und F. A. Quijcho, Calmodulin structure refined at 1.7 Å resolution, *J. Mol. Biol.*, 1992, 228, 1177–1192.

- [353] J. Mills und J. Johnson, Metal ions as allosteric regulators of calmodulin., *J. Biol. Chem.*, 1985, 260, 15100–15105.
- [354] J. M. Buccigross und D. J. Nelson, Comparison of lanthanide(III) and cadmium(II) as calcium(II) models: Metal-ion induced conformational changes in spin-labeled calmodulin, *J Less Common Met*, 1986, 126, 343–350.
- [355] H. Ouyang und H. J. Vogel, Metal ion binding to calmodulin: NMR and fluorescence studies, *Biometals*, 1998, 11, 213–222.
- [356] P. Kursula und V. Majava, A structural insight into lead neurotoxicity and calmodulin activation by heavy metals, *Acta Crystallogr., Sect. F: Struct. Biol. Cryst. Commun.*, 2007, 63, 653–656.
- [357] M. Kirberger, H. C. Wong, J. Jiang und J. J. Yang, Metal toxicity and opportunistic binding of Pb^{2+} in proteins, *J. Inorg. Biochem.*, 2013, 125, 40–49.
- [358] C. H. Evans, *Biochemistry of the Lanthanides*, Springer Science & Business Media, 2013, Vol. 8.
- [359] B. Matthews und L. Weaver, Binding of lanthanide ions to thermolysin, *Biochemistry*, 1974, 13, 1719–1725.
- [360] B. Martin und F. S. Richardson, Lanthanides as probes for calcium in biological systems, *Q. Rev. Biophys.*, 1979, 12, 181–209.
- [361] K. Burda, K. Strzałka und G. Schmid, Europium- and dysprosium-ions as probes for the study of calcium binding sites in photosystem II, *Z. Naturforsch., C: J. Biosci.*, 1995, 50, 220–230.
- [362] J. Kruk, K. Burda, M. Jemiola-Rzeminska und K. Strzalka, The 33 kDa protein of photosystem II is a low-affinity calcium- and lanthanide-binding protein, *Biochemistry*, 2003, 42, 14862–14867.
- [363] I. Bertini, I. Gelis, N. Katsaros, C. Luchinat und A. Provenzani, Tuning the affinity for lanthanides of calcium binding proteins., *Biochemistry*, 2003, 42, 8011–8021.
- [364] H. Sarkander und W. Brade, On the mechanism of lanthanide-induced liver toxicity, *Arch. Toxicol.*, 1976, 36, 1–17.
- [365] A. Pałasz und P. Czekaj, Toxicological and cytophysiological aspects of lanthanides action, *Acta Biochim. Pol.*, 2000, 47, 1107–1114.
- [366] K. Wang, Y. Cheng, X. Yang und R. Li, Cell responses to lanthanides and potential pharmacological actions of lanthanides, *Met. Ions Biol. Syst.*, 2003, 40, 707–751.
- [367] W. D. Horrocks, Jr. und D. R. Sudnick, Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules, *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 384–392.
- [368] P. B. O'Hara, Lanthanide ions as luminescent probes of biomolecular structure, *Photochem. Photobiol.*, 1987, 46, 1067–1070.
- [369] M. Elbanowski und B. Mąkowska, The lanthanides as luminescent probes in investigations of biochemical systems, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1996, 99, 85–92.

- [370] W. D. Horrocks, Jr. und J. M. Tingey, Time-resolved europium(III) luminescence excitation spectroscopy: characterization of calcium-binding sites of calmodulin., *Biochem. (Mosc.)*, 1988, 27, 413–419.
- [371] J. Bruno, W. D. Horrocks, Jr. und R. J. Zauhar, Europium(III) luminescence and tyrosine to terbium(III) energy-transfer studies of invertebrate (octopus) calmodulin, *Biochemistry*, 1992, 31, 7016–7026.
- [372] G. Bertani, Studies on lysogenesis I: The Mode of Phage Liberation by Lysogenic *Escherichia coli*, *J. Bacteriol.*, 1951, 62, 293.
- [373] R. Gopalakrishna und W. B. Anderson, Ca²⁺-induced hydrophobic site on calmodulin: Application for purification of calmodulin by phenyl-Sepharose affinity chromatography, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1982, 104, 830–836.
- [374] C. N. Pace, F. Vajdos, L. Fee, G. Grimsley und T. Gray, How to measure and predict the molar absorption coefficient of a protein, *Protein Sci.*, 1995, 4, 2411–2423.
- [375] S. Pedigo und M. A. Shea, Quantitative endoproteinase GluC footprinting of cooperative Ca²⁺ binding to calmodulin: Proteolytic susceptibility of E31 and E87 indicates interdomain interactions, *Biochemistry*, 1995, 34, 1179–1196.
- [376] O. B. Peersen, T. S. Madsen und J. J. Falke, Intermolecular tuning of calmodulin by target peptides and proteins: differential effects on Ca²⁺ binding and implications for kinase activation, *Protein Sci.*, 1997, 6, 794–807.
- [377] M. Yazawa, M. Ikura, K. Hikichi, L. Ying und K. Yagi, Communication between two globular domains of calmodulin in the presence of mastoparan or caldesmon fragment. Ca²⁺ binding and ¹H NMR., *J. Biol. Chem.*, 1987, 262, 10951–10954.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Detektionsgrenzen analytischer Methoden zur Speziationsuntersuchung.	2
Abb. 2:	Darstellung wichtiger Interaktionsmöglichkeiten von Metallen mit der Geosphäre.	4
Abb. 3:	Mögliche Interaktionen von Metallen mit Mikroorganismen.	5
Abb. 4:	Konzentrationsabhängige Hydrolyse des Uran(VI).	7
Abb. 5:	Löslichkeit von U(IV) und U(VI)	10
Abb. 6:	Speziation von 10^{-8} M U(VI) im Gleichgewicht mit atmosphärischer Luft	11
Abb. 7:	Pourbaix-Diagramm für 10^{-8} M Uran	12
Abb. 8:	Struktur des Uranyl(VI)-Aquokomplexs.	14
Abb. 9:	Möglichkeiten der Wechselwirkung von Licht und Materie.	15
Abb. 10:	Jabłoński-Diagramm.	17
Abb. 11:	Energieschema der Valenzorbitale des Uranyl(VI).	19
Abb. 12:	Veranschaulichung der symmetrischen Streckschwingung.	22
Abb. 13:	Cary 5G UV-VIS-NIR Spektrophotometer.	27
Abb. 14:	Aufbau des Fluorometers zur CW-Spektroskopie.	28
Abb. 15:	Aufbau der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie.	30
Abb. 16:	Schematische Darstellung der Boxcar-Technik.	31
Abb. 17:	Einfluss der Schrittweite auf den Anteil kurzlebiger und langlebiger Spezies im Gesamtsignal.	32
Abb. 18:	Generierung eines Datensatzes mit drei unabhängigen Parametern (3D Matrix) für die Auswertung mit PARAFAC.	35
Abb. 19:	Darstellung des PARAFAC Modells nach Bro.	36

Abb. 20:	Ausgabe-Matrizen für ein PARAFAC Modell einer pH-Reihe, untersucht mit zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie. .	37
Abb. 21:	Auswirkung der Einschränkung ExpConst auf die PARAFAC-Modellierung.	41
Abb. 22:	PARAFAC-Erweiterung für chemische Speziation.	43
Abb. 23:	Fließschema für die PARAFAC-Auswertung mit der N-way Toolbox und den eigenen Erweiterungen.	44
Abb. 24:	Schematische Darstellung Photonen-emittierender Übergänge der Uranyl(VI)-Hydrolysespezies.	46
Abb. 25:	Einfluss der Spektralbreite der Fourier-Transformation auf die Abschätzung der Bandenlagen unter Nutzung der dritten Ableitung. . .	48
Abb. 26:	Visualisierung des Arbeitsablaufs der Spektrenzerlegung. ¹⁹⁹	50
Abb. 27:	Änderung der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur.	51
Abb. 28:	Anregungsspektrum des Uranyl(VI)-Aquoion.	52
Abb. 29:	Speziesverteilung entlang des pH-Wertes (10^{-5} M U(VI)).	54
Abb. 30:	Vergleich der extrahierten Emissionsspektren aus den drei unabhängigen Versuchsserien (10^{-5} M U(VI)).	55
Abb. 31:	Abhängigkeit der Lumineszenz von der Anregungswellenlänge.	56
Abb. 32:	Extrahierte Anregungsspektren der 5 detektierten Einzelspezies (10^{-5} M U(VI)).	57
Abb. 33:	Vergleich der durch PARAFAC aus CW-spektroskopischen Daten extrahierten Anregungsspektren mit berechneten (TD-DFT).	58
Abb. 34:	Mittels TD-DFT berechnete Anregungsspektren der Spezies Aquoion, 1:1, 2:2, 3:5.	59
Abb. 35:	Schematische Darstellung des LMCT von Liganden der äquatorialen Koordinationsebene.	60
Abb. 36:	Abhängigkeit der Intensität und der Lumineszenzlebensdauer von Ionenstärke und pH-Wert.	63
Abb. 37:	Experimentelle Speziesverteilung nach PARAFAC-Analyse (10^{-8} M U(VI)).	64
Abb. 38:	Rekonstruierte Daten nach der PARAFAC-Analyse.	65

Abb. 39: Daten aus Abschnitt 4.2.1 erneut analysiert mit der PARAFAC-Erweiterung.	67
Abb. 40: Vergleich der gerechneten Speziationen mit den NEA-TDB Werten und den in dieser Arbeit extrahierten Werten (10^{-8} M U(VI)).	68
Abb. 41: Emissionsspektren der mononuklearen Hydrolysespezies.	69
Abb. 42: Position des ersten Hauptübergangs und Abstand der ersten beiden Hauptübergänge in Abhängigkeit der Anzahl koordinierender Hydroxidionen.	70
Abb. 43: Auswertung von UV/Vis-Spektroskopiedaten der Uranyl(VI)-Hydrolyse.	74
Abb. 44: Speziesverteilung des Uranyl(VI)-Carbonat-Systems.	75
Abb. 45: Lumineszenzspektren des Uranyl(VI)-Carbonat-Systems.	78
Abb. 46: Stern-Volmer-Plot für das aquatische U(VI)-Cl und U(VI)-Br System.	79
Abb. 47: Lumineszenz des 1:1 U(VI)-Fluorid in Wasser.	80
Abb. 48: Stern-Volmer-Plot von Uranyl(VI)-Bromid in Acetonitril.	81
Abb. 49: Anregungsspektren der Uranyl(VI)-Chlorokomplexe in Acetonitril.	81
Abb. 50: Uranyl(VI)-Chlorokomplexe in Acetonitril.	82
Abb. 51: Uranyl(VI)-Fluorokomplex in Acetonitril.	82
Abb. 52: Zerlegung des Emissionsspektrums des Uranyl(VI)-Fluorokomplexes in Acetonitril.	84
Abb. 53: Emissionsspektren des Uranyl(VI)-Fluoridsystems.	84
Abb. 54: Energieschema für die Lumineszenz von Europium(III).	87
Abb. 55: Berechnete Speziation der Europium(III)-Hydrolyse für 10^{-6} M Eu(III)	89
Abb. 56: PARAFAC Auswertung der Daten zur Europium(III)-Hydrolyse Teil 1.	90
Abb. 57: PARAFAC Auswertung der Daten zur Europium(III)-Hydrolyse Teil 2.	92
Abb. 58: PARAFAC-Auswertung der Europiumhydroxid Präzipitation	93
Abb. 59: Calciumbindungsmotiv EF-Hand	95
Abb. 60: Tertiärstruktur von Calmodulin	96
Abb. 61: Spektren und Lumineszenzlebensdauern von Eu(III)-CaM	99
Abb. 62: Bestimmung der Anzahl von Eu(III)-Bindungsstellen in CaM	100
Abb. 63: Calcium Titration des Eu(III)-CaM-Komplex	102

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Extinktionskoeffizienten von Uranyl(VI)-Hydrolysespezies.	16
Tab. 2: Zeitskalen photophysikalischer Prozesse.	18
Tab. 3: Energien der Molekülorbitale des UO_2^{2+}	20
Tab. 4: In dieser Arbeit verwendete Chemikalien.	24
Tab. 5: Bezeichnung der Uranyl(VI)-Hydrolysespezies.	25
Tab. 6: Parameter und Werte für die Extrapolation der $\log(\beta_{1M,1^\circ\text{C}})$ auf Standardbedingungen ($\log(\beta_{0M,25^\circ\text{C}})$) sowie deren Literaturquellen.	39
Tab. 7: Lumineszenzspektroskopische Charakterisierung der Uranyl(VI)-Hydrolysespezies 1:0, 1:1, 3:5, 3:7 und 1:3.	61
Tab. 8: Komplexstabilitätskonstanten der entsprechenden Reaktionen aus der PARAFAC-Analyse ($\log\beta_{1M,1^\circ\text{C}}$).	65
Tab. 9: Lumineszenzspektroskopische Charakteristika der mononuklearen Uranyl(VI)-Hydrolysespezies.	70
Tab. 10: Lumineszenzspektroskopische Parameter des Uranyl(VI)-Carbonatsystems.	76
Tab. 11: Lumineszenz von Uranyl(VI)-Halogenidkomplexen.	83

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

Veröffentlichte Artikel

B. Drobot, R. Steudtner, J. Raff, G. Geipel, V. Brendler & S. Tsushima, Combining Luminescence Spectroscopy, Parallel Factor Analysis and Quantum Chemistry to Reveal Metal Speciation - a Case Study of Uranyl(VI) Hydrolysis, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 964–972.

B. Drobot, A. Bauer, R. Steudtner, S. Tsushima, F. Bok, M. Patzschke, J. Raff & V. Brendler, Speciation studies of metals in trace concentrations: The mononuclear uranyl(VI) hydroxo complexes, *Anal. Chem.*, 2015, 88, 3548–3555.

J. Schott, J. Kretzschmar, S. Tsushima, B. Drobot, M. Acker, A. Barkleit, S. Taut, V. Brendler & T. Stumpf, The interaction of Eu(III) with organoborates - a further approach to understand the complexation in the An/Ln(III)–borate system, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 11095–11108.

J. Schott, J. Kretzschmar, M. Acker, S. Eidner, M. U. Kumke, B. Drobot, A. Barkleit, S. Taut, V. Brendler & T. Stumpf, Formation of a Eu(III) borate solid species from a weak Eu(III) borate complex in aqueous solution, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 11516–11528.

H. Moll, A. Rossberg, R. Steudtner, B. Drobot, K. Müller & S. Tsushima, Uranium (VI) Chemistry in Strong Alkaline Solution: Speciation and Oxygen Exchange Mechanism, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 1585–1593.

Eingereichte Manuskripte ('*under review*')

J. Liu, S. Falke, B. Drobot, D. Oberthuer, A. Kikhney, T. Guenther, K. Fahmy, D. Svergun, C. Betzel & J. Raff, Analysis of self-assembly of S-layer protein slp-B53 from *Lysinibacillus sphaericus*, *Eur. Biophys. J.*, 2016, 1–13.

C. Richter, K. Müller, B. Drobot, R. Steudtner, K. Großmann, M. Stockmann & V. Brendler, Macroscopic and spectroscopic characterization of uranium(VI) sorption onto orthoclase and muscovite and the influence of competing Ca^{2+} , *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2016, 189, 143–157

Konferenzbeiträge

Vortrag:

“Speciation studies of uranyl(VI) using an advanced combination of theoretical and luminescence spectroscopic methods”, Anakon 2015

Poster:

“Uranium(VI) Complexation with Carbonate studied by Cryo-TRLFS and PARAFAC”, ANAKON 2013, ThUL summer school 2014

“Speciation studies of uranyl(VI) using combined theoretical and luminescence spectroscopic methods”, ATAS 2014

“Analysis of mononuclear uranyl(VI) hydroxo complexes using TRLFS and PARAFAC” GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2015

“Uranyl(VI) hydrolysis studied by luminescence spectroscopy”, Second Joint Student Workshop on f-Element Chemistry 2015

Preise:

Posterpreis - Anakon 2013

Posterpreis - ATAS 2014

Posterpreis - GDCh WiFo, Jahrestagung Nuklearchemie 2015

Eidesstattliche Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf – Institut für Ressourcenökologie – in der Zeit von Juni 2012 bis November 2015 unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Thorsten Stumpf angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 23. Februar 2011 (geändert durch Beschlüsse des Fakultätsrates vom 15.06.2011 und 18.06.2014) an. Bisherige erfolglose Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Dresden, den 13. Oktober 2016

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 13. Oktober 2016