

# Inauguraldissertation

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Vorgelegt von: Dipl.-Chem. Sascha Trumm  
aus: Saarlouis

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2009



# **Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit partitioning-relevanten Liganden**

**1. Gutachter:** Prof. Dr. Thomas Fanghänel

**2. Gutachter:** Prof. Dr. Petra J. Panak



*Ach ja, ihr Papa habe ihr gesagt, Herr Heßling studiere Chemie.  
Ja. Das ist überhaupt die einzige Wissenschaft die Berechtigung hat.*

**HEINRICH MANN – Der Untertan**

*der Menschheit*



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2006 bis Dezember 2009 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Fanghänel am Institut für Nukleare Entsorgung im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Herrn Prof. Dr. Fanghänel danke ich für die wertvollen Diskussionen sowie für die wissenschaftliche Betreuung in dieser Zeit.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Andreas Geist für die stets geöffneten Türen und Ohren zum fachlichen Diskurs und die produktive Zusammenarbeit sowie moralische Unterstützung.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis sowie Herrn Dr. Reinhard Klenze für die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen im Verlauf dieser Arbeit.

Ein herzlicher Dank geht an Herrn Dr. Bernd Schimmelpfennig für die Unterstützung der Arbeit mit quantenchemischen Rechnungen und die konstruktiven Diskussionen sowie an Herrn Dr. Dieter Schild für die XPS-Messungen und deren qualifizierte Auswertung.

Dank auch an Herrn Udo Müllich für die Bereitstellung eines Laborplatzes und an Herrn Dr. Thomas Zevaco für die NMR-Messungen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Jean-Francois Desreux für die Ermöglichung des Aufenthalts in seinen Laboren in Lüttich und die intensive, freundliche und hilfreiche Betreuung. Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Damien Braekers für die wertvollen Hilfestellungen.

Danke an meine Bürokollegen Annika, David, Florian, Michael, Stephanie und Tom für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Bereitschaft zur wissenschaftlichen und privaten Diskussion sowie an meine weiteren Doktorandenkollegen, im Speziellen Andrej und Christian für die reibungslose Aufteilung der Lasermesszeiten und die Diskussionen zu spektroskopischen Problemstellungen.

Weiterhin möchte ich allen nicht namentlich erwähnten Kollegen des Instituts für Nukleare Entsorgung danken, die mir mit ihrer offenen Art und dem sehr guten Arbeitsklima meine Arbeit erleichtert haben.

Danke an die EnBW für die Finanzierung meiner Arbeit sowie an Herrn Dr. Münch und Herrn Dr. Walz für die persönliche Begleitung und das Interesse an den Ergebnissen.

Dank sei auch meinen Eltern beschieden, die mein Studium moralisch und finanziell unterstützt haben.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Frau Christine für ihre Hilfe, Geduld und ihre ständige Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion, auch wenn es im Labor mal wieder etwas länger gedauert hat, danken.





## Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit BTP- und BTBP-Liganden, welche als potentielle Extraktionsmittel zur technischen Umsetzung des SANEX-Prozesses im Rahmen der Partitioning & Transmutation-Strategie diskutiert werden, untersucht. Beide Ligandenklassen vermögen trivalente minore Actiniden selektiv in Gegenwart von Lanthaniden zu extrahieren, die Ursache ihrer Selektivität ist jedoch bisher weitgehend unverstanden. Ziel der Arbeit ist es, die Komplexbildung von BTP- und BTBP-Liganden mit trivalenten minoren Actiniden und Lanthaniden unter prozessrelevanten Bedingungen zu untersuchen und hieraus bedeutende Erkenntnisse über die Triebkraft der Selektivität auf molekularer Ebene zu erhalten. Die spektroskopische Quantifizierung der Komplexspezies in Lösung erfolgte mittels der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), welche für die verwendeten Metallionen Cm(III) und Eu(III) eine hochempfindliche und selektive Speziationsmethode darstellt.

Anhand von spektroskopischen Untersuchungen zur Komplexbildung von *n*-Pr-BTP in 1-Octanol wurde gezeigt, dass die Stabilitätskonstanten der extraktionsrelevanten 1:3-Komplexe im Falle des Cm(III) fünf Größenordnungen höher sind als die der entsprechenden Eu(III)-Komplexe, worin sich die Selektivität der Liganden bezüglich der Extraktion widerspiegelt. Anhand von Untersuchungen zur Komplexbildung im Wasser-Methanol-Gemisch wurden die höheren Stabilitätskonstanten auf Unterschiede in der Reaktionsenthalpie ( $\Delta H$ ) zurückgeführt.

Erstmalig wurde der Einfluss elektronischer Parameter SANEX-relevanter Liganden auf Extraktion und Komplexbildung gezielt untersucht. Hierzu wurde *n*-Pr-BTP mit einer Methoxy- beziehungsweise Chlorofunktion in 4-Position derivatisiert. Die Basizität der Liganden steigt hierbei mit der Elektronendichte im aromatischen System an. Es wurde gezeigt, dass die Erhöhung der Basizität sowohl mit der Erhöhung der Stabilitätskonstanten der 1:3-Komplexe als auch mit höheren Verteilungsverhältnissen und Trennfaktoren bezüglich der Extraktion einhergeht.

Im Falle der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit BTBP-Liganden in 1-Octanol weisen die Stabilitätskonstanten der extraktionsrelevanten 1:2-Komplexe im Falle des Cm(III) um eine Größenordnung höhere Stabilitätskonstanten als die entsprechenden Eu(III)-Komplexe auf, was die Ursache ihrer Selektivität bezüglich der Extraktion darstellt. Durch Untersuchungen im Wasser-Isopropanol-Gemisch

wurden Unterschiede in  $\Delta H$  als thermodynamische Triebkraft der Selektivität bestimmt. Die erhaltenen Daten korrelieren sehr gut mit experimentell bestimmten Trennfaktoren.

Darüberhinaus wurden zwei neue Extraktionsliganden entwickelt, deren Strukturen sich von den BTP-Liganden (CA-BTP) und den BTBP-Liganden (Me-BBTBP) ableiten. CA-BTP stellt hierbei eine bedeutende Entwicklung im Hinblick auf die technische Umsetzung des SANEX-Prozesses dar. Es handelt sich um den ersten unter prozessrelevanten Konditionen hydrolysestabilen selektiven Liganden, dessen schnelle Massentransferkinetik den Einsatz in einem technischen Einsatz ermöglicht. Me-BBTBP stellt dagegen das erste Mitglied einer neuen Ligandenklasse dar, welche nun bezüglich ihrer Extraktions- und Komplexbildungseigenschaften weiter untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals durch Untersuchungen zur bevorzugten Komplexbildung von trivalenten Actiniden im Vergleich zu Lanthaniden mit BTP- und BTBP-Liganden unter vergleichbaren, prozessrelevanten Bedingungen wichtige Informationen über die molekulare Ursache der Selektivität dieser Ligandensysteme erhalten werden, die eindeutig auf Unterschiede in der Reaktionsenthalpie zurückgeführt werden kann. Dies stellt einen bedeutenden Baustein zum Verständnis der Selektivität dieser Ligandenklassen dar und ist unverzichtbar für eine Optimierung der Extraktionsmittel im Hinblick auf die zukünftige technische Umsetzung des SANEX-Prozesses.

## Abstract

In the present investigation the complexation of Cm(III) and Eu(III) with BTP and BTBP ligands, which are potential extractants for the SANEX process in the context of the partitioning & transmutation strategy, is studied. Both classes of ligands are capable of selectively extracting trivalent minor actinides in the presence of lanthanides. However, the driving force of selectivity is not sufficiently understood. In this investigation the complex formation of BTP and BTBP ligands with trivalent minor actinides and lanthanides is studied under conditions relevant to a future technical process. Important data towards understanding the driving force of selectivity on a molecular scale is collected. Spectroscopic quantification of complex species in solution is performed by time resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS), which is a highly sensitive method for speciation of Cm(III) and Eu(III).

The stability constant of the Cm(III) 1:3 complex with *n*-Pr-BTP in 1-octanol which is relevant to the extraction process is five orders of magnitude higher than that of the according Eu(III) complex. This reflects BTPs' selectivity in extraction. In studies on the complexation in water/methanol mixture the higher stability constants are shown to originate from differences in reaction enthalpy ( $\Delta H$ ).

For the first time the influence of electronic parameters of ligands relevant to the SANEX process on both extraction and complexation is studied. For this reason *n*-Pr-BTP is derivatized in the 4-position with a methoxy or chloro function, respectively. Ligands' basicity increases with higher electron density of the aromatic system. It is shown that higher basicity favors the formation of 1:3 complexes and increases both distribution ratios and separation factors.

Stability constants of the Cm(III) 1:2 complexes with BTBPs in 1-octanol, which are relevant to the extraction process, are one order of magnitude higher than those of the according Eu(III) complexes, representing the reason of BTBPs' selectivity in extraction. Studies in water/isopropanol mixture show  $\Delta H$  to be the thermodynamic driving force of selectivity. The obtained data are in excellent agreement with separation factors from extraction experiments.

Furthermore, two new extraction ligands are developed. Their structures are derived from the BTP (CA-BTP) or BTBP (Me-BBTBP) scaffold. CA-BTP represents an important improvement with respect to a technical SANEX process, as it is the first selective SANEX ligand, which is stable towards hydrolysis under conditions relevant

to the process and exhibits fast mass transfer kinetics. Thus, CA-BTP is a potential candidate for a future technical process. On the other hand, Me-BBTBP is the first member of a new class of extractants which will be examined towards their complexation properties and extraction performance in further studies.

This investigation shows for the first time the favored complexation of trivalent actinides compared to lanthanides with BTP and BTBP ligands under comparable conditions relevant to the actual extraction process. Important data on the selectivity of the ligand classes is obtained, showing the molecular driving force of selectivity to stem from differences in reaction enthalpy of complexation. This is a decisive step towards understanding selectivity of the classes of ligands and is crucial for the optimization of extractants with respect to a future technical SANEX process.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>- 1 -</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand in der Literatur</b>	<b>- 5 -</b>
2.1	Die Partitioning & Transmutation-Strategie	- 5 -
2.1.1	Transmutation	- 6 -
2.1.2	Partitioning	- 6 -
2.1.2.1	Pyrometallurgische Verfahren	- 7 -
2.1.2.2	Hydrometallurgische Verfahren	- 7 -
2.1.3	Der SANEX-Prozess	- 10 -
2.1.3.1	In vorliegender Arbeit untersuchte SANEX-Liganden	- 13 -
2.1.3.1.1	BTP-Liganden	- 13 -
2.1.3.1.2	BTBP-Liganden	- 15 -
2.1.3.1.3	Ursachen der Selektivität	- 17 -
2.2	Actiniden und Lanthaniden	- 18 -
2.2.1	Koordinationschemie der f-Elemente mit organischen Liganden	- 21 -
2.2.2	Kovalenz der f-Ion-Ligand-Bindung	- 23 -
2.3	Grundlagen der Photolumineszenz	- 25 -
2.3.1	Fluoreszenz und Phosphoreszenz	- 25 -
2.3.2	Elektronenstruktur der f-Elemente	- 26 -
2.3.3	Intensität von f-f-Übergängen	- 29 -
2.3.4	Der Fluoreszenzprozess	- 32 -
2.4	Spektroskopische Eigenschaften von f-Elementen	- 33 -
2.4.1	Lumineszenz von f-Elementen	- 33 -
2.4.2	Elektronische Struktur und Fluoreszenzeigenschaften von Cm(III)	- 34 -

2.4.3	Elektronische Struktur und Fluoreszenzeigenschaften von Eu(III)	- 37 -
2.5	Spektroskopische Methoden	- 42 -
2.5.1	Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie	- 42 -
2.5.2	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	- 43 -
2.5.3	Kernspinresonanzdispersion	- 45 -
<b>3</b>	<b>Verwendete Geräte</b>	<b>- 47 -</b>
3.1	Das TRLF-Spektrometer	- 47 -
3.1.1	Funktionsweise des Dektektorsystems	- 48 -
3.2	Das XP-Spektrometer	- 50 -
<b>4</b>	<b>Synthese neuer Extraktionsliganden</b>	<b>- 51 -</b>
4.1	Substituierte BTP-Liganden	- 51 -
4.1.1	Synthese substituierter BTP-Liganden	- 52 -
4.2	BBTBP-Liganden	- 53 -
4.2.1	Synthese von BBTBP-Liganden	- 53 -
4.3	Synthese von CA-BTP	- 54 -
<b>5</b>	<b>Bestimmung der Basizität partitioning-relevanter N-Donor-Liganden</b>	<b>- 56 -</b>
<b>6</b>	<b>Probenpräparation und Messprozeduren</b>	<b>- 60 -</b>
6.1	Präparation der Proben zur TRLFS	- 60 -
6.1.1	Präparation der Cm(III)- und Eu(III)-Proben in 1-Octanol	- 60 -
6.1.2	Präparation der Cm(III)- und Eu(III)-Proben in Wasser-Alkoholgemischen	- 60 -

6.2	Probenpräparation und Durchführung von Extraktions- untersuchungen	- 61 -
<b>7</b>	<b>Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies von Cm(III) und Eu(III) in verschiedenen Lösungsmitteln</b>	<b>- 62 -</b>
7.1	Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies in 1-Octanol	- 62 -
7.1.1	Charakterisierung der solvatisierten Cm(III)-Spezies	- 62 -
7.1.2	Charakterisierung der solvatisierten Eu(III)-Spezies	- 64 -
7.2	Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies in Wasser:Methanol 1:1	- 66 -
7.2.1	Charakterisierung der solvatisierten Cm(III)-Spezies	- 66 -
7.2.2	Charakterisierung der solvatisierten Eu(III)-Spezies	- 68 -
7.3	Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies in Wasser:Isopropanol 1:1	- 69 -
7.3.1	Charakterisierung der solvatisierten Cm(III)-Spezies	- 69 -
7.3.2	Charakterisierung der solvatisierten Eu(III)-Spezies	- 71 -
7.4	Tabellarische Zusammenfassung der spektroskopischen Daten	- 72 -
<b>8</b>	<b>Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit BTP-Liganden</b>	<b>- 73 -</b>
8.1	Untersuchungen zur Komplexierung mit <i>n</i> -Pr-BTP in 1-Octanol	- 74 -
8.1.1	Untersuchung der Komplexierung von Cm(III)	- 74 -
8.1.2	Identifizierung der Cm(III)-Komplexspezies	- 77 -
8.1.3	Untersuchung der Komplexierung von Eu(III)	- 82 -
8.1.4	Identifizierung der Eu(III)-Komplexspezies	- 84 -
8.1.5	Bestimmung der Stabilitätskonstanten	- 88 -



8.1.6	XPS-Untersuchungen des freien Liganden und der Komplexspezies	- 89 -
8.2.	Untersuchungen zur Komplexierung mit substituierten BTP-Liganden in 1-Octanol	- 94 -
8.2.1	Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III)	- 95 -
8.2.2	Untersuchungen zur Komplexierung von Eu(III)	- 96 -
8.2.3	NMRD-spektroskopischer Vergleich der Komplexspezies	- 101 -
8.2.4	XPS-Untersuchungen des freien Liganden und der Komplexspezies	- 102 -
8.2.5	NMR-spektroskopische Untersuchung der freien Liganden und der Komplexspezies	- 104 -
8.2.6	Untersuchung des Extraktionsverhaltens	- 107 -
8.3	Untersuchungen zur Komplexierung mit CA-BTP in 1-Octanol	- 111 -
8.3.1	Spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III)	- 111 -
8.3.2	Identifizierung der Cm(III)-Komplexspezies	- 113 -
8.3.3	Spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Eu(III)	- 116 -
8.3.4	Identifizierung der Eu(III)-Komplexspezies	- 118 -
8.3.5	Bestimmung der Stabilitätskonstanten	- 119 -
8.3.6	Untersuchung der Extraktionseigenschaften von CA-BTP	- 120 -
8.4	Untersuchung zur Komplexierung mit <i>n</i> -Pr-BTP im wässrigen Medium	- 124 -
8.4.1	Spektroskopische Untersuchungen mit Cm(III)	- 124 -
8.4.2	Identifizierung der Cm(III)-Komplexspezies	- 127 -
8.4.3	Spektroskopische Untersuchungen mit Eu(III)	- 128 -
8.4.4	Identifizierung der Eu(III)-Komplexspezies	- 131 -
8.4.5	Bestimmung der Stabilitätskonstanten	- 132 -
8.4.6	Bestimmung der Enthalpie und Entropie	- 133 -

<b>9</b>	<b>Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit BTBP-Liganden</b>	<b>- 135 -</b>
9.1	Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> in 1-Octanol	- 135 -
9.1.1	Spektroskopische Charakterisierung der Komplexspezies	- 136 -
9.1.2	Charakterisierung der Komplexspezies	- 138 -
9.1.3	Bestimmung der Stabilitätskonstanten	- 140 -
9.1.4	Bestimmung der thermodynamischen Daten	- 142 -
9.2	Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> und Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> in 1-Octanol	- 143 -
9.2.1	Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- 143 -
9.2.2	Untersuchungen zur Komplexierung von Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- 145 -
9.2.3	Identifizierung der Eu(III)-Komplexspezies	- 148 -
9.2.4	Identifizierung der Cm(III)-Komplexspezies	- 151 -
9.2.5	Bestimmung der Stabilitätskonstanten	- 152 -
9.2.6	Bestimmung der thermodynamischen Daten	- 152 -
9.3	Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) im wässrigen Medium	- 154 -
9.3.1	Spektroskopische Untersuchungen mit Cm(III)	- 154 -
9.3.2	Spektroskopische Untersuchungen mit Eu(III)	- 156 -
9.3.3	Identifizierung der Komplexspezies	- 158 -
9.3.4	Bestimmung der Stabilitätskonstanten	- 161 -
9.3.5	Bestimmung der thermodynamischen Daten	- 163 -
<b>10</b>	<b>Untersuchung der Komplexierung von Cm(III) mit Me-BBTBP</b>	<b>- 166 -</b>
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse</b>	<b>- 169 -</b>
<b>12</b>	<b>Anhang und Literaturverzeichnis</b>	<b>- 174 -</b>



### 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Im Rahmen der Deckung des weltweiten Energiebedarfs wird die Kernenergie seit Jahrzehnten international als grundlastfähige und effiziente Methode zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt. Derzeit sind weltweit 438 Kernkraftwerke in Betrieb, welche 16 % des Bedarfs an elektrischer Energie decken. Innerhalb der Europäischen Union sind zurzeit 145 Kernkraftwerke mit einer installierten Gesamtleistung von 132 GW in Betrieb, welche 31 % des elektrischen Energiebedarfs innerhalb der Europäischen Union generieren. [IAE06] Weltweit fallen jährlich etwa 10500 t abgebrannte Kernbrennstoffe an [Fuk03], welche sicher entsorgt werden müssen. Das radioaktive Inventar setzt sich aus unverbrauchtem Uran, den Spaltprodukten sowie den Transuranen, welche durch eine Abfolge von Neutroneneinfangsreaktionen und  $\beta$ -Zerfällen entstehen, zusammen.

Die Endlagerung radioaktiver Abfälle ist ein bedeutender Themenpunkt der nuklearen Energieerzeugung und eines der vordringlichsten Themen zur Gewährleistung deren Nachhaltigkeit. Zur Isolation des radioaktiven Materials von der Biosphäre sehen international verfolgte Konzepte die Endlagerung abgebrannter Kernbrennstoffe in tiefen geologischen Formationen vor. Im Hinblick auf die langen Halbwertszeiten einiger anfallender Radionuklide muss über sehr lange Zeiträume gewährleistet sein, dass eine Freisetzung in die Biosphäre unterbunden ist. Die Langzeitradiotoxizität des nuklearen Inventars ist ein bedeutender Faktor, welcher in der Analyse des Gefährdungspotentials Berücksichtigung finden muss. In Abb. 1.1a ist der zeitliche Verlauf der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs nach der Entladung aus dem Reaktor graphisch dargestellt. Ferner sind die Radiotoxizitätsverläufe der im Brennstoff enthaltenen Spaltprodukte, minoren Actiniden (Neptunium, Americium und Curium) und Plutonium einzeln aufgeführt [Gei04]. In den ersten hundert Jahren liefern die meist kurzlebigen Spaltprodukte den größten Beitrag zur Radiotoxizität, anschließend die minoren Actiniden, wobei Americium den größten Anteil liefert. Nach einer Abklingzeit von etwa 1000 Jahren nach Entladung aus dem Reaktor wird die Radiotoxizität von langlebigen Plutoniumisotopen dominiert. Die Abtrennung von Plutonium und den minoren Actiniden würde somit zu einer deutlichen Verringerung der langfristigen Radiotoxizität führen.

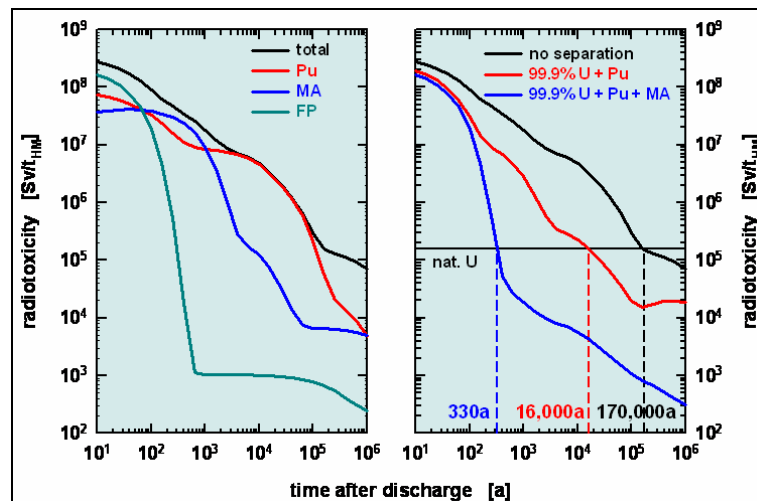


Abb. 1.1: Zeitliche Abnahme der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs aus einem Druckwasserreaktor (Anreicherung: 4.2 % <sup>235</sup>U; Abbrand: 50 GWd/t; Radiotoxizität bezogen auf Ingestion [Gei04]). a) Beitrag von Plutonium (Pu), den minoren Actiniden (MA) und den Spaltprodukten (FP) zur Radiotoxizität, b) Einfluss der Abtrennung der Actiniden auf den Radiotoxizitätsverlauf. Vergleichswert ist die zur Herstellung einer Tonne Brennstoffs benötigte Menge Natururan (nat. U).

Dieses Konzept soll im Rahmen der Partitioning & Transmutation-Strategie (P&T) [Oec99] verfolgt werden. Als Partitioning wird die Abtrennung langlebiger im abgebrannten Kernbrennstoff enthaltener Elemente bezeichnet, welche anschließend separat behandelt werden. Im zweiten Verfahrensschritt, der Transmutation, sollen langlebige Isotope durch Neutronenbestrahlung in geeigneten Reaktoren gezielt in kürzerlebige oder stabile Nuklide überführt werden. In Abb. 1.1b ist der Verlauf der Radiotoxizität dieses Szenarios graphisch dargestellt (blau) und mit dem Radiotoxizitätsverlauf des unbehandelten abgebrannten Kernbrennstoffs verglichen (schwarz). Die Radiotoxizität des zur Herstellung einer Tonne frischen Kernbrennstoffs benötigten Natururans ist als Referenz angegeben. Ohne Abtrennung der langlebigen Nuklide wird erst nach rund 170.000 Jahren das Radiotoxizitätsniveau von Natururan erreicht. Die Abtrennung von 99.9 % des enthaltenen Urans und Plutoniums, welches bereits heute im Rahmen der Wiederaufarbeitung mit dem PUREX-Prozess im industriellen Maßstab durchgeführt wird [Gei04], verkürzt diesen Zeitraum auf ein Zehntel. Bei zusätzlicher Abtrennung von 99.9 % der minoren Actiniden fällt die Radiotoxizitätskurve steil ab und erreicht bereits nach 330 Jahren – einem historisch überschaubaren Zeitraum – das Niveau des Natururans.

Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit betreffen den SANEX-Prozess. Hierbei handelt es sich um ein hydrometallurgisches Verfahren, welches als Prozessschritt einer technischen Umsetzung der P&T-Strategie diskutiert wird. Der SANEX-Prozess dient der extraktiven Abtrennung trivalenter minorer Actiniden von den Lanthaniden, welche auf Grund der ähnlichen chemischen Eigenschaften und Ionenradien der zu trennenden Elemente nur sehr schwierig mit ausreichender Selektivität zu realisieren ist und somit einen Schlüsselschritt des Partitionings darstellt. Die erste hochselektive Ligandenklasse, welche trivalentes Americium neben Europium mit Trennfaktoren über 100 aus prozessrelevanten Lösungen zu extrahieren vermochte, sind die 1999 entwickelten 2,6-Bis(1,2,4-Triazin-3-yl)pyridine (BTPs, siehe Abb. 1.2), welche international hohe Beachtung fand [Kol99a, Kol99b, Mad00].

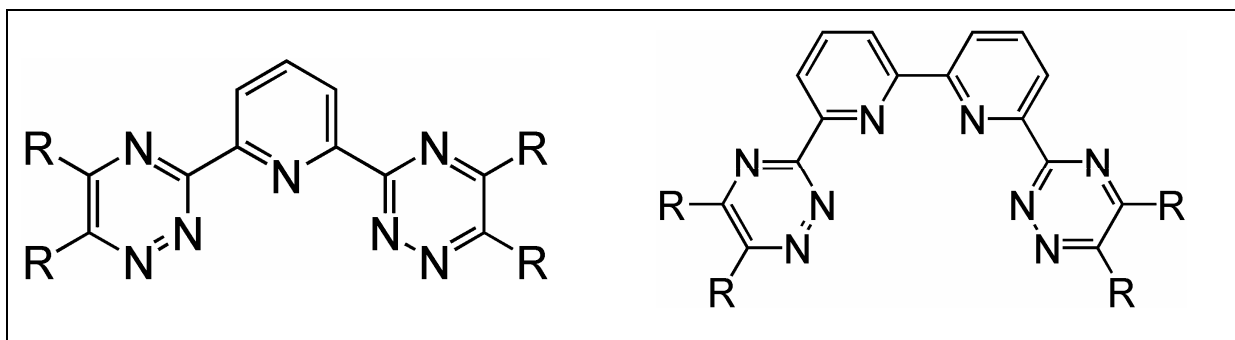


Abb. 1.2: Allgemeine Strukturformel der BTP-Liganden (links) und der BTBP-Liganden (rechts).

Im Laufe der Jahre wurden zahlreiche weitere Liganden und bezüglich ihrer Selektivität getestet, von welchen jedoch nur die BTBP-Liganden (6,6'-(5,6-Dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine, Abb. 1.2) ähnlich viel versprechende Selektivitäten aufweisen [For05, Gei06, Nil06a, Nil06b]. Die molekulare Ursache der ausgezeichneten Selektivitäten, welche mit diesen Ligandenklassen erzielt werden, ist jedoch bisher weitgehend unverstanden. Kenntnisse bezüglich der Ursache der Selektivität sind jedoch für ein umfassendes Prozessverständnis sowie als Grundlage zur Optimierung der Extraktionsmittel unerlässlich [Gei05].

Anhand einer vergleichenden Untersuchung der Komplexbildung von An(III) und Ln(III) mit partitioning-relevanten BTP- und BTBP-Liganden soll ein tieferes Verständnis der selektiven Komplexbildung von An(III) neben Ln(III) auf molekularer Basis erhalten werden. Auf Grund ihrer hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften werden Cm(III) und Eu(III) als exemplarische Vertreter der trivalenten Actiniden und

Lanthaniden herangezogen. Mit der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) steht eine spektroskopische Methode zur Verfügung, welche die Quantifizierung von Komplexspezies in submikromolaren Konzentrationen erlaubt und bereits erfolgreich in Studien zur Komplexbildung partitioning-relevanter Liganden eingesetzt wurde [Col04, Den05, Den07].

### 2 Kenntnisstand in der Literatur

#### 2.1 Die Partitioning & Transmutation-Strategie

Die Partitioning & Transmutation-Strategie (P & T) [Oec99] ist ein modernes Konzept zur Entsorgung nuklearer Abfälle. Sie sieht die Abtrennung langlebiger Nuklide von den restlichen im abgebrannten Kernbrennstoff enthaltenen Nukliden vor (Partitioning), welche anschließend durch Neutronenbestrahlung in geeigneten Reaktoren in kurzlebige Nuklide überführt (Transmutation) und dann in tiefen geologischen Formationen endgelagert werden sollen. Das Ziel des Verfahrens liegt in der Reduktion der Langzeitradiotoxizität in nuklearen Endlagern. Der Verlauf der Radiotoxizität abgebrannter Kernbrennstoffe als Funktion der Zeit nach der Reaktorentladung ist in Abb. 1.1 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass die Langzeitradiotoxizität durch langlebige Isotope des Plutoniums und der minoren Actiniden (Neptunium, Americium und Curium) dominiert wird. Das Radiotoxizitätsniveau der Menge Natururans welche zur Produktion des Kernbrennstoffs eingesetzt wurde, wird erst nach 170.000 Jahren erreicht. Durch selektive Abtrennung von Pu und den minoren Actiniden aus dem abgebrannten Kernmaterial mit einer Effizienz von 99.9 % kann die benötigte Abklingdauer zum Erreichen des Radiotoxizitätsniveaus des natürlichen Urans auf 330 a verkürzt werden. Hieraus folgt eine Verkürzung der Dauer, in welcher hochaktives Material im geologischen Endlager eingelagert ist, was die Erstellung einer Sicherheitsprognose vereinfacht und somit das Gefährdungspotential verringert. Dies generiert positive Effekte für die Nachhaltigkeit der nuklearen Energieerzeugung.

Abgebrannte Kernbrennstoffe enthalten neben unverbrauchtem Uran eine Vielzahl von Nukliden, welche durch Kernreaktionen im Reaktor gebildet werden:

- Haupt- und Nebengruppenelemente sowie Lanthaniden, welche als Spaltprodukte sowie durch Neutronenaktivierung verwendeter Materialien anfallen
- Transurane aus der Reihe von Neptunium bis Curium, welche durch aufeinander folgende (n,γ)-Reaktionen und β-Zerfällen gebildet werden



Neben den Actiniden sind hieraus im Wesentlichen  $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2} = 1.6 \cdot 10^7 \text{ a}$ ),  $^{99}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 2.1 \cdot 10^5 \text{ a}$ ),  $^{135}\text{Cs}$  ( $t_{1/2} = 2.0 \cdot 10^6 \text{ a}$ ) und  $^{93}\text{Zr}$  ( $t_{1/2} = 1.5 \cdot 10^6 \text{ a}$ ), welche als Spaltprodukte anfallen, für die Langzeitradiotoxizität angebrannter Kernbrennstoffe verantwortlich.

Technische Schlüsselschritte des Partitionings sind die selektive Abtrennung der Actiniden von den Lanthaniden und Spaltprodukten sowie deren Auftrennung. Die Umsetzung dieses Konzepts wird in verschiedenen multinationalen und EU-weiten (NEWPART, PARTNEW, EUROPART, ACSEPT) Projekten untersucht [lae04, lae08].

### 2.1.1 Transmutation

Als Transmutation werden Kernreaktionen bezeichnet, welche zum Beispiel durch Kernspaltung zur Bildung eines anderen Elements führen. Nicht für alle in abgebrannten Kernbrennstoffen enthaltenen Nuklide ist die Transmutation ein sinnvoller Ansatz zur Vorbereitung auf die Endlagerung. So sollen nur Nuklide, die bestimmte Voraussetzungen erfüllen, diesem Verfahren unterzogen werden [Skb98]:

- Die Radionuklide sollen bevorzugt in kurzlebige oder stabile Nuklide transmutiert werden können
- Die betreffenden Radionuklide müssen in ausreichend hohem Anteil im abgebrannten Kernbrennstoff vorliegen und signifikant zur Erhöhung der Langzeitradiotoxizität im nuklearen Endlager beizutragen
- Betreffende Elemente sollen durch selektive Abtrennverfahren isolierbar und potentiell spaltbar sein, um sie als Brennstoff zur Energieerzeugung einzusetzen

Die Transmutation von Actiniden kann in verschiedenen Typen von Reaktoren durchgeführt werden. Hierzu gehören im Wesentlichen Schnelle Reaktoren und Beschleunigergetriebene Systeme (ADS) [Skb04, Mas08].

### 2.1.2 Partitioning

Die Auftrennung im abgebrannten Kernbrennstoff enthaltener Elemente in definierte Gruppen wird als Partitioning bezeichnet. Hierzu werden zwei grundlegend verschiedene Trennverfahren — pyrometallurgische und hydrometallurgische — diskutiert, welche potentielle Kandidaten für prozesstechnische Umsetzungen sind.

#### 2.1.2.1 Pyrometallurgische Verfahren

Als pyrometallurgische Prozesse werden Verfahren zusammengefasst, bei denen die Separation der Metallionen in Salz- oder Metallschmelzen durchgeführt wird. Im Hinblick auf die Trennung abgebrannter Kernbrennstoffe wird dieser zunächst in Salzschnmelzen eutektischer Gemische von LiCl und KCl oder LiF und CaF<sub>2</sub> oder gemischten Metallschmelzen aus beispielsweise Cd, Bi und Al gelöst. Die anschließende Trennung des Stoffgemischs kann zum einen elektrochemisch durch Abscheidung der Actiniden an einer Metall- oder Flüssigmetallkathode durchgeführt werden, zum anderen werden auch flüssig-flüssig-extraktive Prozesse, in denen die Actiniden aus einer Salzschnmelze in eine Metallschmelze, in welcher ein reduzierendes Metall gelöst ist, extrahiert werden, diskutiert. Auch die selektive Ausfällung der Actiniden aus einer Salzschnmelze als Oxide in Gegenwart definierter Sauerstoffkonzentrationen wird untersucht [Mad00a].

Mit dem Dimitrovgrad Dry Process (DPP) existiert bereits ein solches Verfahren [Oec04], anhand dessen die prinzipielle Anwendbarkeit eines pyrometallurgischen Verfahrens erfolgreich gezeigt wurde. Die Vorteile pyrometallurgischer Prozesse gegenüber hydrometallurgischen Verfahren sind:

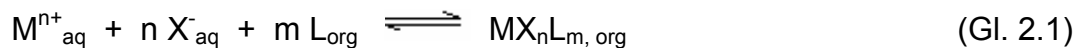
- Geringere Empfindlichkeit gegenüber Radiolyse
- Geringeres Risiko des Erreichens von Kritikalität

Die Entwicklung pyrometallurgischer Verfahren wird derzeit von mehreren Staaten vorangetrieben. So wird in Frankreich derzeit ein Verfahren zur selektiven Extraktion der minoren Actiniden entwickelt [Hos05]. In Europa werden pyrometallurgische Verfahren zum Beispiel am Institut für Transurane im Rahmen von EU-Projekten (PYROREP, EUROPART, ACSEPT) weiterentwickelt.

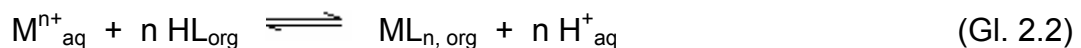
### 2.1.2.2 Hydrometallurgische Verfahren

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen stehen im Zusammenhang mit hydrometallurgischen Verfahren. Als hydrometallurgische Verfahren werden solche Prozesse bezeichnet, welche auf der selektiven Extraktion von Ionen aus einer wässrigen Lösung in eine organische Phase basieren. Dabei reagieren in einer wässrigen Phase vorliegende Metallspezies mit einem in einer nicht mischbaren organischen Phase vorliegender Komplexbildner zu einem in der organischen Phase löslichen Komplex. Es können drei Extraktionsmechanismen unterschieden werden:

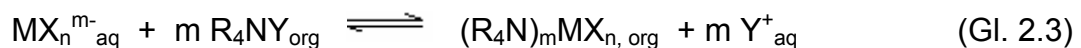
- Extraktion durch Solvatation



- Extraktion durch Kationenaustausch



- Extraktion durch Anionenaustausch



Bei Kontakt der beiden Phasen findet der Transfer der Ionen in die organische Phase statt, wobei sich eine Gleichgewichtsverteilung des Metallions zwischen den beiden Phasen einstellt [Rit84].

In der vorliegenden Arbeit werden Prozesse untersucht, in welchen die selektive Extraktion bestimmter im abgebrannten Kernbrennstoff enthaltener Nuklide mithilfe oligodentater organischer Liganden (L) nach Gl. 2.1 stattfindet. Da die Auflösung des abgebrannten Brennstoffs in Salpetersäure vorgenommen wird, können so direkt die Metallnitratre extrahiert werden. Ein in Europa entwickeltes Konzept zur Abtrennung der Actiniden sieht vier aufeinander folgende hydrometallurgische Prozessschritte vor, mit welchen die stufenweise Auftrennung des in Salpetersäure gelösten abgebrannten Kernbrennstoffs erzielt werden soll (Abb. 2.1). Die Abtrennung von Uran und Plutonium von den restlichen im abgebrannten Kernbrennstoff enthaltenen Nukliden ist bereits im Rahmen des PUREX-Prozesses (Plutonium and Uranium Recovery by EXtraction) realisiert.

Als selektives Extraktionsmittel dient Tri-*n*-butylphosphat (TBP), welches, gelöst in Kerosin, U(VI) und Pu(VI) mit guten Trennfaktoren in die organische Phase extrahiert

[Sal01]. Auch Neptunium kann als Np(VI) im Rahmen des PUREX-Prozesses extrahiert werden. In der Prozesslösung liegt Neptunium sowohl penta- als auch hexavalent vor. Während Np(V) mittels TBP nicht extrahiert wird, ermöglicht jedoch dessen quantitative Oxidation zu Np(VI) die Abtrennung [Oec99, Bar03].

Zur selektiven Abtrennung von Am(III) und Cm(III) zusammen mit den Spaltlanthaniden von den restlichen Spaltprodukten aus dem PUREX-Raffinat wurde weltweit eine Reihe von Prozessen entwickelt [Oec99], von welchen in Europa der DIAMEX-Prozess (DIAMide EXtraction) favorisiert wird [Mus87]. Als

Extraktionsmittel dienen alkylierte Malonamide, z.B. DMDOHEMA (N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxy)ethylmalonamid, Abb. 2.2), mit welchen im Labormaßstab erfolgreiche Testläufe mit echtem PUREX-Raffinat durchgeführt wurden [Ser03, Bar03].

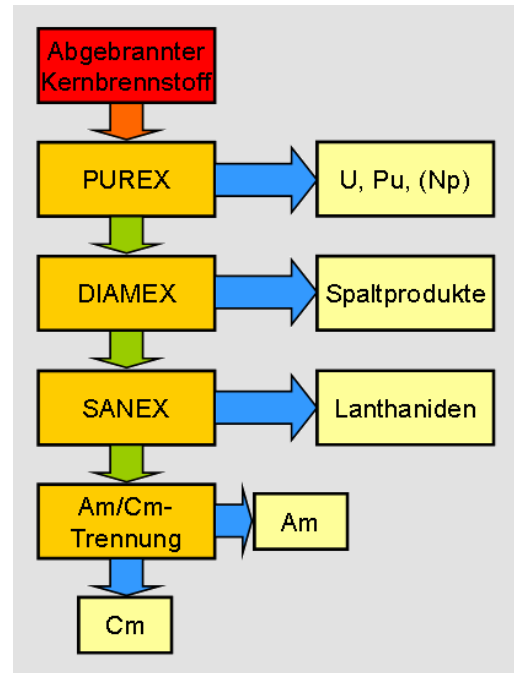


Abb. 2.1: Vereinfachtes Prozessschema zur Gruppenabtrennung aus abgebrannten Kernbrennstoffen.

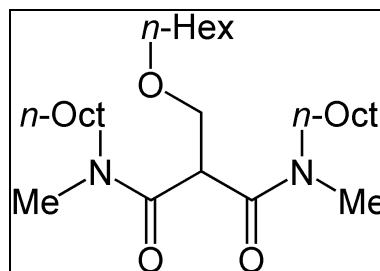


Abb. 2.2: Strukturformel von DMDOHEMA

Zur Trennung von Am(III) und Cm(III) von Ln(III) wurde in Europa der SANEX-Prozess (Selective ActiNide Extraction) entwickelt (siehe auch Kap. 2.1.3). Diese Abtrennung ist nötig, da einige Lanthaniden sehr hohe Neutronenwirkungsquerschnitte aufweisen, wodurch die Effizienz der Actinidentransmutation stark herabgesetzt würde [Gei05].

Americium und Curium könnten prinzipiell gleichzeitig in schnellen Reaktoren oder Beschleunigergetriebenen Systemen transmutiert werden. Einige relativ kurzlebige

Curiumisotope, im Wesentlichen  $^{242}\text{Cm}$ ,  $^{243}\text{Cm}$  und  $^{244}\text{Cm}$ , erschweren jedoch die Herstellung und Handhabung der Brennstoffe. Auf Grund ihrer hohen Neutronenemission und Zerfallswärme wäre die Brennstoffproduktion mit erheblichem apparativem Mehraufwand verbunden. Deshalb wird diskutiert Cm(III) von Am(III) abzutrennen und zwischenzulagern bis die kurzlebigen Curiumisotope weitgehend zerfallen sind [Oec99]. Die prozesstechnische Umsetzung der Trennung von Am(III) und Cm(III) kann durch selektive Extraktion von Am(III) mittels Dithiophosphinsäuren in Gegenwart des Synergisten Tris(2-ethylhexyl)phosphorsäure erfolgen [Mod09].

Neben vorstehend vorgestelltem Prozessschema werden international verschiedene hydrometallurgische Verfahren diskutiert. Hierzu zählt der bereits seit vier Jahrzehnten bekannte TALSPEAK-Prozess zur selektiven Extraktion von Lanthaniden. [Wea68, Nil07]. Des Weiteren wird die Gruppenabtrennung der Actiniden durch den ARTIST- [Tac02] bzw. GANEX-Prozess [ADN05, MIG 07] untersucht.

### **2.1.3 Der SANEX-Prozess**

Die Abtrennung der trivalenten minoren Actiniden Am(III) und Cm(III) von den Lanthaniden aus der Produktlösung des DIAMEX-Prozesses soll im Rahmen des SANEX-Prozesses bewerkstelligt werden. Auf Grund der ähnlichen chemischen Eigenschaften und Ionenradien der trivalenten minoren Actiniden und Lanthaniden ist die Separation der beiden Elementgruppen äußerst schwierig mit befriedigender Selektivität zu realisieren. Der SANEX-Prozess stellt somit einen Schlüsselschritt des Partitionings dar. Die selektive Extraktion der minoren Actiniden neben den Lanthaniden aus der stark salpetersauren Produktlösung des DIAMEX-Prozesses stellt also hohe Anforderung an die verwendeten Extraktionsmittel. Schon früh wurde erkannt, dass nur Liganden, die weiche Donor-Funktionen aufweisen, die gewünschte Selektivität besitzen [Mus83]. Aus diesem Grund fokussiert sich die Entwicklung neuer selektiver Ligandensysteme im Wesentlichen auf die Synthese weicher heteroaromatischer Stickstoffbasen.

Potentielle Liganden für den technischen Einsatz dieses Verfahrens sollen eine Vielzahl von Bedingungen erfüllen:

- Hohe Selektivität
- Gute Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln
- Hohe Hydrolysestabilität
- Hohe Radiolysestabilität
- Fähigkeit zur direkten Extraktion aus salpetersauren Lösungen
- Möglichkeit der Dekomplexierung zur Rückextraktion der minoren Actiniden in eine wässrige Phase und Rückgewinnung des Liganden
- Schnelle Transferkinetik
- Befolgung des CHON-Prinzips (siehe unten)

Das CHON-Prinzip besagt, dass alle Prozesschemikalien nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen sollen. Dies birgt den Vorteil einer vollständigen rückstandsfreien Verbrennbarkeit der Prozessabfälle und somit der Reduktion des Volumens von Sekundärabfälle [Mad98].

Mit dem TALSPEAK-Prozess wurde 1968 erstmals ein Verfahren zur Trennung von An(III) und Ln(III) entwickelt [Wea68]. Hierbei werden zunächst An(III) und Ln(III) mit einem unselektiven Extraktionsmittel (Di(2-methylhexyl)phosphorsäure, HDEHP) extrahiert (siehe Abb. 2.3). Anschließend werden die An(III) in eine durch Milchsäure gepufferte wässrige Lösung, welche DTPA (Diethylentriamin-*N,N,N',N',N'*-pentaessigsäure) als selektives Komplexierungsmittel enthält, rückextrahiert [Nil07].

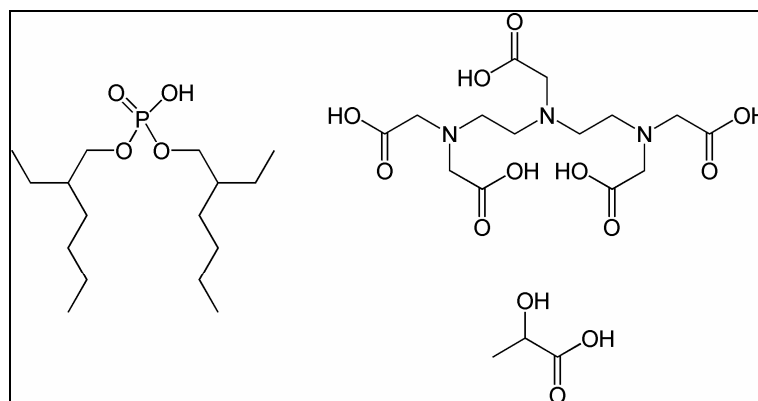


Abb. 2.3: Strukturformeln von HDEHP (links), DTPA (rechts oben) und Milchsäure (rechts unten).

Der TALSPEAK-Prozess erfüllt jedoch nicht die formulierten Anforderungen an partitioning-relevante Prozesse — insbesondere ist die Extraktion aus hochaciden Lösung nicht möglich — weshalb weitere selektive Extraktionsmittel entwickelt wurden. Erste Erfolge wurden mit der tridentaten aromatischen Stickstoffbase Terpyridin (Abb. 2.4) erzielt, welche die Extraktion von Am(III) und Cm(III) in Gegenwart von Ln(III) mit  $\alpha$ -Bromdecansäure als Synergisten mit moderaten Trennfaktoren ( $\sim 7$  [Ekb08]) ermöglicht [Mad98]. Als Weiterentwicklung der Terpyridine wurde mit den 2,4,6-Tripyridyl-1,3,5-triazinen (TPTZ, Abb. 2.4) eine weitere Gruppe aromatischer Stickstoffbasen entwickelt, welche als erste Ligandenklasse die Am(III) und Eu(III) in Gegenwart von  $\alpha$ -Bromdecansäure als Synergisten mit Trennfaktoren  $>10$  zu trennen vermochten [Ekb08].

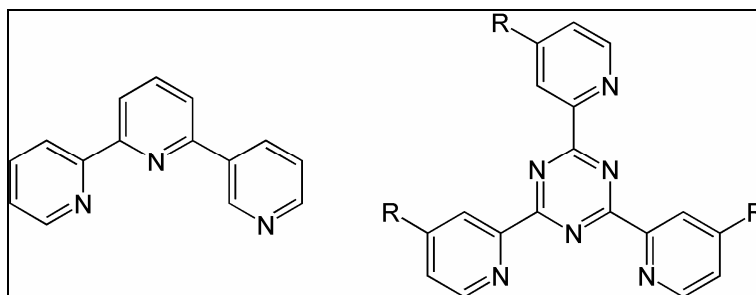


Abb. 2.4: Strukturformeln von Terpyridin (links) und TPTZ (rechts).

Derzeit sind nur drei Ligendentypen bekannt, welche eine hohe Selektivität zur Extraktion trivalenter Actiniden neben den Lanthaniden aus salpetersauren Lösungen gezeigt haben. Hierbei handelt es sich um Liganden des BTP- und des BTBP-Typs, bei welchen es sich um heterocyclische Stickstoff-Donor-Basen handelt (siehe Abb. 1.2) sowie chlorarylsubstituierte Dithiophosphinsäuren, welche weiche Schwefel-Donor-Liganden sind (Abb. 2.5) [Mod99a], [Mod99b], [Mod02].

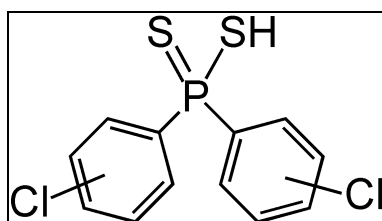


Abb. 2.5: Allgemeine Strukturformel der chlorierten Dithiophosphinsäuren

### 2.1.3.1 In vorliegender Arbeit verwendete SANEX-Liganden

Studien im Rahmen vorliegender Arbeit beschränken sich auf die Untersuchung von Stickstoff-Donor-Liganden. Im Laufe der Jahre wurde eine Vielzahl potentiell SANEX-relevanter Liganden synthetisiert [Kol08], von welchen jedoch nur die BTP- und BTBP-Liganden die formulierten Anforderungen weitgehend erfüllen.

#### 2.1.3.1.1 BTP-Liganden

Die Entwicklung der BTP-Liganden bedeutete einen wichtigen Schritt zur Realisierung des SANEX-Prozesses. Mithilfe dieses Ligandentypus gelang die Abtrennung von Am(III) von Eu(III) erstmalig mit Trennfaktoren >100. Auch erlaubten sie als erster Ligandentyp die selektive Extraktion aus mehr als 1 M salpetersaurer Lösung [Kol99a, Kol99b].

Bei BTP-Liganden handelt es sich um  $C_{2v}$ -symmetrische heterocyclische Verbindungen, bestehend aus einem zentralen Pyridinring, der 1,2,4-Triazin-3-yl-Reste in den Positionen 2 und 6 trägt (Abb. 2.6). Diese Liganden wurden mit einer Reihe organischer Reste an den Positionen 5 und 6 der Triazinringe synthetisiert.

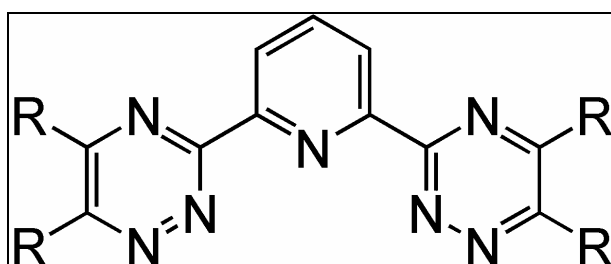
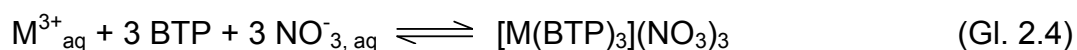


Abb. 2.6: Struktur der BTP-Liganden

Die selektive Extraktion der An(III) mit BTP-Liganden kann aus 1 M salpetersaurer Lösung erfolgen, die minoren Actiniden können anschließend durch Kontakt der beladenen organische Phase mit verdünnter Salpetersäure in diese rückextrahiert werden. Mittels Steigungsanalyse von Extraktionsergebnissen wurde gezeigt, dass der 1:3-Komplex jene Komplexspezies darstellt, welche gemäß Gl. 2.4 in die organische Phase extrahiert wird [Kol99a, Kol99b].



Wie durch röntgenkristallographische Untersuchungen an kristallinen Komplexen mit verschiedenen Ln(III) bestätigt wurde [Dre01, Ive01], sind BTP-Liganden tridentate



Chelatliganden, wobei die koordinative Bindung über das Stickstoffatom des Pyridinrings und beide Stickstoffatome in 2-Position der Triazinringe erfolgt. Die Struktur der An(III)- und Ln(III)-Komplexe in Lösung konnte mittels EXAFS aufgeklärt werden [Den05, Den07] und entspricht der dreifach-überkappt trigonal-prismatischen Struktur, welche auch im Festkörper auftritt (Abb. 2.7). NMRD-Untersuchungen bestätigten ebenfalls die Bildung von 1:3-Komplexen [Hud06].

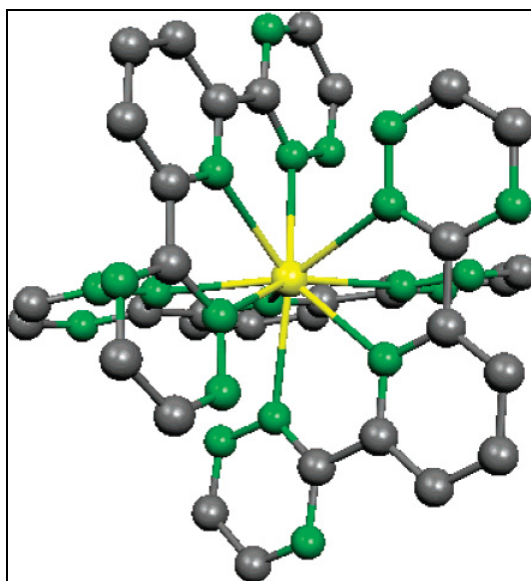


Abb. 2.7: Struktur der An(III) und Ln(III) 1:3-Komplexe mit BTP. Das Metallion ist gelb, Stickstoffatome grün und Kohlenstoffatome grau dargestellt. Zur Übersichtlichkeit sind die Alkylreste und Wasserstoffatome nicht gezeigt. [Den05]

Für eine Vielzahl von Lanthanidkomplexen mit *i*-Pr-BTP konnten Stabilitätskonstanten in einem Gemisch aus Wasser und Methanol 1:1 mittels ESI-MS bestimmt werden (siehe Tab. 2.1, [Col02, Col03]), wobei eine Korrelation zwischen den Stabilitätskonstante der Komplexe und den Ionenradien der Zentralionen festgestellt wurde. Die Kontraktion der Ionenradien innerhalb der Reihe der trivalenten Lanthaniden bewirkt zunächst ein Ansteigen der Stabilitätskonstanten, wobei das Maximum für Holmium erreicht wird. Dieses Verhalten liegt in der Starrheit des Liganden begründet, der keine ausreichende Flexibilität besitzt, die Kavität dem Ionenradius anzupassen, wobei Ho(III) den idealen Ionenradius zur Komplexbildung mit BTP besitzt.

Tab. 2.1: Stabilitätskonstanten von 1:3-Komplexen verschiedener Ln(III) mit *i*-Pr-BTP [Col03].

M(III)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
log $\beta_3$	11.7	11.9	12.3	12.6	13.9	14.2	14.5
M(III)	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
log $\beta_3$	15.4	15.6	17.5	15.8	17.0	16.0	16.7

Thermodynamische Untersuchungen zur Komplexierung von *i*-Pr-BTP mit Eu(III) in Wasser/Methanol 1:1 wurden mittels TRLFS durchgeführt [Col04]. Hierbei wurde für die Reaktion nach Gl. 2.4 eine Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  von -29 kJ/mol und eine Änderung der Entropie von  $\Delta S = 173 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  bei pH 2.8 ermittelt. Bei der Komplexierung handelt es sich somit um einen exergonen Prozess, der sowohl enthalpisch als auch entropisch begünstigt ist. In den ersten spektroskopischen Untersuchungen, die sowohl die Komplexierung von Cm(III) als auch Eu(III) mit BTP-Liganden betrachteten, wurden in rein organischen Lösungen deutlich höhere Stabilitätskonstanten für die Actinidkomplexe gefunden, was einen ersten Hinweis auf die Ursache der Selektivität darstellt [Den05, Den07]. Die molekulare Ursache der höheren Stabilitätskonstanten der An(III)-Komplexe, ist bisher jedoch weitgehend unverstanden.

Mit ihrem Einsatz als Liganden in der Übergangsmetallvermittelten Katalyse wurde ein weiteres Anwendungsgebiet der BTP-Liganden erschlossen. So wurde *i*-Bu<sub>4</sub>-BTP erfolgreich als Ligand zur rutheniumkatalysierten Hydrierung von Ketonen mit molekularem Wasserstoff eingesetzt [Yuz07].

### 2.1.3.1.2 BTBP-Liganden

Neben den BTP-Liganden bildet die Gruppe der BTBP-Liganden (6,6'-(5,6-Dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine) (Abb. 2.8) den zweiten Ligandentypus, der sich als potentieller Kandidat zur selektiven Extraktion trivalenter minorer Actiniden in Gegenwart von Lanthaniden erwiesen hat.

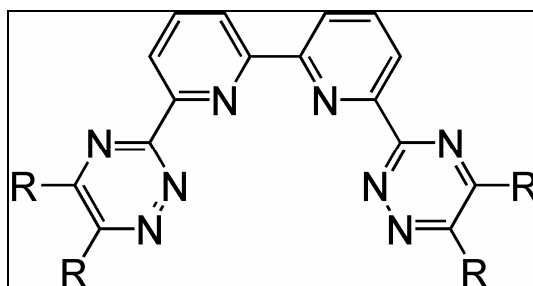
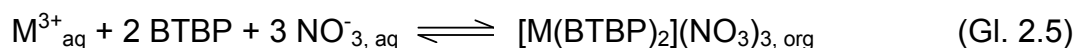


Abb. 2.8: Strukturformel der BTBP-Liganden

In zahlreichen Untersuchungen zur selektiven Extraktion von An(III) mit BTBP-Liganden wurden für die Trennung von Am(III) und Eu(III) Trennfaktoren von bis zu 180 ermittelt [For05, Gei06, Nil06a, Nil06b]. Analog den BTPs, von deren Grundstruktur sie sich ableiten, vermögen auch BTBPs die Extraktion aus stark salpetersauren Lösungen und erfüllen somit ein grundlegendes Kriterium partitioning-relevanter Liganden.

Die Zusammensetzung der gebildeten Spezies aus An(III) bzw. Ln(III) mit BTBP konnte anhand von Extraktionsversuchen ermittelt werden. Demnach handelt es sich um eine Metall-zu-Ligand 1:2-Spezies, die gemäß Gl. 2.5 in die organische Phase extrahiert wird [For05, Gei06, Nil06b].



Eine Vielzahl von Ln(III) 1:1-Komplexe mit BTBP wurden durch Fällung aus Dichlormethan kristallin erhalten und mittels Röntgenbeugung untersucht, woraus wichtige Erkenntnisse zur Bindungsstruktur des BTBP-Liganden gewonnen wurden. Es wurde gezeigt, dass BTBP-Liganden als tetradentate Chelatliganden auftreten, welche über beide Pyridinstickstoffatome sowie über beide N2-Stickstoffatome der Triazinringe am Metallzentrum koordinieren. Für die Reihe von La(III) bis Er(III) werden zwei strukturell unterschiedliche zehnfach-koordinierte Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Ln}(\text{BTBP})(\text{NO}_3)_3]$  gebildet, in welchen BTBP tetradentat und Nitrat bidentat in der inneren Koordinationssphäre gebunden sind. Die Lanthanidenkontraktion bewirkt hier die Verkürzung der M-N- und M-O-Bindungen mit steigender Ordnungszahl. Hingegen bilden sich auf Grund des geringeren Ionenradius der schweren Lanthaniden lediglich neunfach-koordinierte Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Ln}(\text{BTBP})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$  mit Yb(III) und Lu(III) [For06].

Ein prozessrelevantes Problem, welches sowohl BTBP- als auch BTP-Liganden teilen, ist deren Instabilität gegenüber Radiolyse. Auf Grund der gegebenen Bindungsstärken in organischen Molekülen ist die Radiolysestabilität jedoch nur bedingt durch entsprechendes Ligandendesign optimierbar. Ein weiteres Problem beider Ligandentypen ist die Instabilität gegenüber Hydrolyse in prozessrelevanten sauren Lösungen. Es wurde gezeigt, dass die Hydrolyse der Liganden durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms in  $\alpha$ -Position zum Triazinring induziert wird, welche die Zersetzung des Liganden zur Folge hat. Diesem Problem zu begegnen wurde ein organischer Rest angefügt, welcher keine Wasserstoffatome in  $\alpha$ -Position trägt (Abb. 2.9). Hierbei handelt es sich um einen Tetramethylcyclohexylrest (kurz: CyMe<sub>4</sub>), der in den betreffenden Positionen Methylgruppen trägt. In Langzeitversuchen konnte dessen Stabilität gegenüber Hydrolyse und auch eine Verbesserung der Radiolysestabilität bestätigt werden [Hud06, Gei06]. Der entsprechende BTBP-Ligand (CyMe<sub>4</sub>-BTBP) stellt das momentane Referenzmolekül für den SANEX-Prozess dar.

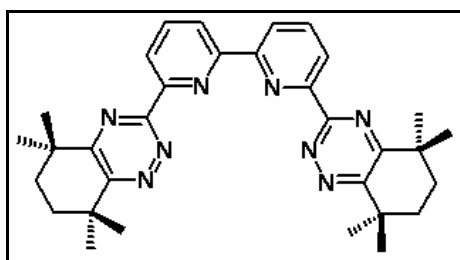


Abb. 2.9: Strukturformel von CyMe<sub>4</sub>BTBP

Einhergehend mit dem Erreichen der Hydrolysestabilität tritt jedoch eine signifikante Verlangsamung der Transferkinetik auf, welche die Verwendung dieses Liganden in technischen Prozessen erschwert.

### 2.1.3.1.3 Ursachen der Selektivität

Die Ergründung der molekularen Ursache der Selektivität der Extraktionsliganden stellt eine Schlüsselinformation zur Synthese optimierter Liganden dar. Bisher konnten lediglich Hinweise auf deren Ursache erhalten werden, welche jedoch nicht entscheidend zum Design maßgeschneiderter Ligandensysteme beitragen können.

Als mögliche Ursache für die selektive Extraktion trivalenter Actiniden in Gegenwart von Lanthaniden wird eine höhere Kovalenz der Bindung zwischen Actinidion und Ligand diskutiert. Eine mögliche Auswirkung erhöhter Kovalenz ist eine Verkürzung der Bindung zwischen Metallion und Ligand, welche im Falle der U(III)- und Ce(III)-Komplexe im Festkörper nachgewiesen wurde [Ive01, Ber02]. Aus diesem Grund wurden die Bindungslängen verschiedener An(III)- und Ln(III)-Komplexe in Lösung mittels EXAFS untersucht. Anhand der spektroskopischen Daten wurden kugelsymmetrische Schalen um das Zentralion angepasst, deren Radien den Abständen der Ligandenatome zum Zentralion entsprechen (Abb. 2.10) [Den05, Den07]. Die Bindungslängen der 1:3-Komplexen mit *n*-Pr-BTP sind in Tab. 2.2 zusammengestellt. Alle M(III)-N-Abstände betragen  $2.56 \pm 0.01$  Å, die Metallionen besitzen jedoch unterschiedliche Ionenradien, weshalb sich unterschiedliche Abstände zwischen Ion und Ligand ergeben. Während die Unterschiede zwischen den Abständen der Am(III)- und Cm(III)-Komplexe und den Komplexen ihrer Homologen Eu(III) und Gd(III) innerhalb der Genauigkeit der Methode liegen, weist jedoch der U(III)-Komplex einen signifikant kürzeren Atomabstand auf, weshalb in der Bindung des U(III)-Komplexes ein kovalenter Anteil nachgewiesen wurde.

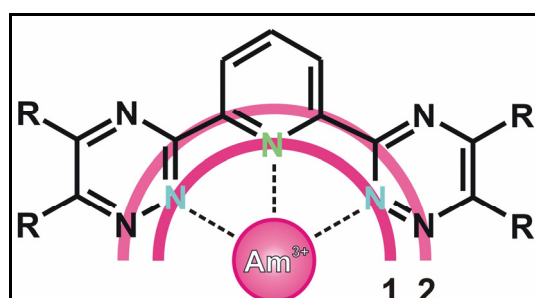


Abb. 2.10: Schematisierte Darstellung der schalenförmigen Anpassung an die Daten der EXAFS-Messung anhand der ersten zwei Schalen [Den05, Den07].

Tab. 2.2: Bindungslängen verschiedener An(III) und Ln(III) in Lösung. Die Abstände beziehen sich auf vier kugelsymmetrische Schalen um das Zentralion [Den05, Den07].

M(III)	Eu	Gd	U	Am	Cm
N	2.559	2.554	2.57	2.562	2.568
C/N	3.42	3.41	3.44	3.423	3.431
C'/N'	4.82	4.80	4.85	4.77	4.81
C	5.30	5.29	5.34	5.25	5.30

## 2.2 Actiniden und Lanthaniden

Die Reihe der Actiniden umfasst die radioaktiven Elemente von Thorium bis Lawrencium, welche die Ordnungszahlen 90 bis 103 besitzen. Die Elemente der Ordnungszahlen 58 bis 71 (Cer bis Lutetium) werden als Lanthaniden zusammengefasst (Abb. 2.11). Die Metalle weisen als gemeinsames Charakteristikum im elektronischen Grundzustand eine teilweise oder vollständig (Lu und Lr) besetzte 4f- bzw. 5f-Schale auf.

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 Ln	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							

Lanthaniden	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actiniden	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Abb. 2.11: Einordnung der f-Elemente in das Periodensystem der Elemente

Die Energien der nd-Orbitale und der (n-1)f-Orbitale der Actiniden und Lanthaniden liegen so dicht beieinander, dass ihre relative Lage zueinander von der Abschirmung der d-Orbitale durch die nah am Kern liegenden f-Orbitale abhängt [Ede95] (Abb.2.12). Die Abstände zwischen den Energien der Einelektronen-Zustände 5f und 6d sind unter vergleichbaren Verhältnissen um 10 000 bis 40 000  $\text{cm}^{-1}$  kleiner als die Abstände zwischen den Niveaus 4f und 5d [Kan73].

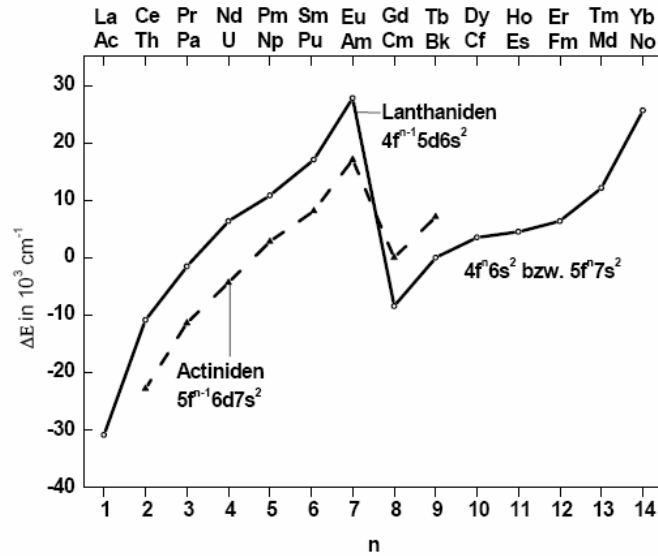


Abb. 2.12: Energiedifferenz zwischen den  $(f^{n-1}ds^2)$ - und  $(f^n s^2)$ -Konfigurationen der f-Elemente [Kan73]

Die effektive Abschirmung der f-Elektronen wird von der Orbitalbesetzung bestimmt, weshalb die Elektronenkonfigurationen der ungeladenen Atome Unregelmäßigkeiten aufweisen. Die elektronischen Grundzustände der dreiwertigen Kationen der f-Elemente weisen im Gegensatz zu den ungeladen Atomen jedoch keine Unregelmäßigkeiten auf und nehmen die Elektronenkonfiguration  $f^m d^0 s^0$  an. Die maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der f-Elektronen befinden sich in Kernnähe, weshalb sich sowohl ihre Energien als auch die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion verringern. Aus diesem Grund nimmt mit zunehmender Kernladungszahl der Ionenradius systematisch ab. Dieser Effekt wird als Lanthaniden- bzw. Actinidenkontraktion bezeichnet [Kat86] (Abb. 2.13).

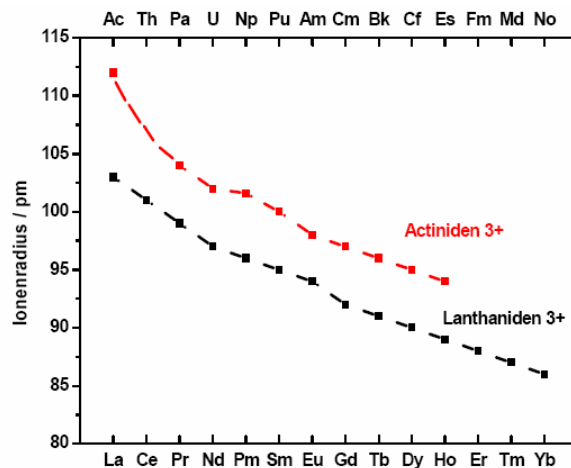


Abb. 2.13: Ionenradien der trivalenten Actinid- und Lanthanidionen in der Oxidationsstufe +3 [Kat86].

Die Abschirmung der f-Elektronen durch s- und p-Elektronen der vollbesetzten nächsthöheren Schale ist bei den Actiniden schwächer ausgeprägt als bei den Lanthaniden. Allgemein wird für  $f^n$ -Konfigurationen mit  $n \leq 6$  eine geringere Energie zur Promotion eines 5f-Elektrons in ein 6d-Orbital benötigt als zur Anhebung eines 4f-Elektrons in ein 5d-Orbital. Im Gegensatz zu den 4f-Elektronen ermöglicht die geringere Abschirmung der 5f-Elektronen deren Beteiligung an chemischen Bindungen und ist ebenfalls ursächlich für die hohe elektrochemische Stabilität hoher Oxidationsstufen von vielen leichteren Actiniden. Der umgekehrte Fall gilt für  $f^n$ -Systemen mit  $n \geq 7$ . Die benötigte Energie zur Promotion eines 5f-Elektrons in ein 6d-Orbital ist hier höher als für den 4f→5d-Übergang. Hieraus resultiert die vergleichsweise geringe elektrochemische Stabilität der schweren Actiniden in hohen Oxidationsstufen. Mit steigender Ordnungszahl verringert sich die räumliche Ausdehnung der 5f-Orbitale und die Chemie der Actiniden ab  $Z \geq 95$  ist mit der Chemie der Lanthaniden zu vergleichen [Cho95]. Tab. 2.3 gibt einen Überblick über die bekannten Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden.

Tab. 2.3: Überblick über die bekannten Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden und ihre jeweilige Elektronenkonfiguration. Die jeweils stabilste Oxidationsstufe ist durch Fettschrift hervorgehoben. [Bün89, Lie91]

Lanthaniden			Actiniden		
Element	$Ln^0$	Oxidationszustände	Element	$An^0$	Oxidationszustände
La	$5d^1 6s^2$	<b>3</b>	Ac	$6d^1 7s^2$	<b>3</b>
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	<b>3, 4</b>	Th	$6d^2 7s^2$	<b>2, 3, 4</b>
Pr	$4f^3 6s^2$	<b>3, 4</b>	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	<b>3, 4, 5</b>
Nd	$4f^4 6s^2$	<b>3</b>	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	<b>2, 3, 4, 5, 6</b>
Pm	$4f^5 6s^2$	<b>3</b>	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	<b>3, 4, 5, 6, 7</b>
Sm	$4f^6 6s^2$	<b>2, 3</b>	Pu	$5f^6 7s^2$	<b>3, 4, 5, 6, 7</b>
Eu	$4f^7 6s^2$	<b>2, 3</b>	Am	$5f^7 7s^2$	<b>3, 4, 5, 6</b>
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	<b>3</b>	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	<b>3, 4</b>
Tb	$4f^9 s^2$	<b>3, 4</b>	Bk	$5f^9 7s^2$	<b>3, 4</b>
Dy	$4f^{10} 6s^2$	<b>3</b>	Cf	$5f^{10} 7s^2$	<b>2, 3</b>
Ho	$4f^{11} 6s^2$	<b>3</b>	Es	$5f^{11} 7s^2$	<b>2, 3</b>
Er	$4f^{12} 6s^2$	<b>3</b>	Fm	$5f^{12} 7s^2$	<b>2, 3</b>
Tm	$4f^{13} 6s^2$	<b>3</b>	Md	$5f^{13} 7s^2$	<b>2, 3</b>
Yb	$4f^{14} 6s^2$	<b>2, 3</b>	No	$5f^{14} 7s^2$	<b>2, 3</b>
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	<b>3</b>	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	<b>3</b>



### 2.2.1 Koordinationschemie der f-Elemente mit organischen Liganden

Die Ionen der f-Elemente in allen üblichen Oxidationsstufen zählen zu den harten Pearson-Säuren und die Koordination von Liganden erfolgt im Wesentlichen über ionische bzw. ionisch-polare Wechselwirkungen. Die elektrostatische Anziehung zwischen Actinid- oder Lanthanidkation und Ligand ist proportional zu dem Produkt der effektiven Ionenladung von Metallion und Ligand dividiert durch den Bindungsabstand. Der Bindungsabstand, und damit auch die thermodynamische Stärke der Metall-Ligand-Bindung, kann jedoch durch sterische Effekte zwischen den Liganden herabgesetzt werden. Das Maß der sterischen Hinderung ist abhängig vom Ionenradius des Zentralions sowie der Anzahl und der räumlichen Verteilung der Donoratome. Die Flexibilität der Ligandenkonformation offenkettiger Liganden sowie die Größe des chelatisierenden Rings makrocyclischer Liganden sind bedeutende Faktoren für die Stabilität von Komplexen mit polydentaten Liganden. Die Härte der Actinid- und Lanthanidionen drückt sich in der bevorzugten Komplexbildung mit harten Donor-Atomen wie Sauerstoff oder Fluor aus. Da die Bindungen lediglich einen geringen kovalenten Anteil besitzen, sind Actinid- und Lanthanidkomplexe meist kinetisch labil und die Stärke der Komplexe wird zu großen Teilen von der effektiven Ladung der Metallionen bestimmt. Auf Grund ihrer Abschirmung ist der Einfluss der 4f- und 5f-Elektronen auf die Bindungsenergien der äußeren 5d- bzw. 6d-Orbitale nur gering [Mor06].

Die Orbitalenergien und Ionenradien der Actinid- und Lanthanidionen einer bestimmten Oxidationsstufe verändern sich nur wenig und stetig mit der Ordnungszahl. Im Gegensatz zu den Komplexen der Übergangsmetalle, bei welchen Kovalenz und Ligandenfeldeffekte bedeutende Faktoren der thermodynamischen Stabilität der Komplexe sind, verlaufen die Komplexstabilitäten der Actinid- und Lanthanidkomplexe oft über weite Strecken linear mit der Ordnungszahl (siehe Abb. 2.14, [Mor06]). Die vorwiegend ionische Natur der f-Ion-Ligand-Bindung spiegelt sich auch in den Bildungsenthalpien und -entropien der Komplexe wieder. Die Bildung inner-sphärischer 1:1-Komplexe in wässrigem Medium ist meist durch positive Bildungsentropien und schwach positive bis schwach negative Bildungsenthalpien gekennzeichnet. Für einfache Liganden wird die Änderung der Freien Enthalpie, und somit auch die Stabilitätskonstante, oftmals von der Änderung der Entropie dominiert.

In wässrigem Medium beruhen die positiven Entropieänderungen meist auf der Dehydratisierung der inneren Koordinationssphäre [Mor06].

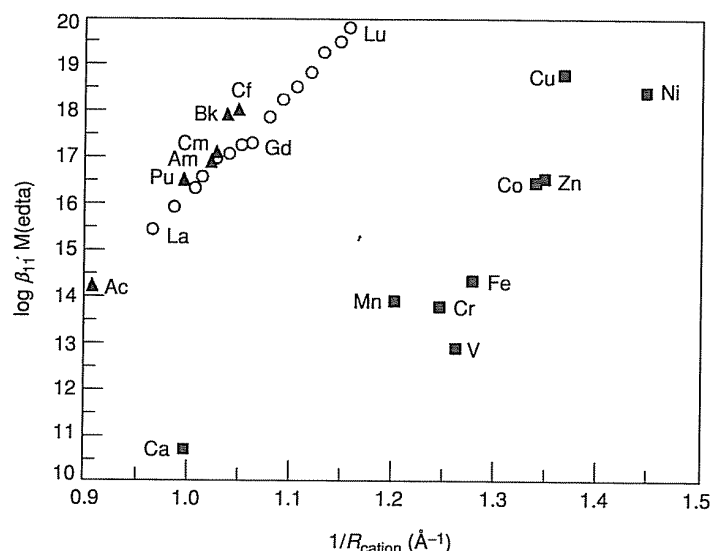
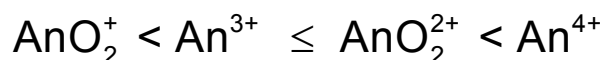


Abb. 2.14: Änderung der Stabilitätskonstanten trivalenter Actiniden, Lanthaniden und Übergangsmetalle mit dem Ionenradius für die Komplexbildung  $M^{3+}_{(aq)} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons [M(EDTA)]^{-}$  [Mak72, Sha76, Mar98, Mor06].

Falls sterische Effekte nicht ins Gewicht fallen, steigen die Komplexstabilitäten bei gleichen Liganden meist in folgender Reihenfolge an:



### 2.2.2 Kovalenz der f-Ion-Ligand-Bindung

Die meisten Actinidkomplexe in Lösung können gut durch ein ionisches Bindungsmodell beschrieben werden, jedoch wurden kovalente Bindungsanteile in einigen Komplexen nachgewiesen. Das weitverbreitetste Beispiel hierfür sind Actinid-Ligand-Mehrfachbindungen [Kal00, Den02], speziell die An-O-Bindungen der linearen Dioxoactinylionen  $AnO_2^+$  und  $AnO_2^{2+}$  (An = U, Np, Pu, Am) der penta- und hexavalenten leichteren Actiniden, deren Bindungslänge 1.7–1.8 Å betragen und somit kürzer sind, als es für rein ionische Bindungen zu erwarten ist. Kovalente Bindungsanteile wurden des Weiteren in metallorganischen Komplexen des Urans nachgewiesen [Cra83, Bre87, Bre89]. Anhand von auftretenden Hyperfeinkopplungen zwischen Elektronenspins wurde gezeigt, dass selbst die An-F-Bindungen in  $UF_8^{5-}$  und  $PuF_8^{5-}$  kovalente Anteile besitzen [Ble56, Kol71], was anhand quantenchemischer Rechnungen

bestätigt werden konnte [Pep91]. Die ESR-Spektren der analogen Lanthanidkomplexe zeigen im Gegensatz dazu keine Hyperfeinkopplungen, was auf eine rein ionische Bindung schließen lässt [Mor06].

Ein starkes Indiz für das Auftreten kovalenter Bindungsanteile kann auch anhand thermodynamischer Unterschiede der An(III)- und Ln(III)-Komplexe mit weichen Donorliganden in Lösungen erhalten werden. Die Komplexe, welche An(III)- und Ln(III)-Ionen mit vergleichbaren Radien mit harten Sauerstoff-Donor-Liganden wie Carboxylaten oder Organophosphaten bilden, weisen nur geringfügige Unterschiede in den Stabilitätskonstanten auf (siehe Tab. 2.4). Deutlich höhere Stabilitätskonstanten im Falle der Actiniden treten hingegen bei An(III)- und Ln(III)-Komplexen mit weichen Donor-Liganden auf. Die höhere thermodynamische Stabilität der An(III)-Komplexe wird auf einen höheren kovalenten Anteil der An(III)-Ligand-Bindung in Komplexen mit weichen Liganden zurückgeführt [Mor06].

Tab. 2.4: Stabilitätskonstanten einiger Komplexe von An(III)- und Ln(III) mit vergleichbaren Ionenradien mit O- und N-Donorliganden in wässriger NaClO<sub>4</sub>-Lösung.

Komplex	$\beta_{1q}$			Donoratome	Referenz
	Nd(III)	Sm(III)	Am(III)		
<b>Harte Basen</b>					
M(ac) <sup>2+</sup>	1.92	2.03	1.96	1 od. 2 O	[Gre64, Cho71]
M(ox) <sup>+</sup>	5.18 (Pm(III))		5.25	2 O	[Ste71]
M(ox) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	8.78 (Pm(III))		8.85	4 O	[Ste71]
<b>Harte/weiche Basen</b>					
M(edta) <sup>-</sup>	15.75	16.20	16.77	4 O, 2 N	[Gri77, Riz89]
M(dtpa) <sup>-</sup>	20.09	20.72	21.12	5 O, 3 N	[Gri77, Riz89]
<b>Weiche Basen</b>					
MN <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	0.4		1.3	1 N	[Mus83a]
M(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.6		1.6	2 N	[Mus83a]
M(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.7		1.4	3 N	[Mus83a]
M(tpen) <sup>3+</sup>		4.70	6.73	6 N	[Jen00]
M(tptz) <sup>3+</sup>	2.8	3.4	4.2	3 N	[Mus84]

ac<sup>-</sup> = Acetat, ox<sup>2-</sup> = Oxalat, edta<sup>4-</sup> = Ethylendiamintetraacetat, dtpa<sup>5-</sup> = Diethylen-triamin-pentaacetat, tpen = N,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylendiamin, tptz = 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin

Ein höherer kovalenter Anteil der Metallion-Ligand-Bindung sollte in Form stärkerer Exothermie der Komplexbildungsreaktionen zum Ausdruck kommen. Während für die Komplexbildung von Am(III), Cm(III) und Eu(III) mit den harten Aminocarboxylaten keine signifikanten Unterschiede in der Komplexbildungsenthalpie auftreten [Riz89], werden stärker negative Bildungsenthalpien für die Komplexbildung von An(III) mit weichen Donor-Liganden im Vergleich zu Ln(III) berichtet [Zhu96, Jen00, Mig03]. Dies steht im Einklang mit dem Auftreten eines kovalenten Anteils der Metallion-Ligand-Bindung der An(III)-Komplexe.

Die bevorzugte Komplexbildung weicher Donorliganden mit An(III) im Vergleich zu Ln(III) bildet die Grundlage für die Separation der beiden Elementgruppen [Nas93]. Alle Liganden, mit welchen bisher hohe Trennfaktoren erzielt wurden (z.B. BTP, BTBP, Dithiophosphinsäuren), besitzen weiche N- bzw. S-Donorfunktionen. Das Auftreten kovalenter Bindungsanteile in deren An(III)-Komplexen konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden, wird jedoch als die Grundlage für deren Selektivität diskutiert.

### 2.3 Grundlagen der Photolumineszenz

#### 2.3.1 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Unter Photolumineszenz werden Prozesse verstanden, bei denen optisch angeregte Moleküle die absorbierte Lichtenergie in Form elektromagnetischer Strahlung emittieren [Atk02]. Die Intensität des absorbierten Lichts errechnet sich nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz [Wed04].

$$I_a = I_0 - I_t = I_0 \cdot (1 - 10^{-\epsilon c d}) \quad (\text{Gl. 2.6})$$

für  $\epsilon \cdot c \cdot d < 0,02$  gilt die Näherung:

$$I_a = I_0 \cdot 2.3026 \cdot \epsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 2.7})$$

$I_a$  = Intensität des absorbierten Lichts  
 $I_0$  = Intensität des Lichts vor Eintritt in die Probe  
 $I_t$  = Intensität des transmittierten Lichts  
 $c$  = Konzentration der absorbierenden Spezies  
 $d$  = Küvettenlänge  
 $\epsilon$  = Absorptionskoeffizient

Die Intensität des emittierten und absorbierten Lichts wird durch drei Faktoren bestimmt, die induzierte Absorption sowie die induzierte Emission und die spontane Emission. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $\omega$  der induzierte Absorption wird durch Gl. 2.8 beschrieben.

$$\omega = B \cdot \rho \quad (\text{Gl. 2.8})$$

B bezeichnet hierbei den Einstein-Koeffizient der Absorption und  $\rho$  die Energiedichte der Strahlung bei der Frequenz des betrachteten Übergangs. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs der induzierten Emission wird durch Gl. 2.9 beschrieben.

$$\omega' = B' \cdot \rho \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission ist abhängig von der Energiedichte der Strahlung bei der Frequenz des betrachteten Übergangs (Gl. 2.10).

$$\omega = A ; \text{ mit } A = \left( \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \right) B \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Die Einstein-Koeffizienten ermöglichen somit eine Korrelation der Übergangswahrscheinlichkeit der jeweiligen Prozesse mit der spektralen Energiedichte [Atk02].

Das Verhältnis zwischen Fluoreszenz und konkurrierenden strahlungslosen Prozessen kann durch die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi$  beschrieben (Gl. 2.11).

$$\Phi = \frac{\tau}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Die theoretische Lebensdauer des angeregten Zustands unter Vernachlässigung strahlungsloser Desaktivierung wird hierbei durch  $\tau_{\text{rad}}$  beschrieben und entspricht somit dem Kehrwert des Einstein-Koeffizienten [Hol95]. Die Fluoreszenzquantenausbeute erlaubt somit eine quantitative Aussage über die Effizienz des Fluoreszenzprozesses.

Im Allgemeinen folgt die Abnahme der Fluoreszenzintensität einem Zeitgesetz erster Ordnung, welches in Gl. 2.12 angegeben ist [Wim92].  $I_0$  stellt hierbei die Intensität zur Zeit  $t = 0$ ,  $t$  die Zeit und  $\tau$  die Fluoreszenzlebensdauer dar.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{Gl. 2.12})$$

### 2.3.2 Elektronenstruktur der f-Elemente

Auf Grund der großen Bedeutung der elektronischen Struktur der f-Elemente für das Verständnis der Fluoreszenzspektren sollen im Folgenden die theoretischen Grundlagen der Elektronenstruktur der f-Elemente dargestellt werden. Hierbei ist zwischen den Wechselwirkungen des freien Ions, die unabhängig von der chemischen Umgebung sind, und den Kristallfeldwechselwirkungen zu unterscheiden. Die Berechnung der Energiezustände und der Wellenfunktion des freien Ions erfolgt ausschließlich unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den f-Elektronen, während in der ersten Näherung der Einfluss der gefüllten Schalen oder Unterschalen für alle Terme der  $f^N$ -Konfiguration als konstant betrachtet wird. Der Hamilton-Operator hierfür lautet:

$$H_f = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s}_i \times \vec{l}_i \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Der erste Term beschreibt hierbei den Ein-Elektron-Hamilton-Operator, der die kinetische Energie und Coulomb-Wechselwirkung mit dem Kern und den abgeschlossenen Elektronenschalen berücksichtigt, der zweite Term die elektrostatische Abstoßung der f-Elektronen untereinander und der dritte den Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung. Bei den Lanthaniden gilt näherungsweise das Russel-Saunders-Kopplungsschema. In dieser Näherung stellt die Spin-Bahn-Kopplung eine Störung der Coulomb-Wechselwirkung dar und führt zu Multiplett-Zuständen, die durch den Gesamtdrehimpuls  $L$ , den Gesamtelektronenspin  $S$  und den Gesamtdrehimpuls  $J = L + S$  bestimmt sind:

$${}^{2S+1}L_J \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Liegen dagegen die Spin-Bahn-Kopplung und die Coulomb-Wechselwirkung in der gleichen Größenordnung, wie dies auf Grund der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung bei Actiniden der Fall ist, müssen beide Wechselwirkungen simultan berücksichtigt werden. Die Berechnung der Eigenzustände erfolgt dann durch Linearkombination von Russel-Saunders-Zuständen nach dem intermediären Kopplungsschema.

Durch Wechselwirkung des Metallions mit der chemischen Umgebung (im Kristall, Glas oder Lösung) wird die sphärische Symmetrie des freien Ions aufgehoben, und es erfolgt eine weitere Aufspaltung der elektronischen Zustände unter dem Einfluss des asymmetrischen elektronischen Felds der Umgebung. Dieser Effekt wird als Kristall- oder Ligandenfeldeffekt bezeichnet. Je nach Punktsymmetrie des Ligandenfelds findet eine Aufspaltung des J-Multipletts in maximal  $2J+1$  Kristallfeldniveaus statt [Hüf78]. Der Hamilton-Operator für ein freies Ion in einem Ligandenfeld setzt sich additiv aus dem Term für das freie Ion ( $H_f$ ) und einem Kristallfeldterm ( $V_{CF}$ ), der das durch die chemische Umgebung erzeugte elektrische Potential beschreibt, zusammen [Car76, Hüf78]:

$$V_{CF} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Für eine  $f^N$ -Konfiguration treten nur gerade Werte von  $k \leq 6$  und  $q = -k - +k$  auf, wobei die Werte von  $k$  und  $q$  zusätzlich durch die Symmetrie des Ligandenfelds limitiert sind. Im Falle der Lanthaniden ist der Einfluss des Kristallfelds gering, weshalb die Kristallfeldwechselwirkung als Störung der Freien-Ion-Wechselwirkung nach der Störungstheorie näherungsweise berechnet werden kann. Bei den Actiniden liegt die Kristallfeldwechselwirkung bereits in der Größenordnung der „freien Ion“-Wechselwirkung und muss getrennt berücksichtigt werden. Auf Grund dieser im Vergleich zu den Lanthaniden stärkeren Kristallfeldaufspaltung sind die Bandenverschiebungen in den optischen Spektren der Actiniden wesentlich größer. Die Berechnung der Kristallfeldenergien und der Wellenfunktion erfolgt durch Lösen der Schrödinger-Gleichung für den angegebenen Hamilton-Operator mithilfe eines semiempirischen Modells, indem die charakteristischen Wechselwirkungsparameter an experimentelle Daten angepasst werden. Als Beispiel sind in Tab. 2.5 für verschiedene elektronische Zustände in einer  $\text{LaCl}_3$ -Matrix die berechneten Kristallfeldaufspaltungen den spektroskopisch bestimmten gegenübergestellt [Car85].

Tab. 2.5: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Kristallfeldniveaus elektronischer Zustände des Cm(III)-Ions in einer LaCl<sub>3</sub>-Matrix [Car85].

Term	Symbol	E <sub>exp</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>calc.</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	ΔE
<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	Z		0	
			5.3	
			5.7	
			7.5	
<sup>6</sup> D <sub>7/2</sub>	A	16808	16773	35
		16861	16854	7
		16972	17005	-33
			17077	3
<sup>6</sup> J <sub>17/2</sub> , <sup>6</sup> J <sub>11/2</sub>	F	15 Niveaus zwischen 24990 und 25221 cm <sup>-1</sup>		
<sup>6</sup> D <sub>11/2</sub> , <sup>6</sup> J <sub>13/2</sub>	G	15 Niveaus zwischen 24990 und 25221 cm <sup>-1</sup>		
<sup>6</sup> J <sub>15/2</sub>	H	26344	26404	-60
		26405	26406	-1
		26459	26458	-1
		26476	26465	11
		26505	26478	27
		26535	26509	26
		26549	26538	1
26563	26546	17		

### 2.3.3 Intensität von f-f-Übergängen

Die Intensität eines optischen Übergangs vom Grund- in einen angeregten Zustand lässt sich aus dem Absorptionsspektrum ermitteln und wird durch die Oszillatorstärke P<sub>exp</sub> ausgedrückt:

$$P_{\text{exp}} = \frac{2303}{N_A \pi e^2} \int \varepsilon_i(\sigma) d\sigma \quad (\text{Gl. 2.14})$$

N<sub>A</sub> = Avogadro-Konstante, e = Elementarladung, σ = Wellenzahl, ε<sub>i</sub>(σ) = Absorptionskoeffizient bei σ

Reine elektrische Dipolübergänge innerhalb der f-Schale sind paritätsverboten. Durch die Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld oder Schwingungszuständen kommt es zur Beimischung von Konfigurationen mit unterschiedlicher Parität.



Übergänge zwischen derart modifizierten Zuständen nennt man erzwungene elektrische Dipolübergänge. Auf Grund der schwachen Wechselwirkung ist die Intensität der Übergänge nur gering, was in den niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten von Lanthaniden und Actiniden zum Ausdruck kommt [Car85, Car88]. Judd und Ofelt entwickelten für die Übergänge zwischen reinen J-Multiplettzuständen eine parametrisierte Darstellung für die Oszillatorstärke elektrischer Dipolübergänge [Jud62].

$$P(\text{ED}) = \left[ \frac{8 \pi^2 m c \sigma}{3 h e^2 \cdot (2J + 1)} \right] \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{9 n} \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \Psi_i(J) | U^{\lambda} | \Psi_f(J') \rangle^2 \quad (\text{Gl. 2.15})$$

$m$  = Elektronenmasse,  $c$  = Vakuumlichtgeschwindigkeit,  $\sigma$  = Wellenzahl,  $h$  = Planksche Konstante,  $e$  = Elementarladung,  $n$  = Brechungsindex des Mediums

Die Parameter  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  und  $\Omega_6$  erfassen die Beimischung von Konfigurationen mit entgegengesetzter Parität über das Kristallfeld und werden empirisch bestimmt. Die reduzierten Kristallfeldmatrixelemente  $\langle \Psi_i(J) | U^{\lambda} | \Psi_f(J') \rangle$  können direkt aus den Eigenvektoren des freien Ions berechnet werden. Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. 2.15 ist, dass die Kristallfeldniveaus der beteiligten Multiplettzustände gleichmäßig thermisch populiert sind.

Neben den erzwungenen elektrischen Dipolübergängen werden magnetische Dipolübergänge beobachtet, welche nicht paritätsverboten sind, aber eine sehr geringe Oszillatorstärke aufweisen und der Auswahlregel  $J' = J, J \pm 1$  genügen. Die Oszillatorstärke berechnet sich wie folgt:

$$P(\text{MD}) = \left[ \frac{8 \pi^2 m c \sigma}{3 h e^2 \cdot (2J + 1)} \right] \cdot \mu_B^2 \cdot n \cdot \langle \Psi_i(J) | L + 2S | \Psi_f(J') \rangle^2 \quad (\text{Gl. 2.16})$$

$\mu_B$  = Bohrsches Magneton,  $L + 2S$  = Magnetischer Dipoloperator

Die Intensitäten magnetischer Übergänge werden im Gegensatz zu den elektrischen Dipolübergängen durch die chemische Umgebung kaum beeinflusst, sodass diese Übergänge als interne Standards bei der Bestimmung absoluter Emissionsintensitäten herangezogen werden können. In vielen Fällen ist jedoch eine klare Unterscheidung zwischen elektrischen und magnetischen Dipolübergängen nicht möglich, da

beide Übergangsarten nebeneinander vorliegen. In Tab. 2.6 sind die nach Judd-Ofelt-Theorie berechneten Oszillatorstärken der einzelnen Übergänge des Cm(III) den experimentell ermittelten gegenübergestellt.

Tab 2.6: Experimentell bestimmte und nach Judd-Ofelt-Theorie berechnete Oszillatorstärken für die Übergänge des Cm(III)-Ions in 1.0 M HClO<sub>4</sub> [Car75].

Bande	Energie [cm <sup>-1</sup> ]	P <sub>exp</sub> [ $\cdot 10^6$ ]	P <sub>calc</sub> [ $\cdot 10^6$ ]
A	17905	1.6	2.0 (P <sub>ED</sub> ) + 0.2 (P <sub>MD</sub> )
B	20350	0.4	0.6 (P <sub>ED</sub> ) + 0.2 (P <sub>MD</sub> )
C	21955	5.7	4.7
D	22435	0.7	0.01
E	23120	11	10
F	25250	49	52
G	26225	40	37
H	26630	35	34
I	28370	1.0	2.0
J	30030	1.1	1.1
K	30550	3.6	4.3
L	31500	8.2	9.5
M	32500	3.2	5.3
N	34540	12	8.4
O	35800	4.0	6.0
P	37010	1.2	0.3
Q	37995	2.0	0.6
R	39400	~10	5.1
S	40300	~1.6	44
T	41100	~10	1.8

Für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten spielen nahezu ausschließlich elektrische Dipolübergänge eine Rolle. Lediglich für die Übergänge in die ersten zwei angeregten Zustände liefern magnetische Dipolübergänge einen nennenswerten Beitrag. Wie in Tab. 2.6 dargestellt, zeigt sich insbesondere für Übergänge unterhalb von 30000 cm<sup>-1</sup> eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den nach Judd-Ofelt-Theorie berechneten Oszillatorstärken.

### 2.3.4 Der Fluoreszenzprozess

Nach der Einstein-Theorie der Lichtabsorption und –emission ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen elektronischen Zuständen unabhängig davon, ob es sich um einen Absorptions- oder Emissionsprozess handelt [Hüf78, Atk87]. Für die spontane Emission aus einem Multiplettzustand  $\Psi(J)$  in die energetisch tiefer liegenden Zustände  $\Psi'(J')$  ergibt sich die Gesamtrelaxationsrate aus der Summe der Einsteinkoeffizienten  $A$  [Car76].

$$A_T(\Psi(J)) = \sum_{\Psi'(J')} A(\Psi(J), \Psi'(J')) = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Die Einsteinkoeffizienten und damit auch die Lebensdauer  $\tau_{\text{rad}}$  für die strahlende Relaxation lassen sich nach der Judd-Ofelt-Theorie aus den semiempirischen Parametern  $\Omega_i$  berechnen. Die relative Intensität einer einzelnen Emissionsbande zur Gesamtintensität ist gegeben durch:

$$\beta_r(\Psi(J), \Psi'(J')) = \frac{A(\Psi(J), \Psi'(J'))}{A_T(\Psi(J))} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Auf Grund der geringen Übergangswahrscheinlichkeit der f-f-Übergänge ergeben sich neben geringen Absorptionskoeffizienten auch lange Lebensdauern im  $\mu\text{s}$ - $\text{ms}$ -Bereich.

Neben der Fluoreszenzemission finden jedoch eine Reihe strahlungsloser Prozesse statt, die zur Depopulation des angeregten Zustands führen. In Lösung stellen strahlungslose Prozesse meist den Hauptanteil der Relaxation dar, weshalb Fluoreszenz von f-Elementen nur für wenige Elektronenkonfigurationen auftritt. Verantwortlich für den hohen Anteil strahlungsloser Relaxation ist die Übertragung von Energie aus dem angeregten f-Zustand auf Schwingungszustände koordinierter Liganden [Car76, Hor84]. Aus diesem Grund sind die experimentell ermittelten Lebensdauern kürzer als die nach der Judd-Ofelt-Theorie berechneten.

Die in Gl. 2.11 definierte Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi$  ergibt sich aus der Zerfallsrate  $A_T$  für die Strahlungsrelaxation und der Gesamtzerfallsrate  $W_T$  für alle nichtstrahlenden Prozesse zu:

$$\Phi = \frac{A_r}{A_T + W_T} = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

wobei  $\tau_{\text{exp}} = 1/(A_T + W_T)$  die experimentell bestimmte Fluoreszenzlebensdauer darstellt.

## 2.4 Spektroskopische Eigenschaften von f-Elementen

### 2.4.1 Lumineszenz von f-Elementen

Auf Grund der schwachen Wechselwirkung der f-Elemente mit der Umgebung ähneln deren Fluoreszenzspektren den reinen Atomspektren. Charakteristisch für Lanthanide und Actinide sind elektronische Übergänge innerhalb der teilweise gefüllten 4f- bzw. 5f-Schale. Hieraus ergeben sich in optischen Spektren eine Vielzahl schwacher, aber sehr scharfer Banden [Cho98]. Die Energie dieser Übergänge wird durch die Elektronenkonfiguration, und somit auch von der Oxidationsstufe des Metallions bestimmt. Ferner kennzeichnen starke Spin-Bahn-Wechselwirkung diese Übergänge, was einen Intensitätsanstieg spinverbotener Übergänge zur Folge hat.

Auf Grund gefüllter s- und p-Schalen erfahren die f-Elektronen eine starke Abschirmung. Dies hat zur Folge, dass das Ligandenfeld nur einen geringen Einfluss auf diese Elektronen ausübt. Die Ligandenfeldaufspaltung liegt in der Größenordnung von 100 bis 1000  $\text{cm}^{-1}$  und wird im Allgemeinen bei Raumtemperatur in Lösung nicht aufgelöst. Ursächlich hierfür sind Kopplungen mit Schwingungsübergängen der Liganden [Pan96]. Sie verursacht jedoch eine geringe Veränderung der Lage der Energieniveaus, was sich in einer signifikanten Verschiebung der Emissionsmaxima in den elektronischen Spektren niederschlägt. Dies erlaubt eine Speziation des Komplexierungszustandes der f-Elementen.

Neben f-f-Übergängen sind auch Anregungen in die nächsthöheren unbesetzten d-Schalen (5d bzw. 6d) möglich. Diese widersprechen nicht dem Paritätsverbot und weisen aus diesem Grund weit höhere Intensitäten als  $f \rightarrow f$ -Übergänge auf. Die Absorptionsmaxima dieser  $f \rightarrow d$ -Übergänge sind vorwiegend im UV-Bereich zu finden. Auch Charge-Transfer-Übergänge aus besetzten Molekülorbitalen von Liganden in leere oder teilweise besetzte Orbitale des f-Elementions oder umgekehrt durch Elektronentransfer vom Metallion in unbesetzte Molekülorbitale der Liganden sind bekannt. Dies führt zum Auftreten von Charge-Transfer-Banden. Die Fluoreszenzausbeute wird durch das Verhältnis aus Fluoreszenzprozess und nichtstrahlenden Prozessen bestimmt. Sie wächst mit zunehmender Größe der Energiedifferenz zwischen emittierendem und imittierendem Niveau bzw. dem Grundzustand.

In der Reihe der trivalenten Lanthaniden zeigen Eu(III), Gd(III) sowie Tb(III) starke Fluoreszenzemissionen, nur schwache Fluoreszenzintensitäten werden mit Ce(III), Sm(III) und Dy(III) erhalten, während die restlichen trivalenten Lanthanidionen lediglich sehr schwach beziehungsweise nicht fluoreszieren. Unter den Actinidionen zeigen Pa(IV),  $\text{UO}_2^{2+}$ , Am(III), Cm(III), Bk(III) und Cf(III) eine Fluoreszenzemission in wässriger Lösung [Hüf78]. Im Rahmen dieser Arbeit werden Cm(III) als Vertreter der trivalenten Actiniden und Eu(III) als Vertreter der trivalenten Lanthaniden auf Grund ihrer hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften verwendet.

### 2.4.2 Elektronische Struktur und Fluoreszenzeigenschaften von Cm(III)

Das Absorptionsspektrum des Cm(III)-Ions in 1.0-molarer  $\text{HClO}_4$  ist in Abb. 2.15 gezeigt [Car75]. Das Spektrum ist durch eine Vielzahl von f-f-Übergängen gekennzeichnet, welche mit ansteigender Energie in alphabetischer Reihenfolge bezeichnet werden. Ein vereinfachtes Termschema von Cm(III) sowie der Fluoreszenzprozess des Cm(III)-Ions sind in Abb. 2.16 gezeigt [Lin06]. Das Spektrum wird dominiert von den drei intensivsten Absorptionsbanden F, G und H bei 396.0 nm ( $\epsilon = 55.3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 381.3 nm ( $\epsilon = 32.6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 375.5 nm ( $\epsilon = 29.3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [Car75]. Das System relaxiert nach Anregung strahlungslos unter Population des A-Zustandes.

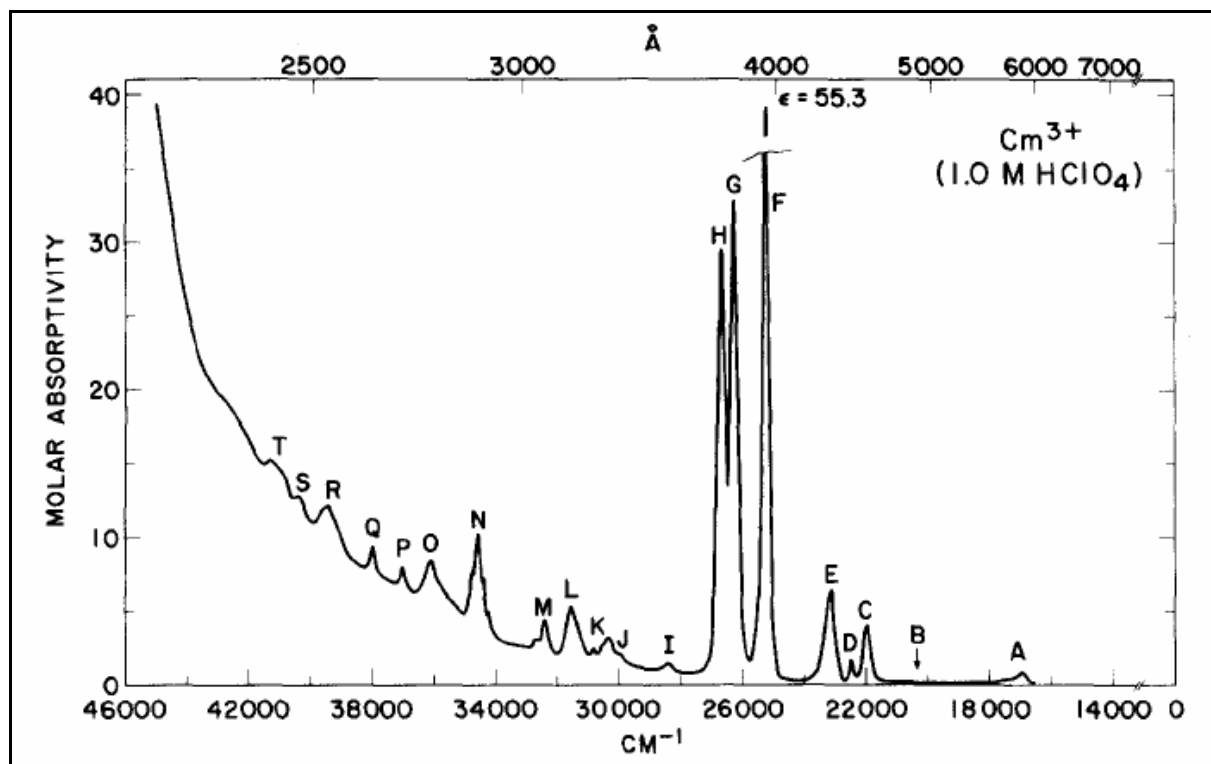


Abb. 2.15: Absorptionsspektrum von Cm(III) ( $[Cm] = 0.06 \text{ M}$ ) in  $1.0 \text{ M HClO}_4$  [Car75].

Die hohe Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem A-Zustand ( $16840 \text{ cm}^{-1}$ ) ist die Grundlage der langlebigen Fluoreszenz von Cm(III). Der A-Zustand ist ebenso wie der Z-Grundzustand aufgespalten in vier Ligandenfeldniveaus. Die Niveaus des Z-Zustandes liegen in einem engen energetischen Bereich von  $7.5 \text{ cm}^{-1}$ , weshalb der Grundzustand praktisch als entartet angenommen werden kann. Somit treten vier Emissionsübergänge auf, deren Intensitäten auf Grund der langen Lebensdauer des A-Zustandes durch die thermische Gleichgewichtsverteilung der Elektronen in den Ligandenfeldniveaus des A-Zustands bestimmt werden [Pan98].

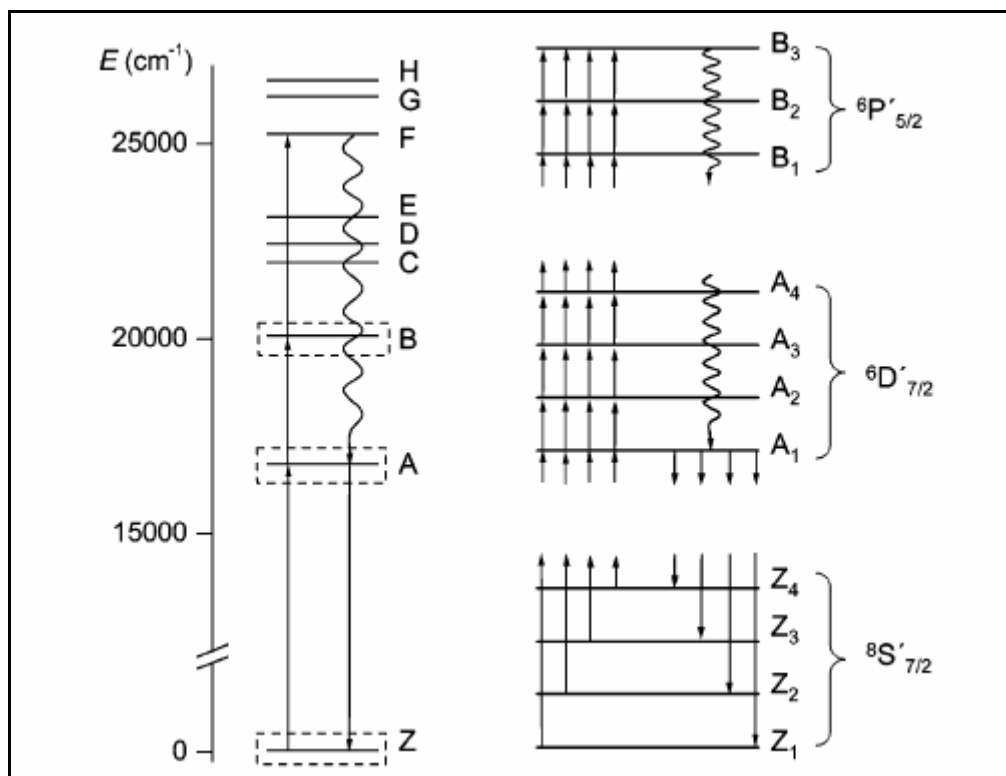


Abb. 2.16: Energieniveaus des Cm(III)-Aquoions unterhalb  $27000\text{ cm}^{-1}$  [Lin06].

Die Ligandenfeldaufspaltung des A-Zustandes liegt im Bereich von  $300\text{ cm}^{-1}$  [Car89], weshalb bei Raumtemperatur fast ausschließlich das niedrigste Ligandenfeldniveau populierte ist. Durch Kopplung der Emission mit Schwingungszuständen tritt eine einfache Emissionsbande bei  $593.7\text{ nm}$  mit einer schwachen Schulter an der blauen Flanke auf. Aus der Änderung der Lage, Intensität und Form der Emissionsbande und der Lebensdauer der Fluoreszenzemission ergibt sich die Möglichkeit zur Charakterisierung der chemischen Umgebung des Cm(III)-Ions. Abb. 2.17 zeigt das Emissionsspektrum von Cm(III) in  $1\text{ M HClO}_4$ . Da Perchlorat einen sehr schwachen Liganden darstellt, ist das Cm(III)-Ion bei Perchloratkonzentrationen kleiner  $6\text{ M}$  ausschließlich durch Aquoliganden koordiniert [Bün79, Bre83].

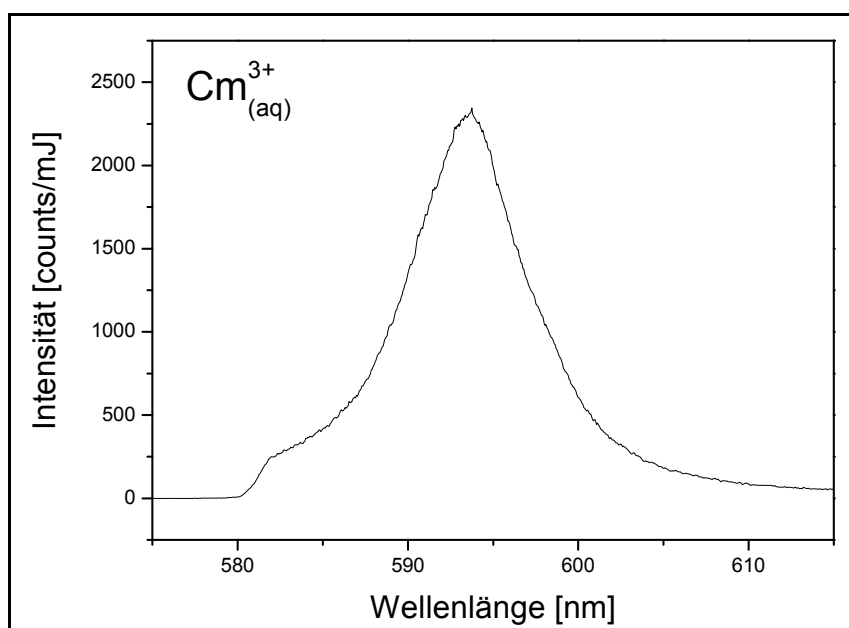


Abb. 2.17: Emissionsspektrum von Cm(III) in 1 M HClO<sub>4</sub> resultierend aus dem  ${}^6D'_{7/2} \rightarrow {}^8S'_{7/2}$ -Übergang.

### 2.4.3 Elektronische Struktur und Fluoreszenzeigenschaften von Eu(III)

Das Absorptionsspektrum von Eu(III) ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl scharfer Banden, die aus elektronischen Übergängen innerhalb der teilweise gefüllten 4f-Schale resultieren. Gegenüber den 5f-Elektronen der Actiniden sind die 4f-Elektronen der Lanthaniden stärker gegenüber der chemischen Umgebung abgeschirmt. Dies führt zu einer Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeit um zwei Größenordnungen verglichen mit den Actiniden ( $\epsilon = 2.77 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  für  $\lambda = 392.4 \text{ nm}$ ) [Car79]. Des Weiteren werden längere Fluoreszenzlebensdauern im  $\mu\text{s}$ - bis  $\text{ms}$ -Bereich beobachtet [Bün89].

Bedingt durch die starke Abschirmung der 4f-Elektronen ist beim Eu(III)-Ion nur ein sehr schwach ausgeprägter Ligandenfeldeffekt zu beobachten. Aufspaltungen sind im Bereich von  $100 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten und werden in Lösung bei Raumtemperatur auf Grund der Kopplung mit Schwingungszuständen nicht aufgelöst. Ebenfalls treten keine signifikanten Verschiebungen der Emissionsmaxima bei Änderungen in der inneren Koordinationssphäre auf [Car89].

Die Anregung des Eu(III)-Ions kann aus dem  ${}^7F_0$ -Grundzustand in verschiedene Zustände des  ${}^5D_J$ -Niveaus erfolgen. Anschließend strahlungslose Relaxation führt zur Population des  ${}^5D_0$ -Zustands, aus welchem der Fluoreszenzprozess erfolgt. Höhere  ${}^5D_J$ -Niveaus sind gemäß einer Boltzmann-Verteilung populiert, weshalb auch



Fluoreszenzemissionen aus höheren  ${}^5D_J$ -Niveaus beobachtet werden können. In Lösung weisen diese Übergänge jedoch meist eine geringe Fluoreszenzintensität auf. Emissionen aus dem  ${}^5D_1$ -Zustand in den Grundzustand besitzen nur eine geringe Intensität, solche aus höheren J-Niveaus werden effektiv gequencht [Bün89]. Aus dem  ${}^5D_0$ -Zustand ( $\sim 17374 \text{ cm}^{-1}$ ) erfolgt die Fluoreszenzemission in die  ${}^7F_J$ -Niveaus des Grundzustandes ( $J = 0-6$ ) [Pla03]. Das entsprechende Termschema sowie das Fluoreszenzspektrum von Eu(III) ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 1-4$ )) ist in Abb. 2.18 dargestellt. Die Lebensdauer der Fluoreszenz aus dem  ${}^5D_0$ -Zustand liegt im  $\mu\text{s}$ - bis ms-Bereich.

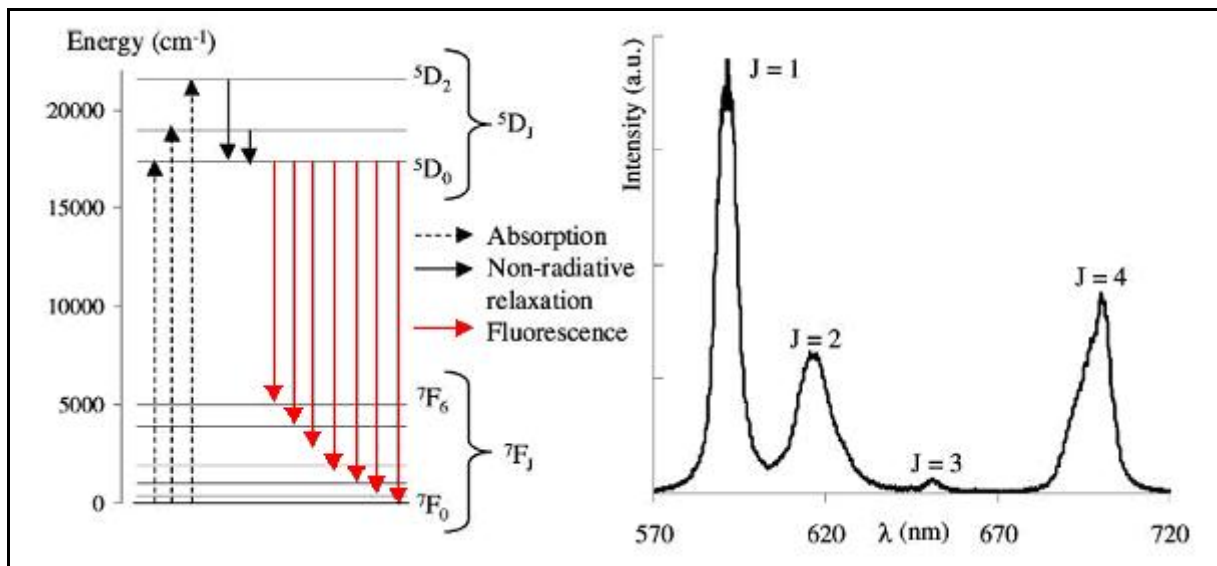


Abb. 2.18: Termschema und charakteristisches Spektrum von Eu(III). Die Emissionsbanden resultieren aus den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -Übergängen ( $J=1-4$ ) [Car75].

In Tab. 2.7 sind die Wellenlängebereiche und charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Übergänge aus den  ${}^5D_1$ - und  ${}^5D_0$ -Zuständen in den  ${}^7F_J$ -Grundzustand in Lösung zusammengefasst [Bün89].

## 2 Kenntnisstand in der Literatur

Tab. 2.7: Charakteristische Eigenschaften einiger Fluoreszenzübergänge von Eu(III) [Bün89].

J	Dipol- übergänge	Wellenlängen- bereich [nm]	Intensität	Eigenschaft
$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$				
0	ED	577–581	vw	entarteter verbotener Übergang; Zunahme der Intensität durch Beimischen von Konfigurationen; bei hoher Punktsymmetrie verboten
1	MD	585–600	s	Erlaubter Übergang; Intensität unabhängig von der chemischen Umgebung
2	ED	610–625	s-vs	hypersensitiver Übergang ( $\Delta J=2$ ); abwesend bei hoher Punktsymmetrie
3	ED	640–655	vw	verboten; immer schwach; J-Beimischung erlaubt einen MD-Charakter
4	ED	680–710	m-s	empfindlich gegenüber der chemischen Umgebung
5	ED	740–770	vw	verboten, selten beobachtet
6	ED	810–840	vw	selten beobachtet
$^5D_1 \rightarrow ^7F_J$				
0	MD	524–528	vw	sensitiv gegenüber der chemischen Umgebung
1	ED	530–540	vw	
2	ED	550–565	vw	

vw: sehr schwach, m: mittel, s: stark, vs: sehr stark;  
ED: elektrischer Dipolübergang, MD: magnetische Dipolübergang

Bei der Mehrzahl der  $^5D_{J_1} \rightarrow ^7F_{J_2}$  Übergänge handelt es sich um elektronische Dipolübergänge, welche eine vernachlässigbare Intensität aufweisen. Die  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-}$  und  $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ -Übergänge stellen eine Ausnahme dar, da es sich bei ihnen um erlaubte magnetische Dipolübergänge handelt, welche nur in geringem Maße durch die chemische Umgebung beeinflusst werden.

Eine weitere Besonderheit stellt der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang dar. Änderungen in der Koordinationssphäre des Metallions verursachen nur eine geringe Verschiebung des Fluoreszenzmaximums, die Bande ist jedoch sensitiv auf Änderungen der

sphärischen Symmetrie des Komplexes. Eine hochsymmetrische Umgebung vermindert die Intensität der Emissionsbande, eine Symmetrierniedrigung bewirkt hingegen einen Intensitätsanstieg, weshalb sie als hypersensitive Bande bezeichnet wird. Da die Intensität des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang unabhängig von der Komplexsymmetrie ist, kommen Änderungen in der Koordinationssphäre des Metallions durch Änderungen des Intensitätsverhältnisses  ${}^7F_1/{}^7F_2$  zum Ausdruck. Dies kann zur Charakterisierung der chemischen Umgebung des Eu(III)-Ions genutzt werden [Jor64]. In Abb. 2.19 ist die Änderung des Intensitätsverhältnisses am Beispiel der Komplexbildung von Carbonationen demonstriert [Pla03]. Die Intensität des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs ist auf Grund der hohen Symmetrie des reinen Aquokomplexes nur gering. Die Komplexbildung von Carbonationen bewirkt eine Erniedrigung der Punktsymmetrie, was ein Ansteigen der Intensität des Übergangs zur Folge hat.

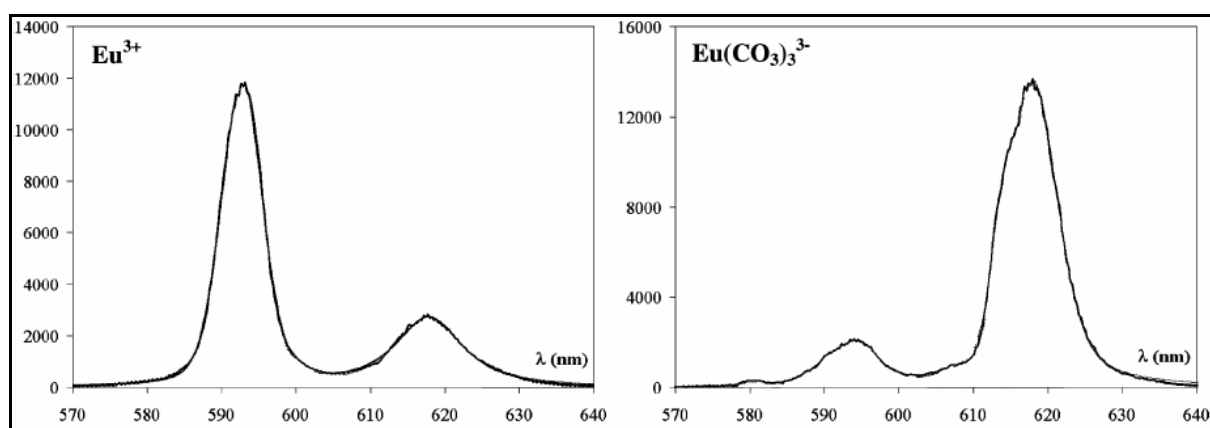


Abb. 2.19: Normierte  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ -Fluoreszenzbanden des Eu(III)-Aquoions und von  $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$  [Pla03]

Eine strikte Trennung der einzelnen Übergänge in rein elektronische und magnetische Dipolübergänge ist nicht möglich, da durch Beimischen von Konfigurationen manche Übergänge beide Eigenschaften aufweisen können. Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Übergänge können mit Hilfe der Judd-Ofelt-Theorie quantitativ über das Branching-Verhältnis beschrieben werden.

Eu(III) wurde in zahlreichen Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses definierter Ligandenfelder auf die Fluoreszenzemissionsspektren eingesetzt [Cap89, Ocz94, Eil96, Bih97, Bin97, Pir97, Fau98, Lav01, Jan02, Cas03, Lav03, Zam04, Ven05]. Im Gegensatz zu Emissionsspektren in Lösung können in Festkörperspektren die einzelnen Kristallfeldübergänge aufgelöst werden. Aufspaltung und Intensität der einzelnen  ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ -Übergänge werden durch die Punktsymmetrie

der Komplexe bestimmt und können gruppentheoretisch qualitativ beschrieben werden. Die maximale Aufspaltung der  $F_J$ -Zustände ist in Tab. 2.8 gezeigt. Sie erlaubt sowohl quantitative Aussagen über den Komplexierungszustand wie auch qualitative Aussagen über die Lokalsymmetrie von Eu(III) im Festkörper [Bün89]. Aus den Symmetrieeigenschaften kann des Weiteren abgeleitet werden, ob ein bestimmter Übergang zu erwarten ist [Atk02].

Tab. 2.8: Aufspaltung der J-Übergänge von Eu(III) bei verschiedenen Punktsymmetrien gegen die Quantenzahl J [Bün89].

Symmetrie J=	0	1	2	3	4	5	6
Ikosaeder	1	1	1	2	2	3	4
Kubisch <sup>1</sup>	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal <sup>2</sup>	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal <sup>3</sup>	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal <sup>4</sup>	1	2	4	5	7	8	10
Niedrig <sup>5</sup>	1	3	5	7	9	11	13

1  $O_h, O, T_d, T_h, T$

2  $D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, C_{3i}, C_3$

3  $D_{5h}, C_{5h}, C_{5v}, C_5, D_5$

4  $D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4$

5  $D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, S_2, C_1, C_i$

Von besonderem Interesse für die Untersuchung des Kristallfeldes sind die Übergänge  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  und  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Die Aufspaltung des magnetischen Dipolübergangs  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (MD) gibt einen Hinweis zur Punktsymmetrie von Eu(III) in der Matrix. Magnetische Dipolübergänge sind sowohl in zentrosymmetrischer als auch in nicht-zentrosymmetrischer Umgebung erlaubt, da hier kein Paritätsverbot gilt. In einer kubischen Symmetrie ist die  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Bande nicht aufgespalten. Ist Eu(III) jedoch einem hexagonalen, trigonalen oder tetragonalen Kristallfeld ausgesetzt, spaltet der  $^7F_1$ -Zustand in zwei Zustände auf. In einem orthorhombischen, monoklinen oder triklinen Kristallfeld kommt es zu einer dreifachen Aufspaltung [Gör96].

### 2.5 Spektroskopische Methoden

#### 2.5.1 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie stellt die zentrale spektroskopische Methode der vorliegenden Arbeit dar. Sie liefert wichtige Informationen über die direkte chemische Umgebung von Eu(III) und Cm(III) sowohl in Lösung als auch im Festkörper oder in Suspensionen. Die analytische Nachweisgrenze liegt für Eu(III) in HClO<sub>4</sub> bei ca. 10<sup>-7</sup> mol/L und für Cm(III) bei 10<sup>-12</sup> mol/L [Ede06].

Im Rahmen der TRLFS existieren drei spektroskopische Parameter, aus welchen unterschiedliche Information über die chemische Umgebung der betrachteten Ionen gewonnen werden können. Zur Aufnahme von Emissionsspektren wird die spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenzemission über einen gewählten Wellenlängenbereich bei konstanter Anregungsenergie ermittelt. Die Informationen über die chemische Umgebung können aus den relativen Verschiebungen, relativen Intensitätsverhältnissen, Linienbreiten, Peakformen und der Aufspaltungen der einzelnen Emissionsbanden erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung von Komplexen stellt die Aufnahme von Excitationsspektren dar. Hierbei wird die Fluoreszenzemission in einem fixen Wellenlängenbereich als Funktion der Anregungswellenlänge gemessen. Der dritte Parameter ist die Lebensdauer der Fluoreszenzemission. Diese wird aus der zeitabhängigen Abnahme der Fluoreszenzintensität erhalten. Die Fluoreszenzlebensdauer solvatisierter Ionen in wässrigem Medium wird bei Raumtemperatur im Wesentlichen durch die strahlungslose Energieübertragung auf vibronische Schwingungen von OH-Gruppen koordinierter Wassermoleküle bestimmt, welche zur Depopulation des angeregten Zustands führt [Car76, Hor84]. Koordinierte Wassermoleküle wirken stark quenchend, da auf Grund ihrer hohen Schwingungsenergie von  $\nu = 3405 \text{ cm}^{-1}$  bereits die vierte bis fünfte Oberschwingung in der Lage ist, elektronische Energie aus dem emittierenden Zustand von Cm(III) beziehungsweise Eu(III) zu übernehmen [Hel66]. Eine schematische Darstellung des Quenchmechanismus ist in Abb. 2.20 gezeigt.

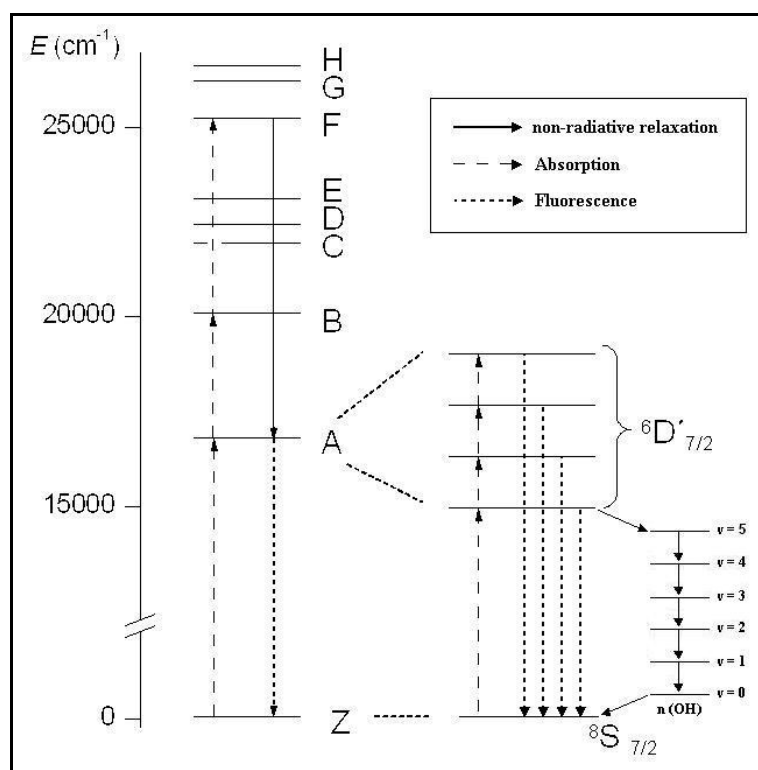


Abb. 2.20: Schematische Darstellung des Energietransfers aus dem  ${}^6D'_{7/2}$ -Niveau von Cm(III) in OH-Oberschwingungen koordinierter Wassermoleküle

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den experimentell zugänglichen Fluoreszenzzerfallskonstanten  $k_{obs} = 1/\tau$  und der Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre sowohl für Eu(III) [Hor79, Kim96] als auch für Cm(III) [Kim96, Kim94].

$$\text{Eu(III)} : \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 1.07 \cdot k_{obs} - 0.62 \quad (\text{Gl. 2.19})$$

$$\text{Cm(III)} : \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 0.65 \cdot k_{obs} - 0.88 \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Die Gleichungen beruhen auf der Annahme, dass am Quenchprozess nur OH-Schwingungen beteiligt sind.

### 2.5.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Unter der Bezeichnung Photoelektronenspektroskopie (PES) wird eine Reihe spektroskopischer Methoden zusammengefasst, deren Funktionsprinzip auf dem Photoeffekt beruht. Hierbei werden mithilfe elektromagnetischer Strahlung Elektronen (sog. Photoelektronen) aus der Probe entfernt und deren kinetische Energie bestimmt. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf die elektronische Umgebung der

emittierenden Atome sowie die chemische Zusammensetzung der Probe. Je nach Frequenz der verwendeten elektromagnetischen Strahlung wird zwischen Röntgen-PES (XPS) und Ultraviolett-PES (UPS) unterschieden [Hol95, Leo08].

Bei der XPS wird die Analysenprobe mit monochromatischem, weichem Röntgenlicht bestrahlt, was zur Emission von Rumpfelektronen ins Kontinuum führt. Die Emission findet ab einer Schwellenergie, der Austrittsarbeit  $\Phi$ , abhängig von der elektronischen Umgebung des Elektrons statt. Besitzt die verwendete elektromagnetische Strahlung eine Energie größer  $\Phi$ , geht die überschüssige Energie gemäß Gl. 2.21 quantitativ als kinetische Energie auf das Elektron über.

$$h\nu = \Phi + E_B + E_{\text{Kin}} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

$E_B$  = Bindungsenergie des Elektrons

$E_{\text{Kin}}$  = Kinetische Energie des Elektrons

Diese Gleichung erlaubt die Berechnung der Austrittsarbeit eines Elektrons bei bekannter Photonenenergie unter der Bedingung, dass die kinetische Energie des Elektrons zugänglich ist. Die Austrittsarbeit  $\Phi$  kann näherungsweise der Ionisierungsenergie  $I$ , welche zur Entfernung eines Valenzelektrons aufgewendet werden muss, gleichgesetzt werden. Nach Koopmans Theorem wird näherungsweise angenommen, dass die Lage der Energieniveaus eines Atoms oder Moleküls bei Ionisierung unverändert bleibt. Die Ionisierungsenergie eines bestimmten Orbitals entspricht der negativen Orbitalenergie. Ionisierungsenergien sind charakteristisch für jedes Element, weshalb die Bestimmung der Orbitalenergien der Rumpfelektronen eine quantitative Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Probe erlaubt. Des Weiteren sind die Orbitalenergien der Rumpfelektronen einer Atomsorte in einem Bereich von wenigen Elektronenvolt abhängig von der chemischen Umgebung des betrachteten Atoms. Die Bestimmung der exakten Bindungsenergien ermöglicht somit Aussagen über die elektronischen Bindungsverhältnisse des Atoms. Der Unterschied der ermittelten Bindungsenergie zu einer Referenzverbindung, im Allgemeinen dem reinen Element, wird als chemische Verschiebung bezeichnet und liefert außerdem Aufschlüsse über die Oxidationsstufe des Elements [Mou92, Leo08].

XPS kann zur Untersuchung gasförmiger oder fester Proben verwendet werden. Ein Vorteil der Methode ist das breite Spektrum der detektierbaren Elemente; mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium sind alle Elemente mittels XPS detektierbar [Hol95].

Das Messprinzip der Röntgen-Photoelektronenemissionsspektroskopie besteht in der Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen, aus welcher nach Gl. 2.21 die Austrittsarbeit und somit die Orbitalenergie abgeleitet werden kann. Die Intensität einer Bande ist proportional zur Häufigkeit eines Elements in der Probe. Die Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe erfordert die Auswertung der Flächen der Elementlinien. Zu beachten ist hierbei jedoch die element- und orbitalspezifische Wahrscheinlichkeit der Emission von Photoelektronen, welche von der Energie des eingestrahlteten Röntgenlichts und dem Photoionisationsquerschnitt des Elements abhängig ist. Aus diesem Grund müssen bei der Auswertung die gemessenen Flächen der Elementlinien mit den jeweiligen Sensitivitätsfaktoren korrigiert werden. Des Weiteren entsteht durch Streuung oder Reabsorption der Photoelektronen im Festkörper ein Verlust an Elektronen, welche die ursprüngliche kinetische Energie aufweisen. Die Verlustrate ist sowohl von der kinetischen Energie der Photoelektronen als auch von der chemischen Zusammensetzung der Probe abhängig.

### **2.5.3 Kernspinresonanzdispersion**

Bei der Kernspinresonanzdispersion (Nuclear Magnetic Resonance Dispersion, NMRD) handelt es sich um eine spezielle Methode aus dem Bereich der Kernspinresonanztechniken. Sie basiert auf der Messung der Relaxationszeiten angeregter Kernspinsysteme über einen weiten Bereich von Larmor-Frequenzen ( $10^3$ – $10^8$  Hz für Protonen) [Kim04, Noa86]. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt im Bereich der Analytik von Proteinen und stellt eine wertvolle Methode zur Identifikation und Charakterisierung der Molekulardynamik komplexer Systeme dar [Val02].

Für NMRD-Messungen wird eine Folge von zwei magnetischen Pulsen mit einer variablen Dauer zwischen den Pulsen verwendet, von denen der erste Puls eine variable, der zweite eine fixe Flussdichte besitzt (Abb. 2.21). Zunächst wird eine



gelöste Probe in einem magnetischen Feld der Flussdichte  $B_p$  polarisiert und beginnt nach Ende des magnetischen Pulses in den Grundzustand zu relaxieren. Nach Ablauf einer variablen Relaxationszeit  $\tau$ , die oftmals als die fünffache Spin-Gitter-Relaxationszeit bei dieser Feldstärke gewählt wird, folgt der zweite Puls mit der magnetischen Flussdichte  $B_d$ . Die Messung findet während des zweiten Pulses statt und erfasst das nach Ende der Relaxationszeit vorhandene Signal in einem fixen Magnetfeld. Gemessen wird hierbei der freie Induktionszerfall (FID) nach Anregung durch einen  $90^\circ$ -Puls. Nach Ende der Pulsfolge folgt eine Ruhezeit vor Beginn des folgenden Messzyklus, um die Äquilibration des Systems zu gewährleisten [Ber79].

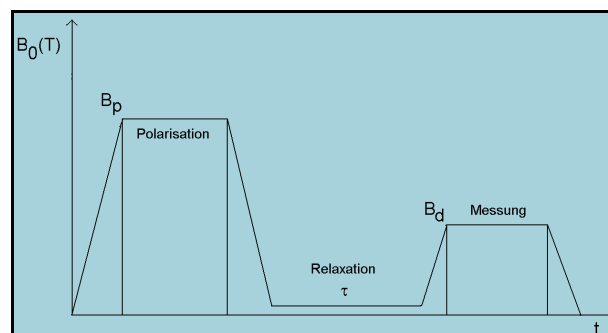


Abb. 2.21: Schematische Darstellung der Pulsfolgen in NMRD-Messungen.

### 3 Verwendete Geräte

#### 3.1 Das TRLF-Spektrometer

Die spektroskopischen Arbeiten in Rahmen dieser Arbeit wurden an einem Excimer-gepumpten Farbstofflasersystem aufgenommen, das durch hohe Laserpulsenergien und eine Durchstimbarkeit über einen großen Wellenlängenbereich gekennzeichnet ist. Der Excimerlaser (EMG 201 MSC, Lambda Physik) wird mit XeCl als Lasermedium betrieben und emittierte bei einer Wellenlänge von 308 nm mit einer Arbeitsfrequenz von 10 Hz. Der durch den XeCl-Excimerlaser gepumpte Farbstofflaser (FL 3002, Lambda Physik) ermöglicht eine Durchstimbarkeit des Laserlichts im Bereich von 320-970. Der Farbstofflaser wurde mit dem Farbstoff „QUI“ (Lambda Physik) betrieben, welcher im Wellenlängenbereich von 368 bis 402 nm mit einer maximalen Konversionseffizienz von 11% durchstimbar ist.

Zur Detektion der Fluoreszenzemission wurden ein optischer Vielkanalanalysator, bestehend aus einem Polychromator (Jobin Yvon 320) mit einem Gitter mit 1200 Linien/mm sowie einer Diodenarray-Kamera (Spectroscopic Instruments, ST 180, IRY 700G) verwendet. Zur Diskriminierung von Rayleigh- und Ramanstreuung sowie kurzlebiger, organischer Fluoreszenzemissionen wurden alle Spektren mit einem zeitlichen Delay von 1.2  $\mu\text{s}$  nach dem Laserpuls aufgenommen. Zur Anregung von Cm(III) wird Laserlicht einer Wellenlänge von 396.6 nm verwendet, die Anregung von Eu(III) erfolgt bei einer Wellenlänge von 394.0 nm.

Die Aufnahme von Fluoreszenzspektren als Funktion der Delayzeit zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer wurde über einen PG200-Delaygenerator gesteuert. Dabei wurde die Delayzeit zwischen Laserpuls und Startpunkt der Detektion in Schritten von 10, 30 oder 50  $\mu\text{s}$  über einen Bereich von 1.2 bis zu 9000  $\mu\text{s}$  für Eu(III) bzw. 1.2 bis 1300  $\mu\text{s}$  für Cm(III)-Systeme variiert. Der schematische Aufbau des Lasersystems ist in Abb. 3.1 gezeigt.

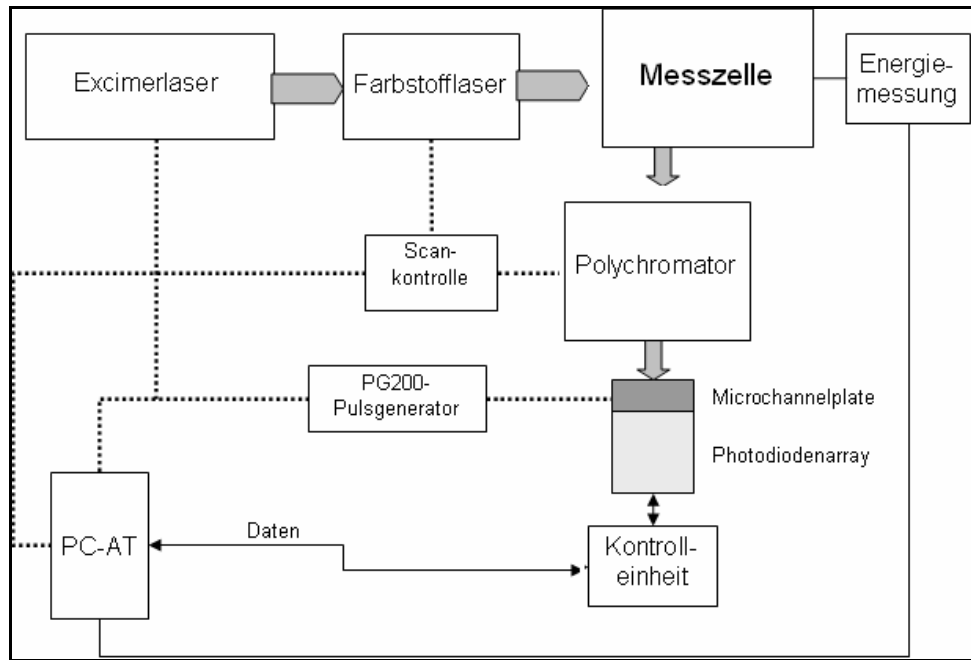


Abb. 3.1: Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus des der TRLFS.

### 3.1.1 Funktionsweise des Detektorsystems

Der optische Vielkanalanalysator, der aus einem zeitauflösenden Restlichtverstärker (microchannel plate) und einem angekoppelten Photodiodenarray besteht, hat gegenüber der Detektion mit einem Photoelektronen-Vervielfacher den Vorteil, dass innerhalb eines vorgegebenen Wellenlängenbereichs Spektren simultan, d.h. ohne Wellenlängenscan, aufgenommen werden können. In Abb. 3.2 ist der schematische Aufbau des optischen Vielkanalanalysators dargestellt.

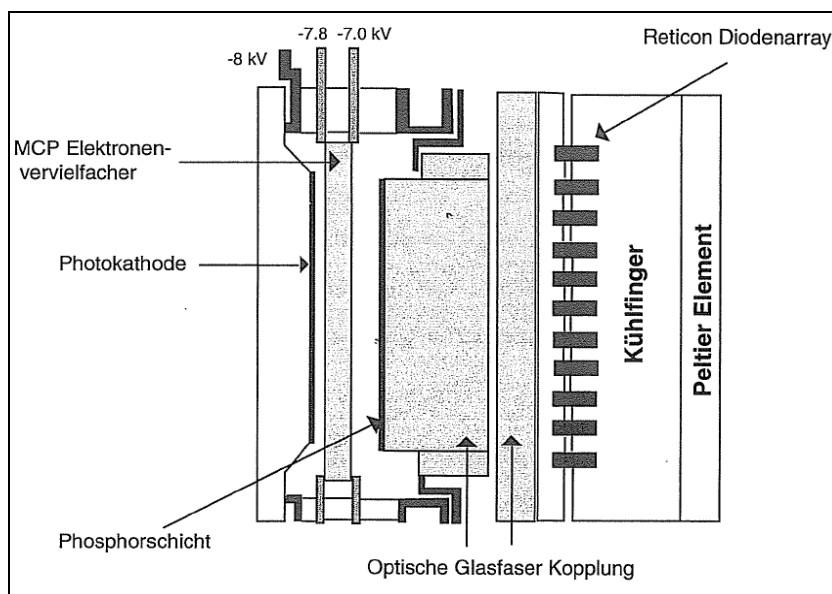


Abb. 3.2: Aufbau des optischen Vielkanalanalysators [Spe90].

Das auf den Eingangsspalt des Polychromators projizierte Fluoreszenzlicht wird unter Wellenlängendispersion auf die Ausgangsfokalebene abgebildet und fällt auf die Photokathode des MCP. Die dort freigesetzten Photoelektronen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und unter Beibehaltung der geometrischen Abbildung durch Erzeugung von Sekundärelektronen vervielfacht, die dann auf eine Phosphorschicht treffen, wo wiederum eine Umwandlung in Photonen erfolgt. Der Verstärkungsfaktor des MCP ist abhängig von der angelegten Hochspannung und liegt im Bereich von  $2 \cdot 10^5$ . Die Zeitauflösung erfolgt durch Anlegen einer Hilfsspannung von 200 V an ein Steuergitter des MCP. Damit kann die Verstärkung des MCP innerhalb von 5 ns mit einem Unterdrückungsfaktor von  $1:10^6$  an- und abgeschaltet werden. Die zeitliche Steuerung erfolgt über einen Pulsgenerator (PG-200, Spectroscopy Instruments).

Die Detektion der von der Phosphorschicht emittierten Photonen erfolgt mit einem über Glasfasern an das MCP angekoppelten Photodiodenarray aus 1024 Si-Dioden, die im Abstand von 25  $\mu\text{m}$  angeordnet sind. Da das verwendete MCP nur einen effektiven Durchmesser von 18 mm aufweist, ist der nutzbare Teil des Photodiodenarrays auf 700 Kanäle beschränkt. Durch Belichtung jeder Diode entsteht ein zur Lichtmenge proportionaler Photostrom, der zur teilweisen Entladung eines angekoppelten Kondensators führt. Der Stromfluss, der für die Wiederaufladung des Kondensators benötigt wird, stellt die Messgröße dar. Wegen dem Übersprechen benachbarter Photodioden („Blooming“) beträgt die Auflösung ca. 3.5 Kanäle. Das Untergrundsignal des Detektors ist durch den stark temperaturabhängigen Dunkelstrom der Dioden bedingt. Zur Minimierung des Untergrunds wird die Temperatur des Diodenarrays mittels einer Peltierkühlung auf  $-24 \pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$  konstant gehalten. Der resultierende Dunkelstrom ist zeitlich konstant und wird in Form eines Untergrundspektrums von den gemessenen Spektren subtrahiert. Das Auslesen der Dioden und die Digitalisierung der Daten erfolgt über eine Kontrolleinheit (ST160, Princeton Instruments).

Die spektrale Bandbreite, die simultan durch den optischen Vielkanalanalysator erfasst wird, hängt einerseits von der fokalen Länge und dem verwendeten Gitter des Monochromators, andererseits von der Anzahl der Photodioden ab. Bei einer fokalen Länge von 0.32 m ergibt sich für das verwendete 1200-Linien-Gitter eine spektrale

Bandbreite von 41 nm, die zur Aufnahme von Emissionsspektren der f-Elemente mit Halbwertsbreiten von einigen nm sehr gut geeignet ist. Auf den oben angegebenen Werten für die Dispersion des Monochromators und das Blooming der Photodioden resultiert eine spektrale Auflösung von 0.25 nm.

#### **3.2 Das XP-Spektrometer**

Alle XP-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem PHO Model 5600 MultiTechnique-System aufgenommen. Zur Anregung der Proben wurde weiche Röntgenstrahlung mit einer Energie von 1486.6 eV (Al-K<sub>α</sub>-Linie) mit einer Quellenergie von 50 W verwendet. Die Röntgenquelle befindet sich im 54.7°-Winkel zum Analysator. Es wurde eine konstante Passenergie von 11.75 eV verwendet. Die Apertur des Detektors wurde so eingestellt, dass die Analysenfläche einen Durchmesser von 400 μm besaß. Die Spektren wurden mit einer Schrittweite von 0.1 eV und einem Vortrieb von 100ms/Schritt aufgenommen.

## 4 Synthese neuer Extraktionsliganden

### 4.1 Substituierte BTP-Liganden

Liganden des BTP-Typs werden seit mehr als einem Jahrzehnt als selektive Extraktionsmittel zur Trennung von An(III) und Ln(III) untersucht (siehe Kap. 2.1.3.1.1). Sie vermögen trivalente Actiniden selektiv von den Lanthaniden mit Trennfaktoren größer als 100 zu trennen. Die molekulare Ursache ihrer Selektivität ist bisher weitgehend ungeklärt. Modifikationen von BTP-Liganden beschränkten sich bisher auf Änderungen der heterocyclischen Leitstruktur und der Variation der Alkylierung der Triazinringe. Um den Einfluss elektronischer Eigenschaften des Liganden systematisch in Korrelation zu dessen Extraktionseigenschaften zu untersuchen, wurden Gruppen in der 4-Position des Pyridinrings eingeführt, welche die elektronische Struktur der Liganden beeinflussen (Abb. 4.1).

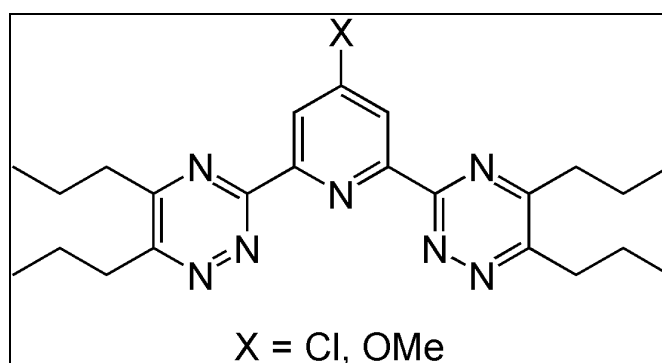


Abb. 4.1: Struktur der in 4-Position substituierten BTPs

Sofern der sterische Bedarf von Substituenten in dieser Position nicht zu hoch ist, behindern diese die zur Komplexierung erforderliche periplanare Ausrichtung der drei aromatischen Ringe des Liganden nicht, weshalb diese Position am besten zur Einführung von Substituenten geeignet ist. Als Substituenten wurden eine Methoxygruppe sowie eine Chlorfunktion eingeführt. Die Methoxyfunktion als klassischer  $\sigma$ -Akzeptor- $\pi$ -Donor-Substituent bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte des aromatischen Systems. Die Chlorfunktion tritt als Elektronenakzeptor auf, wodurch sie eine Verminderung der Elektronendichte des Aromaten verursacht.

### 4.1.1 Synthese substituierter BTPs

Die klassische Syntheseroute der BTP-Liganden geht aus von Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Da im weiteren Verlauf der Syntheseroute die Einführung von Substituenten aus präparativen Gründen nur mit erheblichen Ausbeuteeinbußen möglich ist, ist deren Einführung vor dem ersten Syntheseschritt zweckmäßig. Die verwendete Syntheseroute ist in Abb. 4.2 gezeigt. Ausgehend von der kommerziell erhältlichen Chelidamsäure wurde zunächst durch *ipso*-Substitution die Chlorfunktion eingeführt. Als Chlorierungsmittel wurde Thionylchlorid verwendet, welches im gleichen Schritt die Carbonsäurefunktionen zu Carbonsäurechloriden umsetzt. Durch *in situ* Reaktion mit Methanol konnte so in einem Reaktionsschritt auch die zweifache Veresterung der Carbonsäuren erfolgen. Das verwendete Protokoll leitet sich von einer literaturbekannten Vorschrift ab [Mar56]. Das entsprechende methoxysubstituierte Derivat ist aus der chlorierten Verbindung in einer weiteren *ipso*-Substitution mit Natriummethanolat zugänglich [Mar56]. Diese beiden Grundverbindungen wurden im weiteren Verlauf den gleichen Reaktionen unterzogen. Die Synthese des Dicarbonsäureamids erfolgte durch Reaktion mit Ammoniak. Das Produkt wurde sodann mittels Phosphorylchlorid zum Dinitril eliminiert. Das durch Addition von Hydrazin erhaltene Bisamidrazin wurde im letzten Reaktionsschritt einer Kondensationsreaktion mit 4,5-Octandion unterzogen, aus welcher der substituierte BTP-Ligand hervorgeht. Die genauen Synthesebedingungen sind im Anhang ausführlich beschrieben.

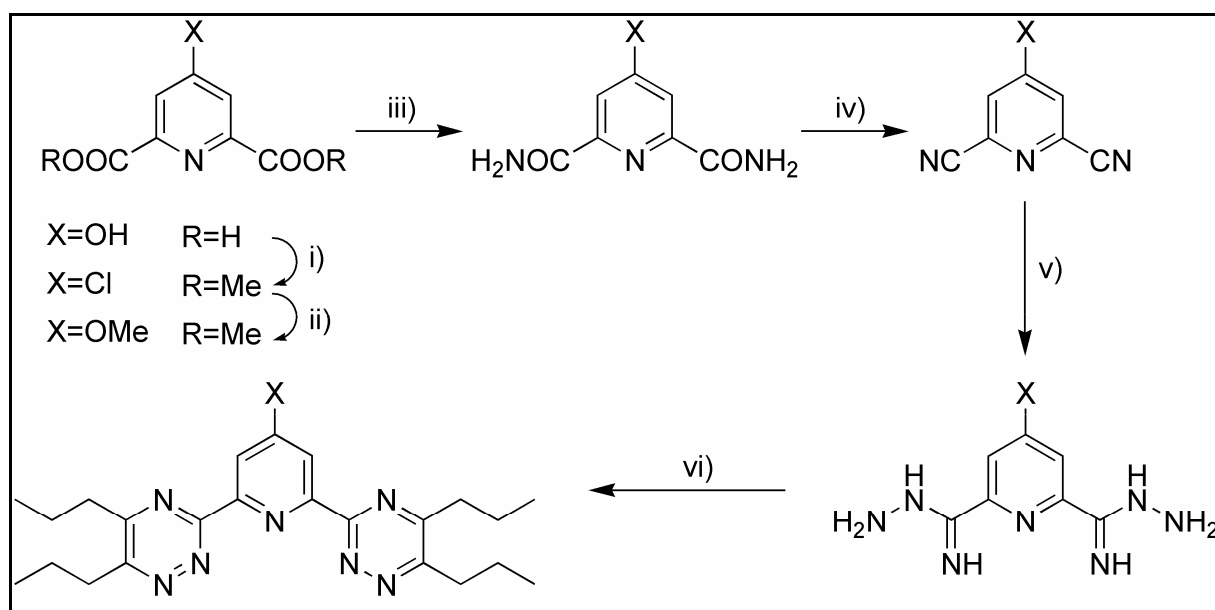


Abb. 4.2: Syntheseroute der substituierten BTPs. Die genauen Synthesevorschriften sind im Anhang angegeben.

### 4.2 BBTBP-Liganden

BTBP-Liganden stellen eine Weiterwicklung der BTP-Liganden dar und gehen durch den Austausch des zentralen Pyridinrings durch 2,2'-Bipyridin aus diesen hervor. Ein Nachteil des  $\text{CyMe}_4\text{-BTBPs}$ , welches derzeit auf Grund seiner Hydrolysestabilität und seiner hohen Trennfaktoren als führender Extraktionsligand für den SANEX-Prozess angesehen wird, ist dessen langsame Komplexierungskinetik. Als maßgeblich hierfür werden sterische Effekte auf Grund der räumlich anspruchsvollen Tetramethylcyclohexylgruppen angesehen. Aus diesem Grund wurde ein neuer Ligandentyp, welcher sich von der Grundstruktur der BTBP-Liganden ableitet, synthetisiert, mit dem Ziel deren komplexierungskinetische Eigenschaften zu verbessern. Diese als BBTBP- (bridged BTBP) Liganden (Abb. 4.3) bezeichnete Klasse von Extraktionsliganden weist eine Ethendiylverbrückung zwischen den Pyridinringen auf, wodurch die zur Komplexierung benötigte periplanare Ausrichtung der Pyridinringe strukturell verankert ist.

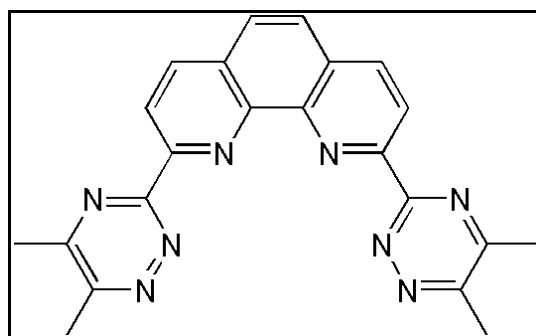


Abb. 4.3: Struktur von  $\text{Me}_4\text{BBTBP}$

Systematische Modifikationen durch Substitutionen an definierten Positionen, analog den substituierten BTP-Liganden, sind an diesem Ligandentyp in großer Vielfalt und mit hoher Chemoselektivität möglich.

#### 4.2.1 Synthese von BBTBP-Liganden

Eine Syntheseroute wurde ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Phenanthrolinderivat Neocuproin in Abwandlung einer literaturbekannten Synthesevorschrift [Cha81] entwickelt (Abb. 4.4). Dieses wird zunächst mittels Selendioxid oxidativ zum entsprechenden Dialdehyd umgesetzt, welcher sodann einer Kondensationsreaktion mit Hydroxylaminhydrochlorid unterzogen wird, aus welcher ein



Dioxim erhalten wird. Durch saure Dehydratisierung kann dieses zum Dinitril umgesetzt werden, aus welchem durch Addition von Hydrazin ein Bisamidrazin erhalten wird. Dieses reagiert sodann in einer Kondensationsreaktion mit einem  $\alpha,\beta$ -Diketon zum BBTBP. Die detaillierten Synthesevorschriften sind im Anhang angegeben.

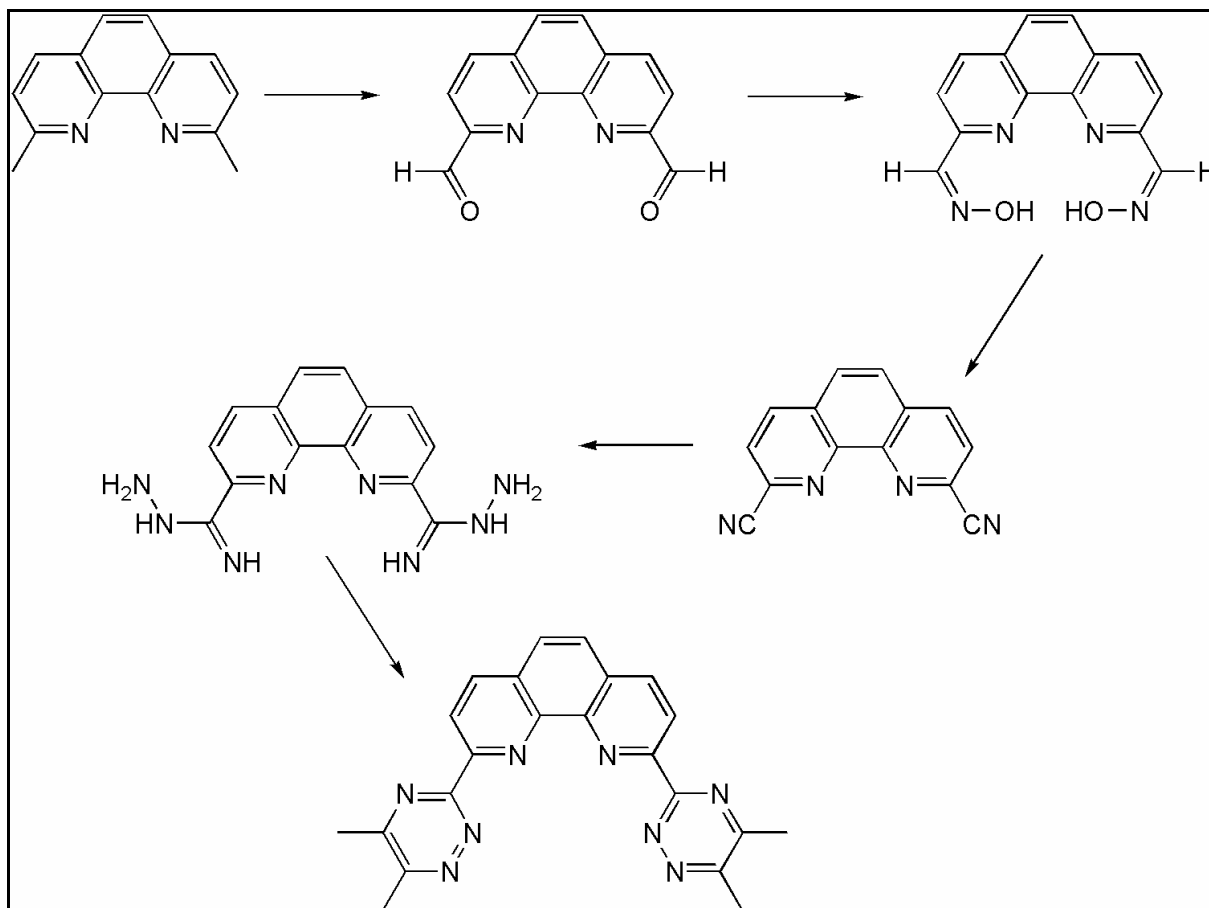


Abb. 4.4: Syntheseroute der BBTBP-Liganden.  
Die genauen Synthesevorschriften sind im Anhang aufgeführt.

### 4.3 CA-BTP

Eines der wesentlichen Probleme der BTP- und BTBP-Liganden bezüglich ihrer Eignung als Extraktionsmittel zur Separation von An(III) aus der stark salpetersauren Produktlösung des DIAMEX-Prozesses ist deren Hydrolyseinstabilität. Durch Synthese tetramethylcyclohexylsubstituierter Liganden (CyMe<sub>4</sub>-BTP und -BTBP) konnte die Hydrolysestabilität deutlich verbessert werden, jedoch einhergehend mit einer deutlichen Verlangsamung der Massentransferkinetik. Die Hydrolysestabilität wird

hierbei durch die Abwesenheit von Wasserstoffatomen in den  $\alpha$ -Positionen (pseudobenzylische Positionen) zu den Triazinringe erzeugt [Hud06, Suz95].

Die Synthese eines Liganden, welcher sowohl hydrolysestabil als auch eine schnelle Komplexbildungskinetik besitzt, war der Hintergrund der Herstellung eines Campher-substituierten BTPs (CA-BTP, Abb. 4.5). Im Gegensatz zu CyMe<sub>4</sub>-BTP handelt es sich hierbei um einen Liganden, der starre Reste trägt, was einen Fortschritt bezüglich der Komplexbildungskinetik darstellen sollte. Der Ligand besitzt jedoch zwei Wasserstoffatome in den pseudobenzylischen Positionen. Auf Grund der Bredtschen Regel [Bey98] ist nach Abspaltung dieser jedoch keine Resonanzstabilisierung durch Konjugation mit dem Triazinring möglich, weshalb der Ligand potentiell hydrolysestabil ist.

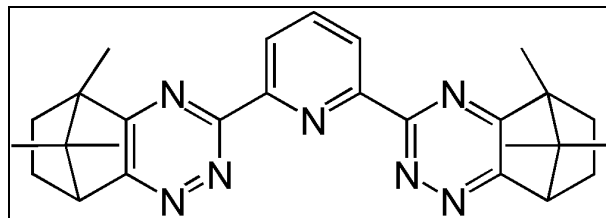


Abb. 4.5: Strukturformel von CA-BTP

## 5 Bestimmung der Basizität partitioning-relevanter N-Donorliganden

Die Basizität von Liganden steht in engem Zusammenhang mit ihren Komplexeigenschaften mit Metallkationen. So korreliert beispielsweise die Basizität strukturell ähnlicher Stickstoff-Donor-Liganden linear mit deren Fähigkeit zur Extraktion von Cu(II) [Bor96]. Korrelationen dieser Art können eine bedeutende Grundlage zur Optimierung von Liganden für die Extraktion darstellen. Ziel der folgenden Untersuchungen ist es eine Korrelation zwischen der Basizität partitioning-relevanter Liganden und ihren Komplexeigenschaften und Extraktionseigenschaften aufzuzeigen. Zu diesem Zweck wurden die Basizitäten verschiedener Liganden unter wasserfreien Bedingungen bestimmt.

Zur Entwicklung eines allgemeinen Verfahrens zur Bestimmung der Ligandenbasizität wurden zunächst die Absorptionsspektren von in Chloroform gelöstem *n*-Pr-BTP in Gegenwart unterschiedlicher Trichlormethansulfonsäure-Konzentrationen aufgenommen. Trifluormethansulfonsäure ist eine stark acide Verbindung, welche keine Absorptionsbanden im Bereich von 200-500 nm aufweist. Die UV/Vis-Spektren des unprotonierten sowie der protonierten Ligandenspezies sind in Abb. 5.1 gezeigt.

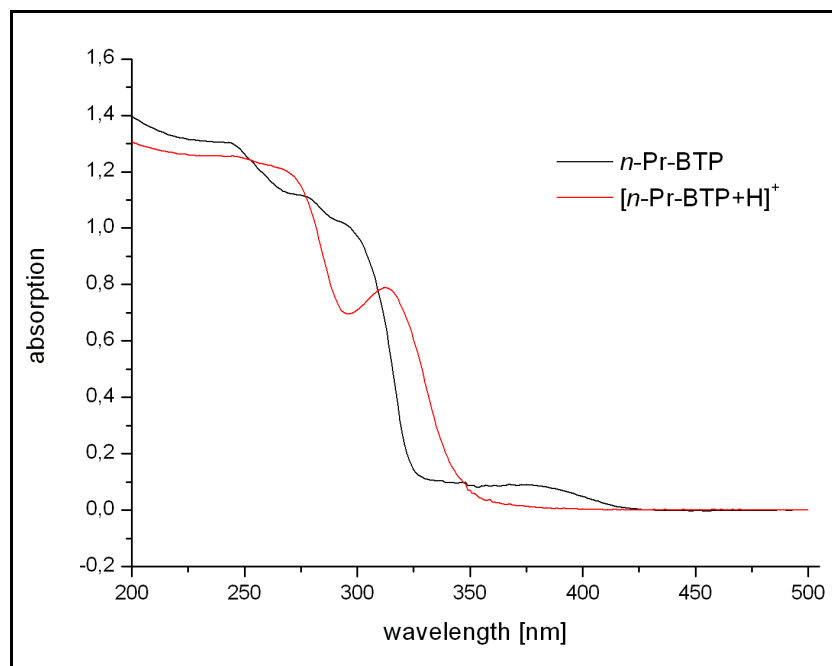


Abb. 5.1: UV/Vis-Spektrum von *n*-Pr-BTP in Chloroform (schwarz) und der einfach protonierten Ligandenspezies (rot).  $[n\text{-Pr-BTP}]_{\text{ini}} = 1 \text{ mM}$ .

Das Absorptionsspektrum des unprotonierten Liganden weist zwei Absorptionsmaxima bei 293 nm und 375 nm auf, die protonierte Ligandspezies hingegen besitzt ein Absorptionsmaximum bei 312 nm. Die quantitative Interpretation der in Gegenwart unterschiedlicher Säurekonzentrationen erhaltenen Spektren mithilfe der Spektren der reinen Spezies war jedoch nicht möglich, sodass eine weitere Methode zur Bestimmung der Basizität herangezogen wurde. Diese wurde in der Literatur bereits erfolgreich zur Bestimmung der Basizitäten heterocyclischer Basen angewandt [Lün87, Lün90] und beruht auf der Deprotonierung eines Indikatormoleküls in Gegenwart steigender Basenkonzentrationen. Als Indikator dient Thymolblau, eine zweiprotonige Säure, deren  $pK_S$ -Wert der ersten Protolysestufe in absolutem Ethanol 4.57 beträgt [Lün90]. Thymolblau ( $H_2TB$ ) weist eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 549 nm auf, während weder die deprotonierte Indikatorspezies ( $HTB^-$ ), noch  $n$ -Pr-BTP bei dieser Wellenlänge absorbieren. Somit kann diese Absorptionsbande zur Bestimmung der  $H_2TB$ -Konzentration genutzt werden, wobei eine Umsetzung nach Gl. 5.1 zu Grunde gelegt wird.



Zur Bestimmung der Basizität wurde eine 0.1 mM Lösung von Thymolblau in absolutem Ethanol vorgelegt und sukzessive mit einer 1 mM Lösung von  $n$ -Pr-BTP in absolutem Ethanol versetzt. Die Absorptionsspektren von Thymolblau in Gegenwart steigender Ligandenkonzentrationen sind in Abb. 5.2 gezeigt. Aus der Absorptionsintensität bei 549 nm wurde für jede untersuchte BTP-Konzentration die Konzentration von Thymolblau ( $H_2TB$ ) und der deprotonierten Thymolblauspezies ( $HTB^-$ ) bestimmt und nach Gl. 5.2  $[n\text{-Pr-BTP+H}]^+$  berechnet.

$$[HTB^-] = [n\text{-Pr-BTP+H}]^+ \quad (\text{Gl. 5.2})$$

Der  $pK_S$ -Wert des BTP-Liganden wird durch Gl. 5.3 erhalten.

$$K_S = \frac{[n\text{-Pr-BTP+H}]^+ \cdot K_S(H_2TB)}{[n\text{-Pr-BTP}]} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Die  $pK_S$ -Werte verschiedener Liganden sind in Tab. 5.1 zusammengestellt.

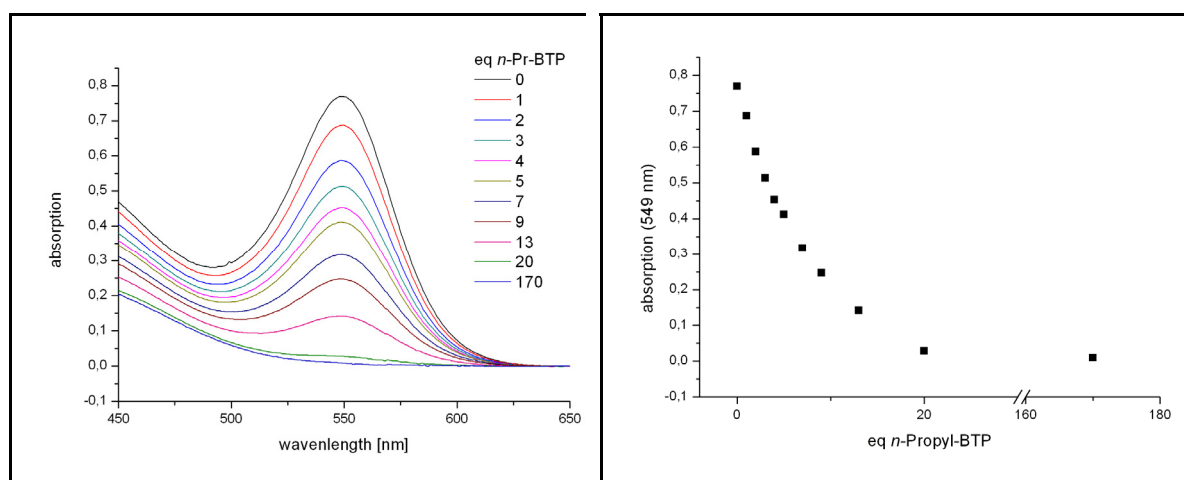


Abb. 5.2 : Absorptionsspektren von Thymolblau in Gegenwart steigender *n*-Pr-BTP-Konzentrationen in absolutem Ethanol;  $[n\text{-PrBTP}]_{\text{ini}} = 0.1 \text{ mmol/L}$  (links). Auftragung der Absorptionsintensitäten bei 549 nm gegen die *n*-Pr-BTP-Konzentration (rechts).

Tab. 5.1:  $pK_S$ -Werte verschiedener partitioning-relevanter Liganden in Ethanol. Die Strukturformeln der Liganden sind in Abb. 5.3 gezeigt. Angegeben sind die  $pK_S$ -Werte der konjugierten Säuren. Bu = Butyl, Np = Neopentyl, Oct = Octyl.

R	R'	BTP	BTBP	BPP
<i>n</i> -Pr	H	3.31	3.06	
<i>n</i> -Pr	Cl	2.06*		
<i>n</i> -Pr	OMe	3.44		
<i>n</i> -Bu	H			3.09
Np	H			3.17
Np	<i>t</i> -Bu			3.61
<i>n</i> -Oct	H			3.09
CyMe	H		3.30	
Pyridin:		4.15; Lit.: 4.20 [Lün90]		

\*) Der  $pK_S$ -Wert von Cl-BTP ist zu niedrig und konnte mit Thymolblau nicht korrekt bestimmt werden.

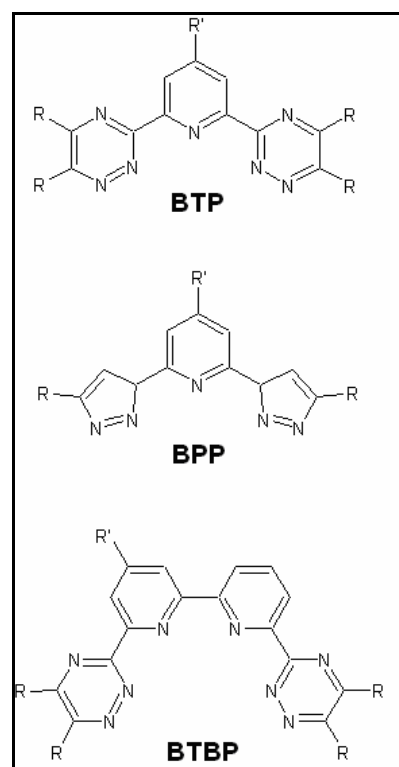


Abb. 5.3: Strukturformeln der verwendeten Liganden.

In Kap. 4.1 wurde die Synthese substituierter BTP-Liganden beschrieben mit dem Ziel die elektronische Struktur des BTP-Gerüsts und damit deren Basizität gezielt zu verändern. Der Effekt der eingeführten Substituenten ist anhand der  $pK_S$ -Werte der Liganden ersichtlich. Die Methoxygruppe als  $\pi$ -Donor-Substituent bewirkt eine Erhöhung der Ligandenbasizität, was anhand des höheren  $pK_S$ -Wertes der konjugierten Säure des OMe-BTP von 3.44 im Vergleich zum unsubstituierten BTP

(3.31) deutlich wird. Die Chlorfunktionalisierung bewirkt hingegen eine Verminderung der Elektronendichte des Liganden. Die Bestimmung des  $pK_S$ -Werts ist anhand der vorliegenden Methode nicht möglich, da dieser sich um mehr als zwei Größenordnungen von dem des Thymolblaus unterscheidet. Der Wert liegt jedoch deutlich unterhalb dessen des unsubstituierten BTPs. Zur Untersuchung des Einfluss der Alkylierung der Triazinringe auf die Basizität werden die  $pK_S$ -Werte von *n*-Bu-BPP, *n*-Oct-BPP und Np-BPP bestimmt. Im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode besitzen diese Liganden vergleichbare Basizitäten, was darauf hindeutet, dass die Triazinringe an der ersten Protonierung nicht beteiligt sind. Ein deutlicher Anstieg des  $pK_S$ -Werts ist jedoch für das zweite neopentylsubstituierte BPP, das eine zusätzliche *t*-Butylgruppe am Pyridinring trägt, ersichtlich. Seine Basizität liegt um eine halbe logarithmische Einheit höher als die des unsubstituierten Np-BPPs. Dies zeigt, dass das Stickstoffatom des Pyridins die Position mit der höchsten Basizität darstellt und somit die Basizität des Liganden durch die Elektronendichte im Pyridinring bestimmt wird. Ferner konnte gezeigt werden, dass durch Einführung von Substituenten am Pyridinring die Basizität des Liganden gezielt verändert werden kann.

### 6. Probenpräparation und Messprozeduren

#### 6.1 Präparation der Proben zur TRLFS

##### 6.1.1 Präparation der Cm(III)- und Eu(III)-Proben in 1-Octanol

Die Präparation der Cm(III)-Proben in 1-Octanol erfolgte durch Eindampfen von 24.9  $\mu\text{L}$  einer  $7.29 \cdot 10^{-6}$  M Stammlösung von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  bzw. 30  $\mu\text{L}$  einer  $6.05 \cdot 10^{-6}$  M Stammlösung von  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  in 10 mM  $\text{HClO}_4$  zur Trockene bei 90 °C. Der Feststoff wurde mit 1 mL 1-Octanol aufgenommen, woraus eine  $1.82 \cdot 10^{-7}$  M Lösung des Cm(III)-Salzes in 1-Octanol resultiert. Die Untersuchung der Komplexierung des gelösten Curiums erfolgte mittels TRLFS in Gegenwart sukzessiv steigender Ligandenkonzentration. Zur Einstellung der Ligandenkonzentration wurden die Proben mit entsprechenden Volumina einer  $10^{-5}$  M bzw.  $10^{-4}$  M Lösungen des Liganden in 1-Octanol versetzt.

Die Präparation der Eu(III)-Proben in 1-Octanol erfolgte durch Eindampfen von 20  $\mu\text{L}$  einer  $1.07 \cdot 10^{-3}$  M Stammlösung von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  oder  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  in 10 mM  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{HClO}_4$  zur Trockene bei 90 °C. Durch anschließende Aufnahme mit 1 mL 1-Octanol wird eine  $2.14 \cdot 10^{-5}$  M Lösung des Eu(III)-Salzes in 1-Octanol erhalten. Die Untersuchung der Komplexierung von Eu(III) erfolgte in Gegenwart sukzessiv steigender Ligandenkonzentrationen, wobei zur Einstellung der Ligandenkonzentration die Probe mit entsprechenden Volumina einer 1 mM Lösung des Liganden in 1-Octanol versetzt wurde.

##### 6.1.2 Präparation der Cm(III)- und Eu(III)-Proben in Wasser-Alkohol-Gemischen

24.9  $\mu\text{L}$  einer  $7.29 \cdot 10^{-6}$  M Stammlösung von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  wurden mit 975  $\mu\text{L}$  einer Mischung aus gleichen Volumina von Wasser und Alkohol versetzt. Hieraus resultiert eine  $1.82 \cdot 10^{-7}$  M Lösung  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in einem Wasser-Alkohol-Gemisch im Verhältnis 1:0.95, welches im Weiteren als 1:1-Gemisch bezeichnet wird. Die Untersuchung der Komplexierung von Cm(III) erfolgte durch sukzessive Zugabe einer Ligandlösung in Wasser:Alkohol 1:1. Zur Einstellung der Ligandenkonzentration wurde die Cm(III)-Lösung mit entsprechenden Volumina einer  $10^{-4}$  M bzw.  $10^{-5}$  M Stammlösung des Liganden versetzt.

Die Präparation der  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Proben in 1-Octanol erfolgte durch Verdünnen von 20  $\mu\text{L}$  einer  $1.07 \cdot 10^{-3}$  M Stammlösung von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in 10 mM  $\text{HNO}_3$  mit 980  $\mu\text{L}$  einer Mischung aus gleichen Volumina von Wasser und Alkohol. Hieraus resultiert eine  $1.07 \cdot 10^{-3}$  M Lösung von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in einem Wasser-Alkohol-Gemisch im Verhältnis 1:0.96, welches im Weiteren als 1:1-Gemisch bezeichnet wird. Die Untersuchung der Komplexierung von  $\text{Eu}(\text{III})$  erfolgte durch sukzessive Zugabe einer Ligandlösung in Wasser:Alkohol 1:1. Zur Einstellung der Ligandenkonzentration wurde die  $\text{Eu}(\text{III})$ -Lösung mit entsprechenden Volumina einer  $10^{-4}$  M bzw.  $10^{-3}$  M Stammlösung des Liganden versetzt.

### 6.2 Probenpräparation und Durchführung von Extraktionsuntersuchungen

Die Untersuchungen zur Extraktion erfolgten exemplarisch anhand der flüssig-flüssig-extraktiven Trennung von  $\text{Am}(\text{III})$  und  $\text{Eu}(\text{III})$ . Hierzu wurden 500  $\mu\text{L}$  einer sauren Lösung von je etwa 1000 Bq  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  mit 500  $\mu\text{L}$  einer organischen Phase des Liganden in 1-Octanol oder einer Mischung aus 1-Octanol und Kerosin in Kontakt gebracht und mechanisch durchmengt. Die Dauer zur Einstellung des Phasengleichgewichts wurde jeweils in Voruntersuchungen bestimmt. Nach Einstellung des Phasengleichgewichtes wurden die Lösung für 2 min bei 30000 U/min zentrifugiert und anschließend je 300  $\mu\text{L}$  der einzelnen Phasen separat abgenommen. Die Konzentrationen der Nuklide in beiden Phasen wurden  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmt.

Das Verteilungsverhältnis beschreibt die Verteilung einer Metallionensorte zwischen den beiden Phasen und ist somit definiert als:

$$D_M = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq}}} = \frac{\text{cps}_{\text{org}}}{V_{\text{org}}} \cdot \frac{V_{\text{aq}}}{\text{cps}_{\text{aq}}} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Der Trennfaktor SF ergibt sich als Quotient der für identische Versuchsbedingungen bestimmten Verteilungsverhältnisse der einzelnen Metallionen:

$$\text{SF}_{M1,M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (\text{Gl. 6.2})$$



## **7 Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies von Cm(III) und Eu(III) in verschiedenen Lösungsmitteln**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden laserfluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von Cm(III) und Eu(III) mit BTP- und BTBP-Liganden in 1-Octanol sowie 1:1-Gemische von Wasser und Methanol bzw. Wasser und Isopropanol durchgeführt. Die Wahl der Lösungsmittel erfolgte anhand anwendungsorientierter Kriterien. 1-Octanol wird im Hinblick auf einen technischen Prozess in Extraktionsuntersuchungen rein oder in Mischung mit Kerosin eingesetzt und dient der Untersuchung der Komplexbildung in der organischen Phase. Wasser-Alkohol-Gemische wurden zur Untersuchung der Komplexbildung in wässriger Phase herangezogen. Die Löslichkeit der organischen Liganden in reinem Wasser ist sehr gering, weshalb 50 Vol.-% Alkohol zur Erhöhung der Löslichkeit zugesetzt wurden. Die Interpretation der Fluoreszenzspektren der Metallionen in Gegenwart organischer Liganden erfordert zunächst die Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies von Cm(III) und Eu(III) in den betreffenden Solventien.

### **7.1 Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies in 1-Octanol**

#### **7.1.1 Charakterisierung der solvatisierten Cm(III)-Spezies**

Das Fluoreszenzspektrum von solvatisiertem Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 1-Octanol ist in Abb. 7.1 gezeigt und den Fluoreszenzspektren des solvatisierten Cm(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in 1-Octanol sowie des Cm(III)-Aquoions gegenübergestellt. Das Fluoreszenzspektrum des Cm(III)-Aquoions weist ein Emissionsmaximum bei 593.7 nm auf und zeigt eine schwache Schulter an der blauen Flanke. Das Spektrum des in 1-Octanol gelösten Curiumperchlorats ist demgegenüber um 4.5 nm bathochrom verschoben, was auf die Koordination von 1-Octanol anstelle von Wassermolekülen zurückzuführen ist. Nitrationen sind auf Grund der geringeren Stabilisierung in 1-Octanol deutlich stärkere Liganden als in wässrigen Lösungen. Dies wird anhand des Emissionsspektrums von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 1-Octanol deutlich, welches ein Fluoreszenzmaximum von 603.4 nm aufweist und gegenüber dem Spektrum von Cm(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in 1-Octanol um 5.2 nm bathochrom verschoben ist. Die stärkere Verschiebung deutet auf eine größere Ligandenfeldaufspaltung in Folge der Koordination mit Nitrationen hin [Bei91, Ske09].

## 7 Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies von Cm(III) und Eu(III) in verschiedenen Lösungsmitteln

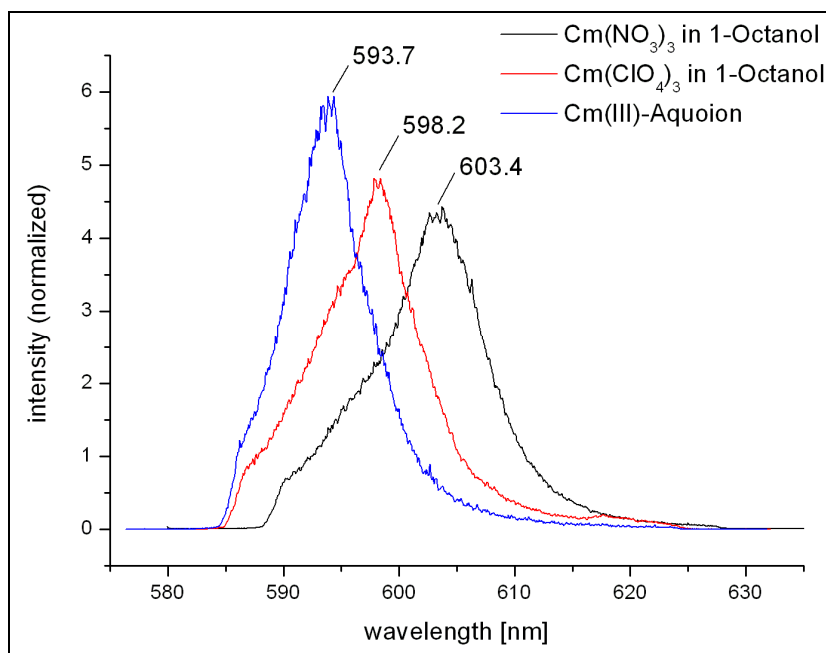


Abb. 7.1: Fluoreszenzspektren von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol und des Cm(III)-Aquoions.

Die zeitabhängige Abnahme der Fluoreszenzintensitäten der solvatisierten Cm(III)-Spezies von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol sind in Abb. 7.2 aufgetragen und mit der des Cm(III)-Aquoions verglichen.

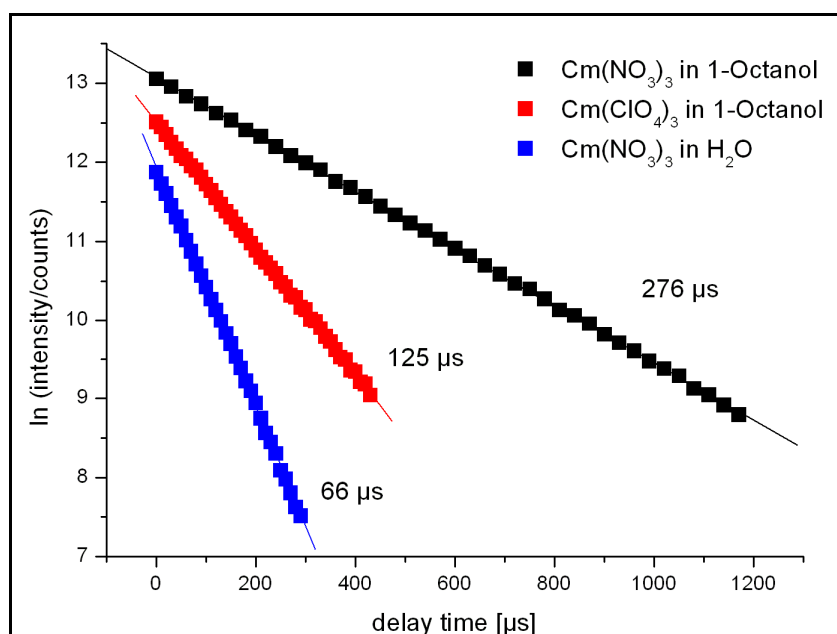


Abb. 7.2: Fluoreszenzintensitäten von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol sowie des Cm(III)-Aquoions in Abhängigkeit der Delayzeit.

Die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  der solvatisierten Metallionenspezies von  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol beträgt  $125 \mu\text{s}$  und ist deutlich länger als die des Aquoions. Dies auf die Koordination von 1-Octanol anstelle von Wasser zurückzuführen, da koordinierte Alkohole ein geringeres Quenchverhalten als Aquoliganden aufweisen [Kim01]. Solvatisiertes  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in 1-Octanol hingegen weist eine Fluoreszenzlebensdauer von  $276 \mu\text{s}$  auf. In Übereinstimmung mit der starken bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums dieser Komplexspezies (siehe Abb. 7.1) und der deutlich längeren Fluoreszenzlebensdauer bestätigt dies die innersphärische Koordination von Nitrationen.

### 7.1.2 Charakterisierung der solvatisierten Eu(III)-Spezies

Das Fluoreszenzspektrum von solvatisiertem  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in 1-Octanol ist in Abb. 7.3 gezeigt und den Fluoreszenzspektren von gelöstem  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol sowie des Eu(III)-Aquoions gegenübergestellt. Das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzbanden  ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$  des Aquoions beträgt 3.74. Die geringe Intensität der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Bande deutet auf einen hochsymmetrischen Komplex hin. Das  ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ -Verhältnis der Fluoreszenzbanden der solvatisierten  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ -Spezies in 1-Octanol beträgt hingegen 1.12, was auf eine Erniedrigung der Symmetrie gegenüber dem Eu(III)-Aquoion hindeutet und auf die Koordination von 1-Octanol anstelle von Wassermolekülen zurückzuführen ist. Das Verhältnis der beiden Emissionsbanden des Spektrums der solvatisierten  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Spezies in 1-Octanol weist einen noch geringeren Wert von 0.29 auf, was auf eine drastische Erniedrigung der Symmetrie hindeutet, welche durch die innersphärische Koordination von Nitrationen hervorgerufen wird. Mit sinkendem  ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ -Verhältnis geht des Weiteren eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums des  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs von  $593.4 \text{ nm}$  (Aquoion) über  $593.5 \text{ nm}$  (Perchloratsalz) zu  $594.2 \text{ nm}$  (Nitratsalz) sowie die bathochrome Verschiebung der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Bande von  $617.5 \text{ nm}$  (Aquoion und Perchloratsalz) zu  $618.0 \text{ nm}$  (Nitratsalz) einher.

## 7 Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies von Cm(III) und Eu(III) in verschiedenen Lösungsmitteln

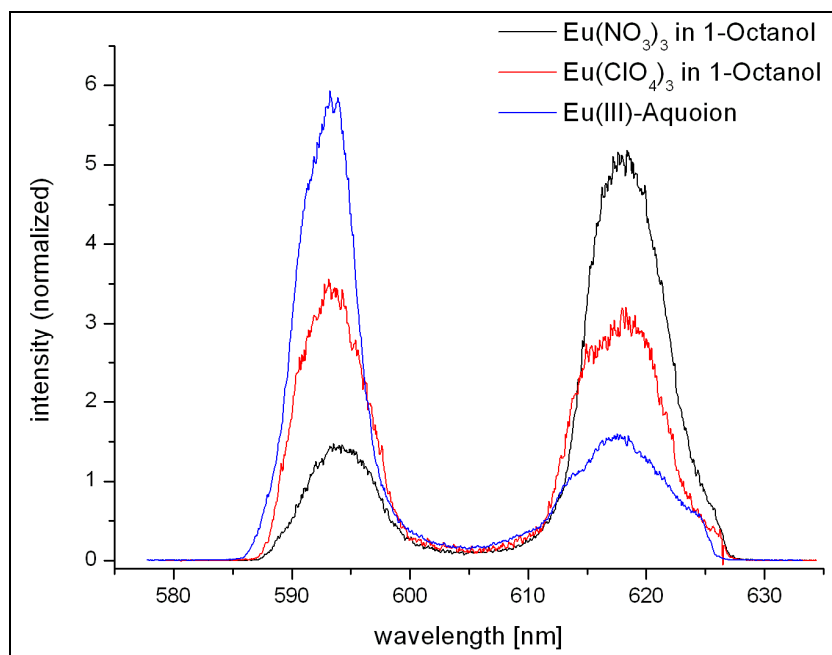


Abb. 7.3: Fluoreszenzspektren von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol und des  $\text{Eu}(\text{III})$ -Aquoions.

Die Fluoreszenzintensitäten der solvatisierten  $\text{Eu}(\text{III})$ -Spezies von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol in Abhängigkeit der Delayzeit sind in Abb. 7.4 aufgetragen und dem  $\text{Eu}(\text{III})$ -Aquoion gegenübergestellt.

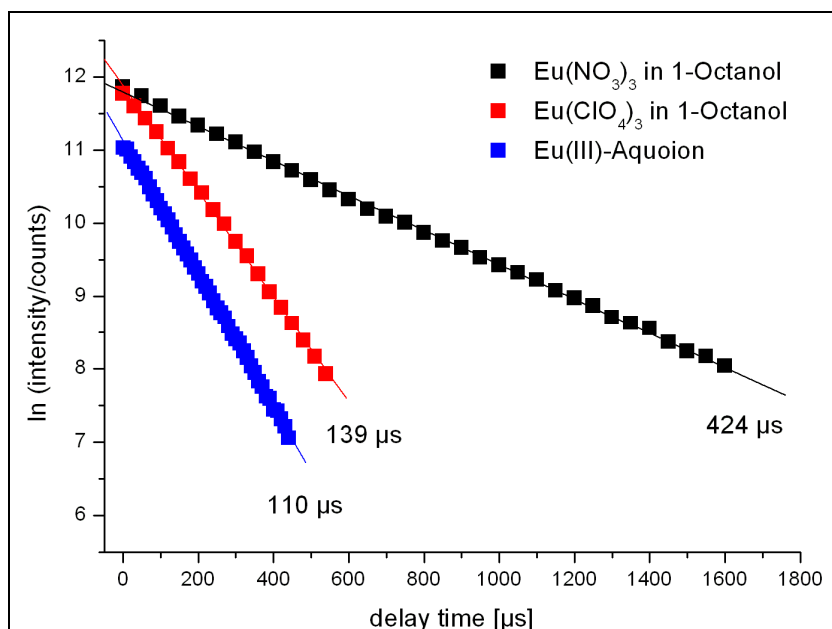


Abb. 7.4: Gegenüberstellung der Fluoreszenzintensitäten von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol sowie des  $\text{Eu}(\text{III})$ -Aquoions in Abhängigkeit der Delayzeit.

Die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  der solvatisierten Metallionenspezies aus  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol beträgt  $139 \mu\text{s}$  und ist deutlich länger als die des  $\text{Eu}(\text{III})$ -Aquoions ( $110 \mu\text{s}$ ), was auf die Koordination von 1-Octanol anstelle von Wasser zurückzuführen ist, welches ein geringeres Quencheigenschaften aufweist. Solvatisiertes  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in 1-Octanol hingegen weist eine Fluoreszenzlebensdauer von  $424 \mu\text{s}$  auf. Anhand des geringen  ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ -Verhältnisses dieser Komplexspezies (siehe Abb. 7.3) wurde bereits auf die Koordination von Nitrationen geschlossen, welche auch durch die längere Fluoreszenzlebensdauer dieser Komplexspezies bestätigt wird.

## 7.2 Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies in

### Wasser:Methanol 1:1

#### 7.2.1 Charakterisierung der solvatisierten Cm(III)-Spezies

Die Emissionsspektren der solvatisierten Cm(III)-Spezies sind in Abb. 7.5 gezeigt. Das Fluoreszenzspektrum von Cm(III) in Wasser:Methanol 1:1 weist eine geringe bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums auf  $594.3 \text{ nm}$  verglichen mit  $593.7 \text{ nm}$  [Kle91, Kim96] für das Aquoion auf, einhergehend mit dem Auftreten einer Schulter an der roten Flanke. Die Verschiebung der Fluoreszenzbande im Vergleich zur Aquospezies deutet auf den teilweisen Austausch von Wasser gegen Methanol hin.

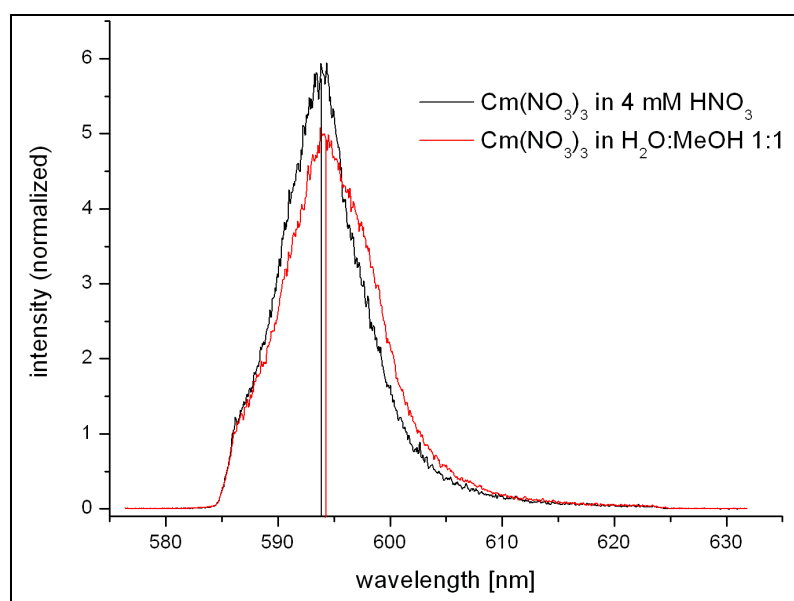


Abb. 7.5: Gegenüberstellung der flächennormierten Fluoreszenzspektren von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in  $4 \text{ mM HNO}_3$  ( $\text{pH} = 2.40$ ) und in Wasser:Methanol 1:1.  $[\text{Cm}(\text{III})] = 3.64 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  bzw.  $1.82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{NO}_3^-] = 2.48 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ .

Qualitativ liegt die Fluoreszenzbande zwischen der des Aquoions und der der solvatisierten Cm(III)-Spezies in 1-Octanol, welche vollständig von 1-Octanol solvatisiert ist. Da die Untersuchung im Sauren durchgeführt wurde ist die Bildung von Oxiden oder Hydroxiden von Cm(III) ausgeschlossen und somit die Verschiebung des Emissionsmaximums der solvatisierten Metallionenspezies gegenüber dem Aquokomplex auf die Koordination mit Methanolliganden zurückzuführen. Die Komplexierung von Nitrationen mit Eu(III) in verschiedenen Wasser-Methanol-Gemischen ist in der Literatur beschrieben [Sil87], woraus die Konzentration nitrathaltiger Spezies unter gegebenen Bedingungen berechnet werden kann. Anhand der vorliegenden Stabilitätskonstanten zeigt sich, dass bei einer Nitratkonzentration von  $2.48 \cdot 10^{-4}$  mol/L keine nitrathaltigen Komplexspezies vorliegen.

Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission der solvatisierten Cm(III)-Spezies ist in Abb. 7.6 im Vergleich mit der des Aquoions gezeigt. Die Fluoreszenzlebensdauer der solvatisierten Cm(III)-Spezies (71  $\mu$ s) ist gegenüber der der Aquospezies (66  $\mu$ s) deutlich erhöht. Alkoholmoleküle in der inneren Koordinationssphäre weisen im Allgemeinen ein geringeres Quenchverhalten als Wassermoleküle auf, weshalb der Austausch von Wasser durch Alkoholliganden mit einer Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer einhergeht. Die innersphärische Koordination von Methanol ist somit bestätigt.

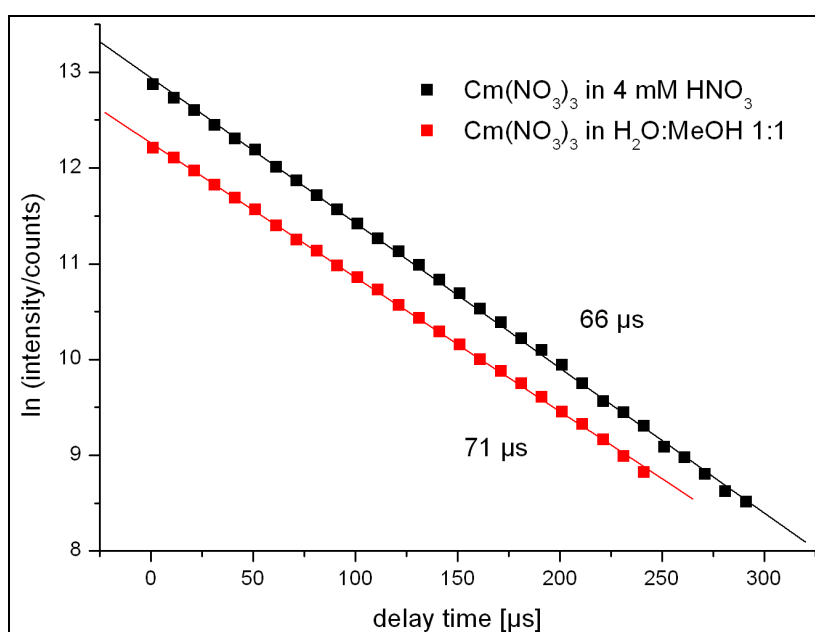


Abb. 7.6: Gegenüberstellung der Fluoreszenzintensitäten von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 4 mM HNO<sub>3</sub> (pH = 2.40) und Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Wasser:Methanol 1:1 in Abhängigkeit von der Delayzeit.

### 7.2.2 Charakterisierung der solvatisierten Eu(III)-Spezies

Das Fluoreszenzspektrum von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser:Methanol 1:1 ist in Abb. 7.7 gezeigt und mit dem des Aquoions verglichen. Es weist im Vergleich zu dem des Eu(III)-Aquoions geringe Unterschiede bezüglich der Emissionsmaxima sowie der Bandenformen auf, was ebenfalls auf die innersphärische Koordination von Methanol hindeutet. Dies ist konsistent mit Untersuchungen zur Solvatisierung von Eu(III) in verschiedenen Wasser-Methanol-Gemischen, wonach bei einem 1:1-Verhältnis der Lösungsmittel im Mittel 1.4 Methanolmoleküle in der inneren Sphäre koordiniert sind [Tan88]. Die hiermit einhergehende Erniedrigung der Komplexsymmetrie ist anhand des geringeren  ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ -Verhältnisses (2.88 verglichen mit 3.74) ersichtlich.

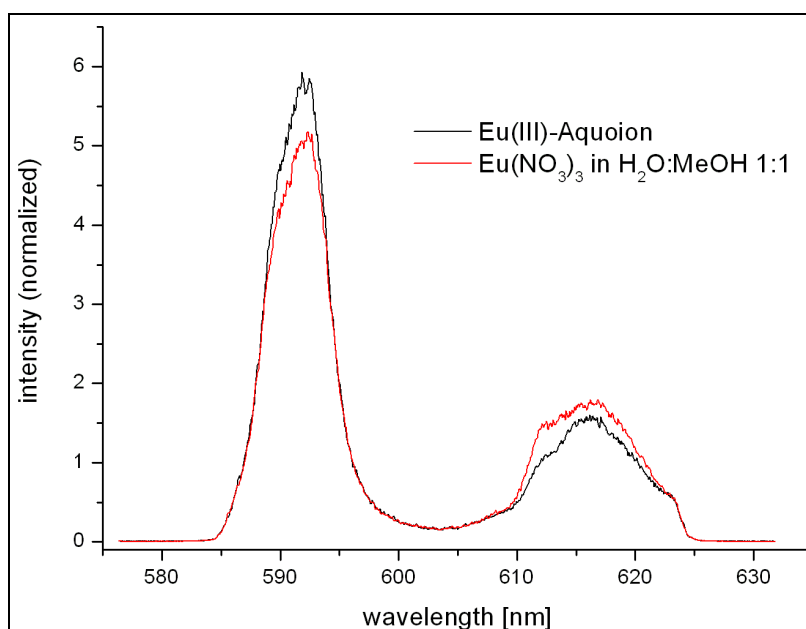


Abb. 7.7: Gegenüberstellung der flächennormierten Fluoreszenzspektren des Eu(III)-Aquoions und der solvatisierten Eu(III)-Spezies in Wasser:Methanol 1:1.  $[\text{Eu}(\text{III})] = 4.28 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  bzw.  $2.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

Nach Literaturangaben beträgt die Fluoreszenzlebensdauer der solvatisierten Eu(III)-Spezies im verwendeten Lösungsmittelgemisch  $121 \mu\text{s}$  [Tan88], die im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch ermittelte Fluoreszenzlebensdauer beträgt  $118 \mu\text{s}$  und ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Sie ist signifikant länger als die Fluoreszenzlebensdauer des Aquoions ( $110 \mu\text{s}$ ), was die Anwesenheit von Methanol in der ersten Koordinationssphäre bestätigt (siehe Abb. 7.8).

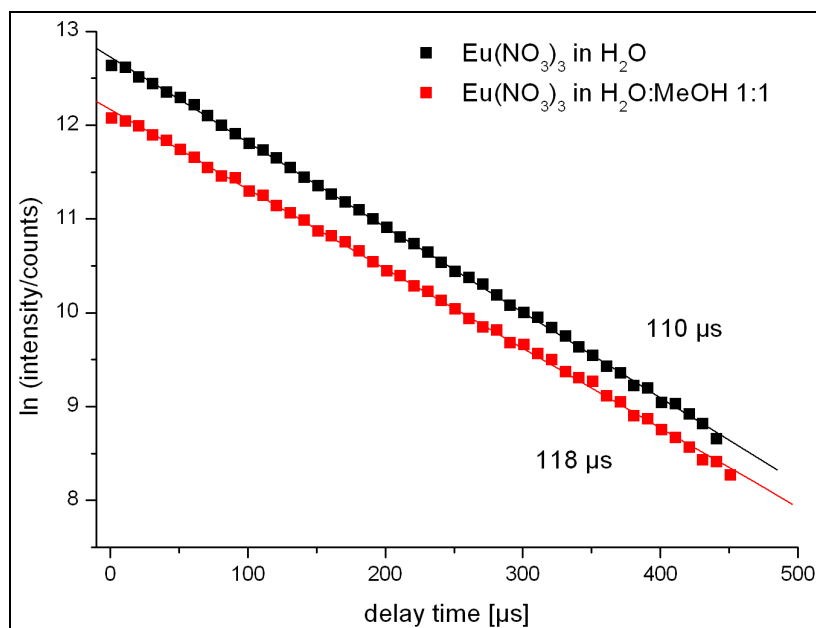


Abb. 7.8: Gegenüberstellung der Fluoreszenzintensitäten von Eu(III)-Aquoions und der solvatisierten Eu(III)-Spezies in Wasser:Methanol 1:1 in Abhängigkeit der Delayzeit.

### 7.3 Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies in

#### Wasser:2-Propanol 1:1

##### 7.3.1 Charakterisierung der solvatisierten Cm(III)-Spezies

Auf Grund der geringen Löslichkeit der BTBP-Liganden in Wasser:Methanol 1:1 wurde die Komplexbildung mit BTBP-Liganden in Wasser:Isopropanol 1:1 untersucht. Die Emissionsspektren der solvatisierten Cm(III)-Spezies in diesem Lösungsmittelgemisch sind in Abb. 7.9 gezeigt und dem der solvatisierten Metallionenspezies in Wasser:Methanol 1:1 und des Cm(III)-Aquo-Komplexes gegenübergestellt. Das Fluoreszenzspektrum von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Wasser:Isopropanol 1:1 weist ein Emissionsmaximum bei 594.3 nm auf, welches gegenüber dem Aquoion eine bathochrome Verschiebung von 0.6 nm besitzt. Das Fluoreszenzmaximum sowie die blaue Flanke der Emissionsbande sind identisch mit dem Emissionsspektrum von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Wasser:Methanol 1:1. Geringe Unterschiede treten jedoch in der Ausprägung der Schulter an der roten Flanke auf.



## 7 Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies von Cm(III) und Eu(III) in verschiedenen Lösungsmitteln

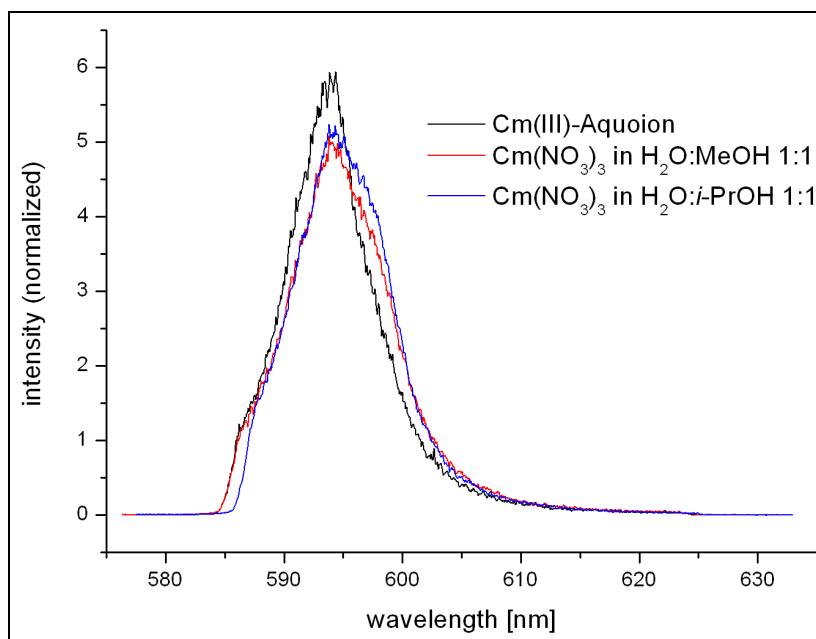


Abb. 7.9: Emissionsspektrum der solvatisierten Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Spezies in Wasser:Isopropanol 1:1 im Vergleich zu Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Wasser:Methanol 1:1 und dem Cm(III)-Aquoion. [Cm]<sup>3+</sup> = 1.82·10<sup>-7</sup> mol/L.

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität der solvatisierten Cm(III)-Spezies in Wasser:Isopropanol 1:1 in Abhängigkeit von der Delayzeit ist in Abb. 7.10 gezeigt und mit der solvatisierten Cm(III)-Spezies in Wasser:Methanol 1:1 sowie dem Cm(III)-Aquokomplex verglichen. In Wasser:Isopropanol beträgt die Fluoreszenzlebensdauer 68 µs und ist nicht signifikant länger als die des Aquoions. Dies deutet auf einen höheren Anteil von Wasser in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) als in Wasser:Methanol 1:1 hin.

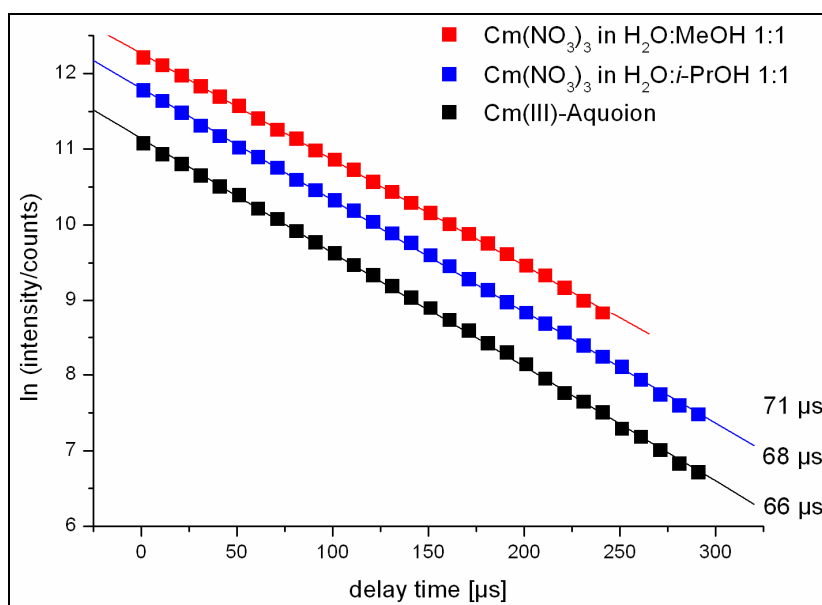


Abb. 7.10: Gegenüberstellung der Fluoreszenzintensitäten von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Wasser, in Wasser:Methanol 1:1 und in Wasser:Isopropanol 1:1 in Abhängigkeit der Delayzeit.

### 7.3.2 Charakterisierung der solvatisierten Eu(III)-Spezies

Das Fluoreszenzspektrum der solvatisierten Eu(III)-Spezies in Wasser:Isopropanol 1:1 ist in Abb. 7.11 gezeigt und mit dem Spektrum von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser:Methanol 1:1 sowie des Eu(III)-Aquo Komplexes verglichen. Die Eu(III)-Emissionsspektren der Wasser-Alkohol-Gemische sind nicht identisch, sondern weisen geringe Unterschiede bezüglich ihrer Bandenformen sowie des  ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ -Verhältnisses auf. Anhand der Stabilitätskonstanten von Nitrat in verschiedenen Wasser-Methanol-Gemischen [Sil87] kann die Nitratkomplexierung im verwendeten Lösungsmittelgemisch berechnet werden. Unter den verwendeten Bedingungen kann treten demnach nitrathaltiger Komplexspezies nur in vernachlässigbaren Konzentrationen auf. Die Veränderung der Emissionsbande ist somit auf die innersphärische Koordination von Isopropanol zurückzuführen.

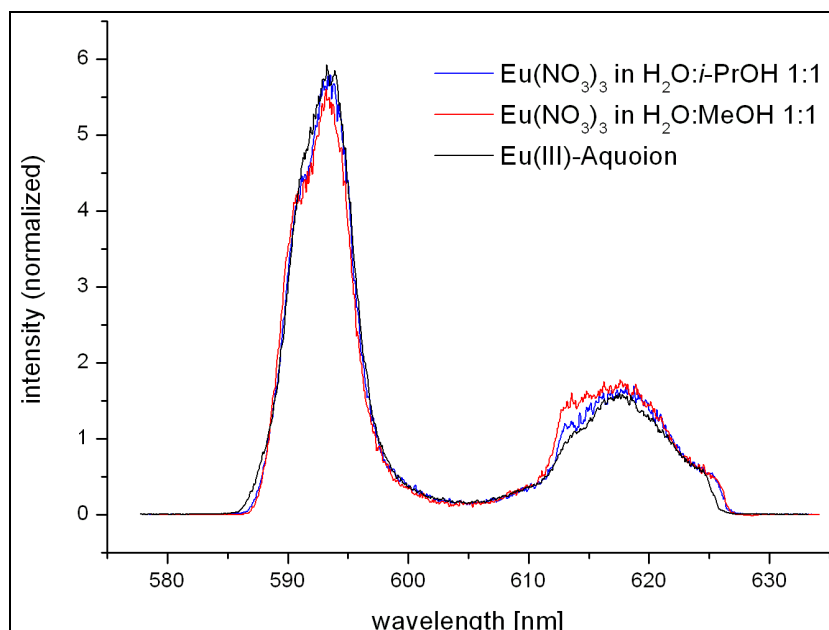


Abb. 7.11: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser:Isopropanol 1:1 (blau), Wasser:Methanol 1:1 (rot) und des Aquoions (schwarz).

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser:Isopropanol 1:1 in Abhängigkeit von der Delayzeit ist in Abb. 7.12 gezeigt und mit der der solvatisierten Eu(III)-Spezies in Wasser:Methanol 1:1 sowie des Eu(III)-Aquo Komplexes verglichen. Die solvatisierte Eu(III)-Spezies in Wasser:Isopropanol 1:1 weist eine geringere Fluoreszenzlebensdauer (112  $\mu\text{s}$ ) auf als in Wasser:Methanol 1:1 (118  $\mu\text{s}$ ). Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für Cm(III) und könnte auf einen geringeren Austausch von Wasser durch Isopropanol im Vergleich zu Methanol auf Grund des höheren sterischen Anspruchs von Isopropanol hindeuten.

## 7 Charakterisierung der solvatisierten Metallionenspezies von Cm(III) und Eu(III) in verschiedenen Lösungsmitteln

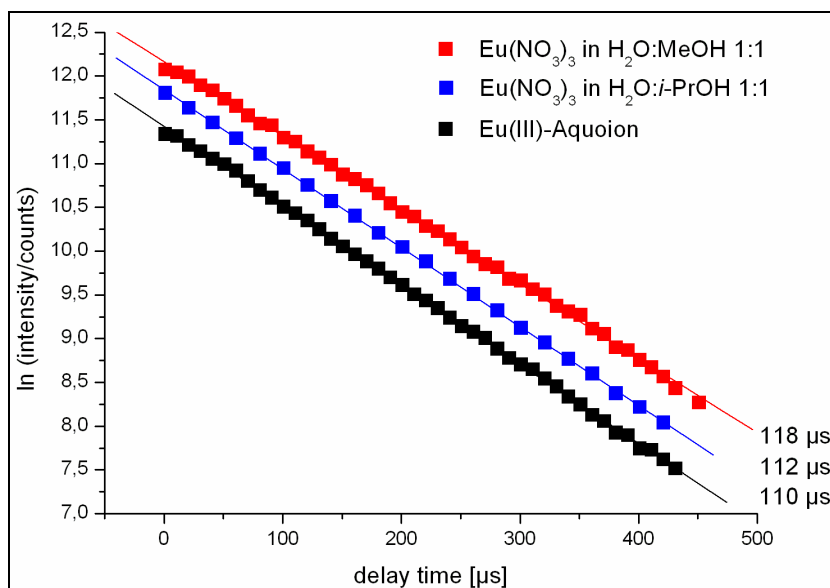


Abb. 7.12: Gegenüberstellung der Fluoreszenzintensitäten des Cm(III)-Aquoions (schwarz) und der solvatisierten Cm(III)-Spezies in Wasser:Methanol 1:1 (rot) und Wasser:Isopropanol 1:1 (blau) in Abhängigkeit der Delayzeit.

### 7.4 Tabellarische Zusammenfassung der spektroskopischen Daten

Tab. 7.1: Tabellarische Zusammenfassung der fluoreszenzspektroskopischen Daten der solvatisierten Cm(III)- und Eu(III)-Komplexspezies in verschiedenen Lösungsmitteln.

LM	Cm(III)			Eu(III)			
	Anion	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\tau$ [µs]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\tau$ [µs]	$F_1/F_2$
Wasser	$\text{ClO}_4^- / \text{NO}_3^-$	593.7	66	593.4	617.5	110	3.74
Methanol/Wasser 1:1	$\text{NO}_3^-$	594.3	71	593.4	617.4	118	2.88
Methanol/Isopropanol 1:1	$\text{NO}_3^-$	594.3	68	593.4	617.5	112	2.82
1-Octanol	$\text{NO}_3^-$	603.4	276	594.2	618.0	424	0.29
1-Octanol	$\text{ClO}_4^-$	598.2	125	593.5	617.5	139	1.12

## 8 Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit BTP-Liganden

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung von Komplexierungsreaktionen mit partitioning-relevanten Liganden im organischen Medium. Hieraus sollen wertvolle Informationen zu deren Komplexbildung mit Cm(III) und Eu(III) als Stellvertreter der trivalenten minoren Actiniden und Lanthaniden erhalten werden, welche die Ursache der selektiven Extraktion von minoren Actiniden auf molekularer Ebene erklären und somit eine Grundlage zur Entwicklung maßgeschneiderter Liganden für den SANEX-Prozess bilden sollen. Liganden des BTP-Typs (Abb. 1.2) waren die ersten Extraktionsmittel, welche die An(III)/Ln(III)-Separation mit hohen Trennfaktoren aus hochaciden wässrigen Lösungen ermöglichen [Kol99a, Kol99b] und stellen noch heute eine bedeutende Leitstruktur zur Synthese effizienter Ligandenklassen dar. Auf Grund ihrer einfachen Molekülstruktur eignen sich BTP-Liganden vorzüglich für grundlegende Untersuchungen bezüglich ihrer Komplexierung und erlauben die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf strukturell verwandte Ligandenklassen. Aus diesem Grund wurde die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) anhand von *n*-Pr-BTP (Abb. 8.1) zunächst mit Vertretern dieser Ligandenklasse untersucht.

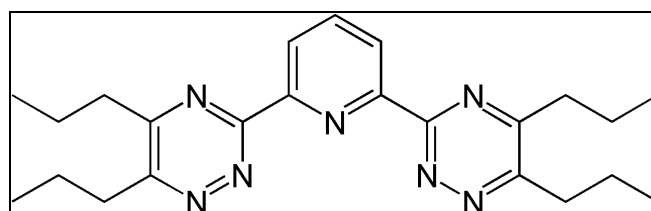


Abb. 8.1: Strukturformel von *n*-Pr-BTP.

Des Weiteren wurden substituierte BTP-Liganden synthetisiert (siehe Kap. 4.1) und bezüglich ihrer Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften verglichen. Die Komplexierung mit BTP-Liganden wurde sowohl in 1-Octanol als auch im wässrigen Medium (Wasser:Methanol 1:1) mittels TRLFS untersucht.

## 8.1 Untersuchungen zur Komplexierung mit *n*-Pr-BTP in 1-Octanol

### 8.1.1 Untersuchung der Komplexierung von Cm(III)

Die Untersuchung der Komplexierung des gelösten Curiums mit *n*-Pr-BTP erfolgte mittels TRLFS in Gegenwart sukzessiv steigender Ligandenkonzentration. Die resultierenden Fluoreszenzspektren sind in Abb. 8.2 gezeigt.

Nach Zugabe eines dreifachen Ligandenüberschusses bildet sich quantitativ zunächst eine Cm(III)-Komplexspezies, deren Fluoreszenzspektrum eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum bei 605.2 nm sowie eine heiße Bande bei 597.4 nm aufweist (siehe Abb. 8.2). Dieses ist somit gegenüber der solvatisierten Cm(III)-Spezies um 1.8 nm bathochrom verschoben und wurde bereits als Metallion:Ligand 1:1-Komplex identifiziert [Den05]. Bei Erhöhung der Ligandenkonzentration treten zunächst zwei weitere Emissionsbanden bei 608.9 nm und 617.1 nm auf, was auf die Bildung zweier neuer Komplexspezies schließen lässt. In Abb. 8.3 sind die Fluoreszenzspektren der im Rahmen dieser Untersuchung beobachteten Komplexspezies zusammengefasst.

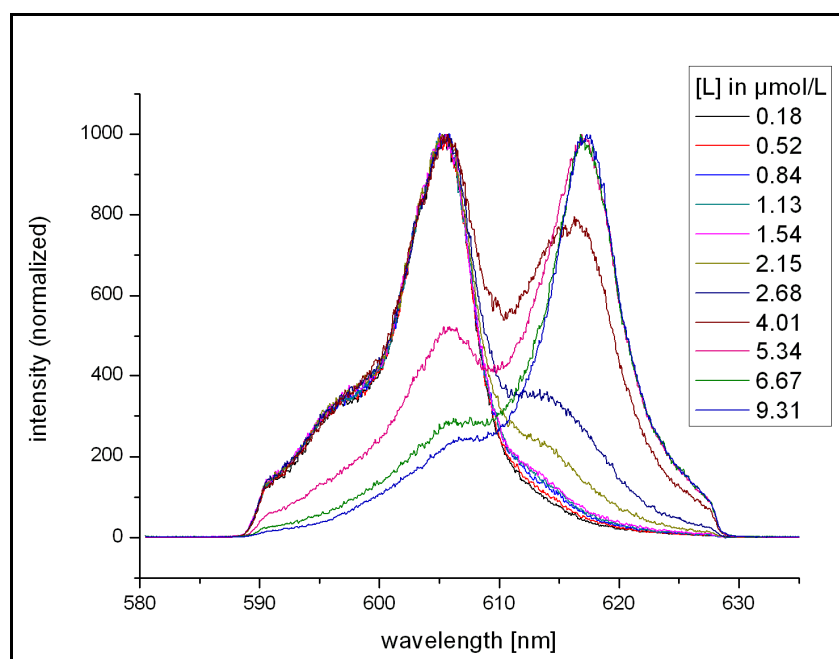


Abb. 8.2: Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

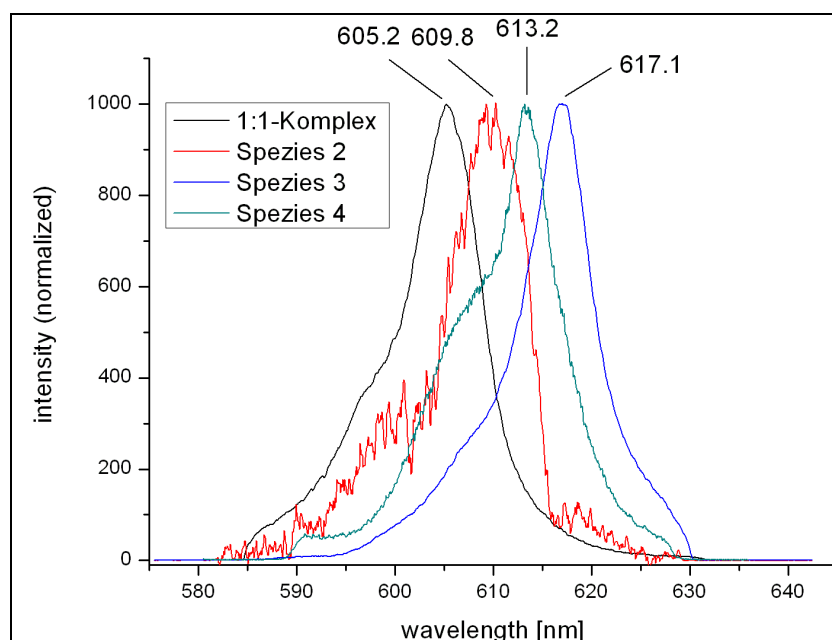


Abb. 8.3: Normierte Emissionsspektren der auftretenden Cm(III)-Komplexspezies mit *n*-Pr-BTP in 1-Octanol. Die Fluoreszenzspektren des 1:1-Komplexes sowie der Spezies 3 und 4 wurden als Spektren gemessen, das Spektrum von Spezies 2 wurde mittels einer iterativen Methoden aus einem Summenspektrum entwickelt.

Aus den erhaltenen Fluoreszenzspektren geht die gleichzeitige Bildung zweier Komplexspezies aus dem 1:1-Komplex hervor, deren Emissionsbanden sich bezüglich Form und Emissionsmaximum von der des 1:1-Komplexes unterscheiden. Die breite Emissionsbande der Spezies 2 (siehe Abb. 8.3) weist ein Maximum der Fluoreszenzintensität bei 609.8 nm auf. Mit zunehmender *n*-Pr-BTP-Konzentration steigt der Anteil von Spezies 2 zunächst an, sinkt jedoch ab einer Konzentration von  $[n\text{-Pr-BTP}] = 4.0 \mu\text{mol/L}$  wieder ab und ist oberhalb einer Ligandenkonzentration von  $9.31 \mu\text{mol/L}$  nicht mehr detektierbar. Im Verlauf der Titration betrug ihr maximaler Anteil 15.4 % der gesamten Cm(III)-Konzentration.

Das Fluoreszenzspektrum der gleichzeitig gebildeten Spezies 3 weist eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum bei 617.1 nm auf (siehe Abb. 8.3) und ist gegenüber der Emissionsbande des 1:1-Komplexes stark bathochrom verschoben. Dies deutet auf eine größere Ligandenfeldaufspaltung und somit auf eine stärker komplexierte Spezies hin. Die Emissionsbande weist mehrere Schultern an der blauen Flanke auf, die aus dem Auftreten von heißen Banden resultieren. Mit steigender Ligandenkonzentration erhöht sich der Anteil dieser Spezies kontinuierlich. Bei einer Konzentration von  $[n\text{-Pr-BTP}] = 9.31 \mu\text{mol/L}$  ist sie die einzige Cm(III)-Spezies in Lösung. Der Anteil des initialen 1:1-Komplexes hingegen sinkt kontinuierlich mit steigender Ligandenkonzentration und wurde oberhalb einer *n*-Pr-BTP-Konzentration von  $9.31 \mu\text{mol/L}$  nicht mehr detektiert. Die einzelnen Komplexspezies

wurden mittels Peakentfaltung der experimentell erhaltenen Emissionsspektren quantifiziert. Die daraus resultierende Speziesverteilung ist in Abb. 8.4 gezeigt.

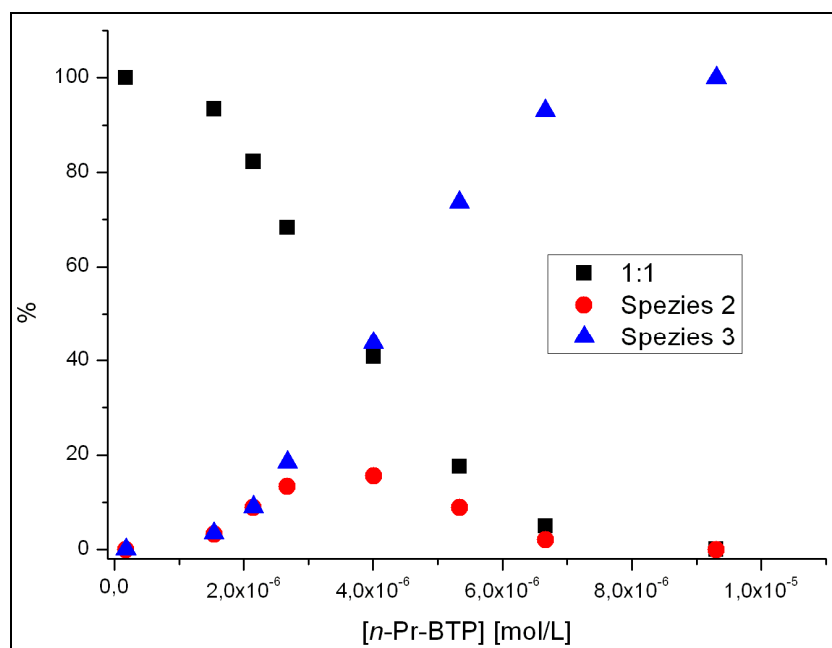


Abb. 8.4: Speziesverteilung von Cm(III) bei steigender *n*-Pr-BTP-Konzentration ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.

Bei Erhöhung der *n*-Pr-BTP-Konzentration über 9,31  $\mu\text{mol/L}$  hinaus tritt die Bildung einer weiteren Komplexspezies auf (Abb. 8.3, Spezies 4). Das Fluoreszenzspektrum weist eine schmale Emissionsbande mit einer breiten Schulter an der blauen Flanke auf. Ihr Emissionsmaximum liegt bei 613,2 nm, womit sie gegenüber Spezies 3 um 3,9 nm hypsochrom verschoben ist, was auf eine schwächere Komplexierung des Curiumions im Vergleich zu Spezies 3 hindeutet. Die Entwicklung der Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration ist in Abb. 8.5 gezeigt. Die erhaltenen Fluoreszenzspektren wurden mittels Peakentfaltung quantifiziert. Die hieraus hervorgehende Speziesverteilung ist in Abb. 8.6 dargestellt. Spezies 4 bildet sich erst ab einer Ligandenkonzentrationen von  $10^{-5}$  mol/L, was einem Ligand:Metallionen-Verhältnis von etwa 100 entspricht. Bei einer *n*-Pr-BTP-Konzentration von  $1,16 \cdot 10^{-4}$  mol/L liegen Spezies 3 und 4 zu gleichen Anteilen vor und ab einer *n*-Pr-BTP-Konzentration von  $3,89 \cdot 10^{-4}$  mol/L ist Spezies 4 die alleinige Spezies in Lösung.

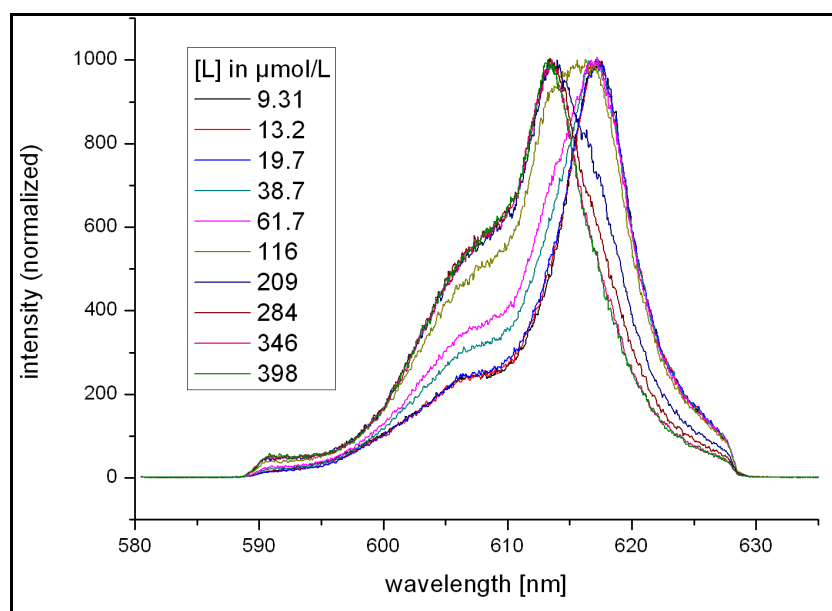


Abb. 8.5: Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.32 \cdot 10^{-7}$  mol/L und einer *n*-Pr-BTP-Konzentration von  $9.31 \cdot 10^{-6}$  mol/L.

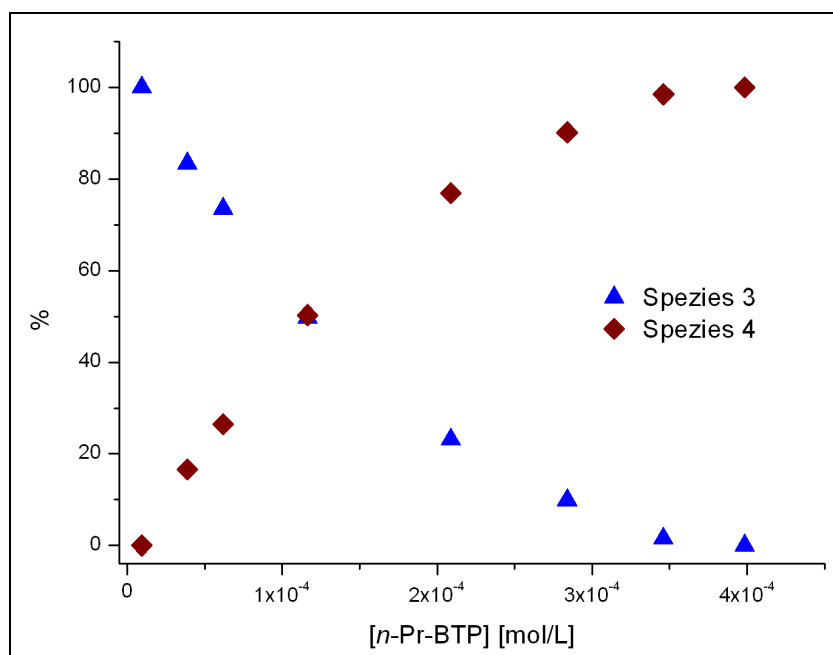


Abb. 8.6: Speziesverteilung von Cm(III) bei steigender *n*-Pr-BTP-Konzentration ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.

### 8.1.2 Identifizierung der Cm(III)-Komplexspezies

Die genaue Zusammensetzung des 1:1-Komplexes von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  mit *n*-Pr-BTP in Lösung ist bisher nicht bekannt. In röntgenkristallographischen Untersuchungen mit verschiedenen Ln(III) wurden Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{BTP})(\text{NO}_3)_3]$  gefunden, in welchen Nitrat als bidentater Ligand fungiert [Dre01]. Nitrationen



werden im organischen Medium nur schlecht stabilisiert, weshalb sie höhere Ligandenstärken als in wässrigen Lösungen aufweisen. Aus diesem Grund treten sie bereits in geringen Konzentrationen in Konkurrenz zu 1-Octanol um freie Koordinationsstellen am Cm(III)-Ion. Zur weiteren Charakterisierung des 1:1-Komplexes in 1-Octanol wurde dessen Fluoreszenzlebensdauer bestimmt. Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität des 1:1-Komplexes von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit *n*-Pr-BTP ist in Abb. 8.7 gezeigt. Diese folgt einem monoexponentiellen Zeitgesetz und erlaubt eine lineare Anpassung, aus welcher die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  des Komplexes auf 149  $\mu$ s bestimmt wurde. Im Falle des Cm(III) jedoch ist die Bestimmung der Anzahl quenchender Wasser- oder Alkoholliganden bei gleichzeitiger Komplexbildung mit den untersuchten BTP-Liganden nicht möglich, da auch Energietransferprozesse zwischen dem angeregten Cm(III)-Ion und dem organischen Liganden auftreten, die ein zusätzliches Quenchen der Fluoreszenzintensität verursachen. Eine detailliertere Untersuchung der Zusammensetzung des 1:1-Komplexes wurde deshalb mit Eu(III) durchgeführt und ist in Kap. 8.1.4 beschrieben.

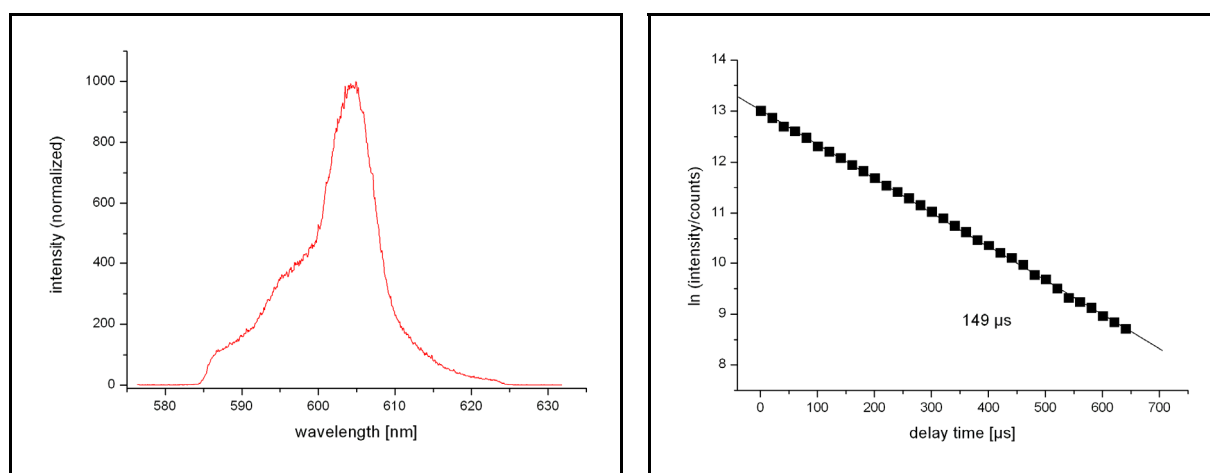
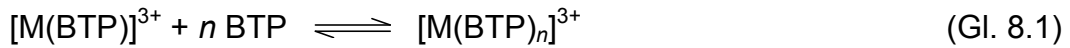


Abb. 8.7: Fluoreszenzspektrum des 1:1-Komplexes von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit *n*-Pr-BTP (links). Abnahme der Fluoreszenzintensität des Komplexes in Abhängigkeit der Delayzeit (rechts). [Cm(III)] =  $1.72 \cdot 10^{-7}$  mol/L, [*n*-Pr-BTP] =  $5.17 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

In Kap. 8.1.1 wurde in Abhängigkeit der *n*-Pr-BTP-Konzentration die Bildung von drei weiteren Cm(III)-Komplexspezies aus dem 1:1-Komplex beschrieben und quantifiziert (Spezies 2 bis 4). Zur Charakterisierung dieser Komplexspezies wurden die erhaltenen experimentellen Daten einer Steigungsanalyse unterzogen. Hierzu wurde folgende allgemeine Reaktionsgleichung zugrunde gelegt:



aus welcher nach Definition der Stabilitätskonstante  $K$  durch Umformung Gl. 8.2 erhalten wird:

$$\log \left( \frac{[M(BTP)_n]^{3+}}{[M(BTP)]^{3+}} \right) = \log K + n \log [BTP] \quad (\text{Gl. 8.2})$$

Gemäß Gl. 8.2 besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses  $\frac{[Cm(BTP)_n]^{3+}}{[Cm(BTP)]^{3+}}$  und dem Logarithmus der freien  $n$ -Pr-BTP-Konzentration mit der Steigung  $n$ . Eine entsprechende Auftragung der Konzentrationsverhältnisse von Spezies 3 und dem 1:1-Komplex ist in Abb. 8.8 gezeigt. Die erhaltene Steigung beträgt  $2.09 \pm 0.04$ . Es kann somit geschlossen werden, dass es sich bei vorliegender Komplexierungsreaktion um die Bildung eines 1:3-Komplexes (Spezies 3) aus dem anfänglichen 1:1-Komplex durch Komplexierung mit zwei weiteren  $n$ -Pr-BTP-Molekülen gemäß Gl. 8.3 handelt. Wie später gezeigt werden wird besitzt Spezies 3 die Zusammensetzung  $[Cm(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ .

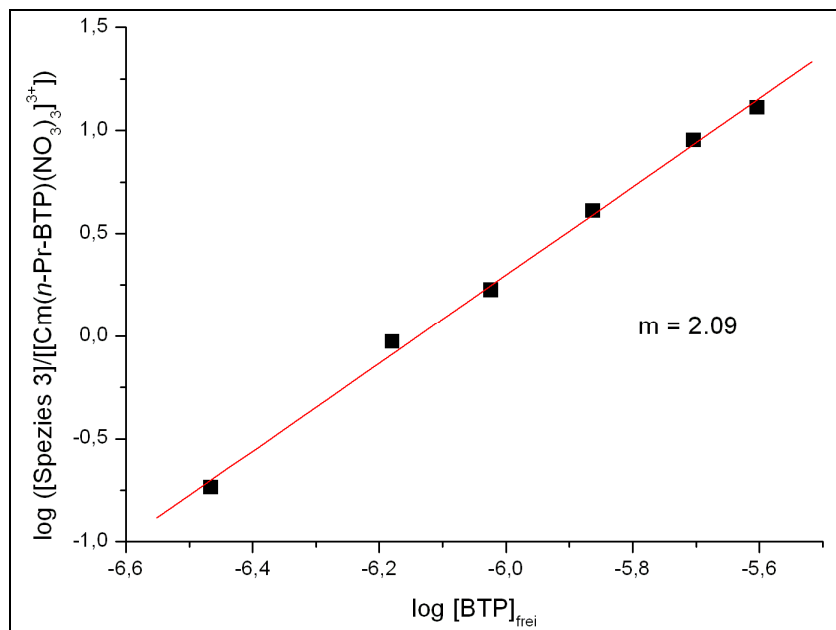
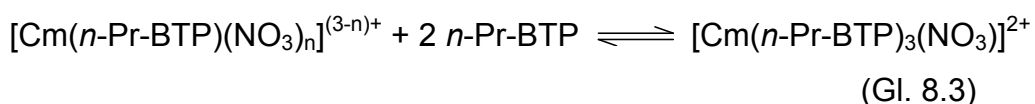


Abb. 8.8: Doppellogarithmische Auftragung des  $[Spezies\ 3]/[Cm(n\text{-Pr-BTP})(NO_3)_3]$ -Verhältnis gegen die freie  $n$ -Pr-BTP-Konzentration.



Im Rahmen der Untersuchungen zur Komplexbildung von Cm(III) mit *n*-Pr-BTP trat eine weitere Komplexspezies (Spezies 2) auf, welche mit geringem Anteil intermediär gebildet wird. Diese Spezies konnte jedoch nicht als Reinspezies erhalten werden und tritt nur in geringer Konzentration auf, weshalb eine detaillierte spektroskopische Charakterisierung nicht möglich war. Auf Grund ihres Auftretens als intermediäre Spezies bei der Bildung eines 1:3-Komplexes aus einem 1:1-Komplex sowie der Lage des Emissionsmaximums liegt es nahe, dass es sich dabei um einen 1:2-Komplex handelt.

Bei hohen Ligandenkonzentrationen wird eine weitere Cm(III)-Spezies mit einem Fluoreszenzmaximum bei 613.2 nm gebildet (Spezies 4), die aus dem zuvor gebildeten 1:3-Komplex (Spezies 3) hervorgeht. Die Charakterisierung dieser Spezies erfolgte durch Vergleich mit früheren Untersuchungen, die in Abwesenheit von Nitrat durchgeführt wurden [Den05, Den07]. Das Emissionsspektrum von Spezies 4 ist mit dem des 1:3-Komplexes, welcher aus  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  präpariert wurde [Den05], identisch (Abb. 8.9). Anhand von EXAFS-Untersuchungen wurde gezeigt, dass es sich hierbei um den neunfach-koordinierten  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplex handelt [Den05, Den07].

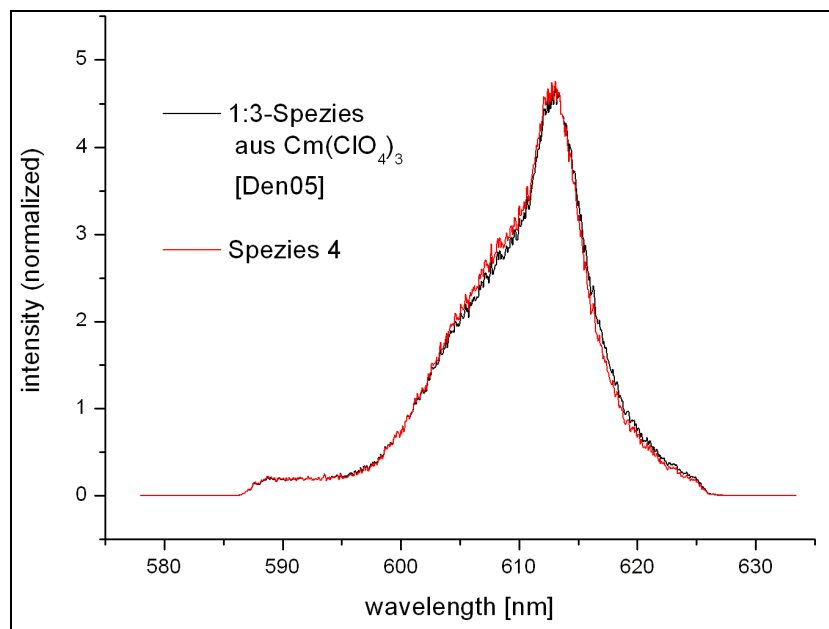


Abb. 8.9: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von  $[\text{Cm}(\text{BTP})_3]^{3+}$  und Spezies 4.

Das Emissionsspektrum von Spezies 3 weist im Vergleich zu dem der  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Spezies eine bathochrome Verschiebung auf, was auf eine stärkere Komplexierung hindeutet. Anhand einer Steigungsanalyse (siehe Abb. 8.8) wurde Spezies 3 ebenfalls als 1:3-Komplex identifiziert. In früheren Untersuchungen [Den05, Den07], welche in Abwesenheit von Nitrat durchgeführt wurden, wurde Spezies 3 nicht detektiert. Folglich ist es nahe liegend, dass es sich bei dieser Komplexspezies um einen zehnfach-koordinierten Cm(III)-Komplex der Formel  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$  handelt. Die Bildung einer zehnfach-koordinierten Spezies, einhergehend mit einer Verzerrung der Ligandenstruktur, scheint gegenüber der Eliminierung des Nitrations in die Lösung unter Bildung der symmetrischen neunfach-koordinierten Spezies energetisch bevorzugt zu sein. Die Bildung des  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes erfolgt erst bei hohen Ligandenkonzentrationen. Die Existenz eines entsprechenden Komplexes konnte anhand von quantenchemischen Rechnungen bestätigt werden [Sch09a]. Die energetisch optimierte Struktur dieses Komplexes ist in Abb. 8.10 gezeigt.

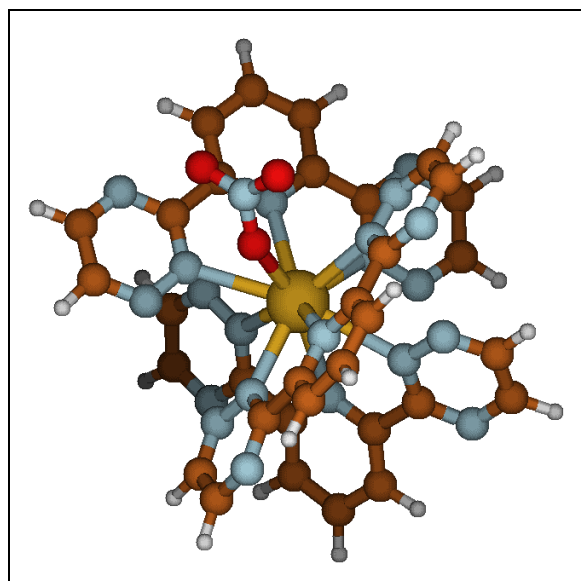
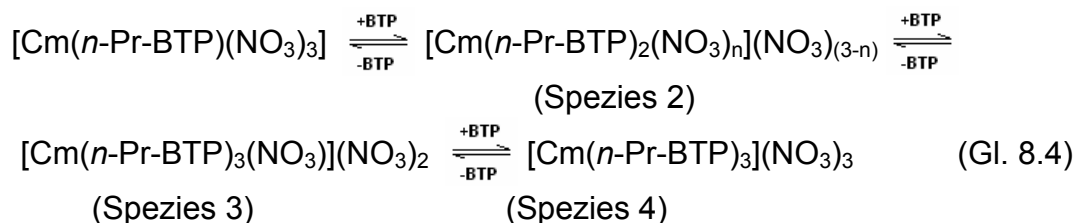


Abb. 8.10: Energetisch optimierte Struktur von  $[\text{Cm}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ . Die Kohlenstoffatome sind braun, Stickstoffatome blau und Sauerstoffatome rot dargestellt [Sch09a].

Aus der Literatur ist bekannt, dass attraktive Wechselwirkungen zwischen neutralen organischen Molekülen und anorganischen Anionen auftreten können [Bal08] und somit zur Stabilisierung von Anionen in Lösung durch Bildung komplexartiger Addukte beitragen können. Ursächlich für die Eliminierung des Nitrations aus dem

$[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplex bei hoher Ligandenkonzentration könnte somit dessen Stabilisierung durch überschüssige Ligandenmoleküle in Lösung sein.

Zusammenfassend wurde durch Auswertung der erhaltenen Fluoreszenzspektren eine stufenweise Komplexierung von Cm(III) durch  $n\text{-Pr-BTP}$  gemäß Gl. 8.4 nachgewiesen.



### 8.1.3 Untersuchungen zur Komplexierung von Eu(III)

Die Fluoreszenzspektren von Eu(III) als Funktion der  $n\text{-Pr-BTP}$ -Konzentration sind in Abb. 8.11 gezeigt. Ähnlich wie Cm(III) bildet Eu(III) zunächst einen Metallion:Ligand 1:1-Komplex [Den05], der nach Zugabe von drei Äquivalenten  $n\text{-Pr-BTP}$  quantitativ vorliegt. Das Spektrum zeigt eine breite  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Bande mit einer nicht aufgelösten Feinstruktur, die Emissionsmaxima bei 590.5 nm, 593.1 nm und 595.2 nm aufweist. Die  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Bande besitzt ein Fluoreszenzmaximum bei 615.6 nm sowie eine ausgeprägte Schulter an der roten Flanke.

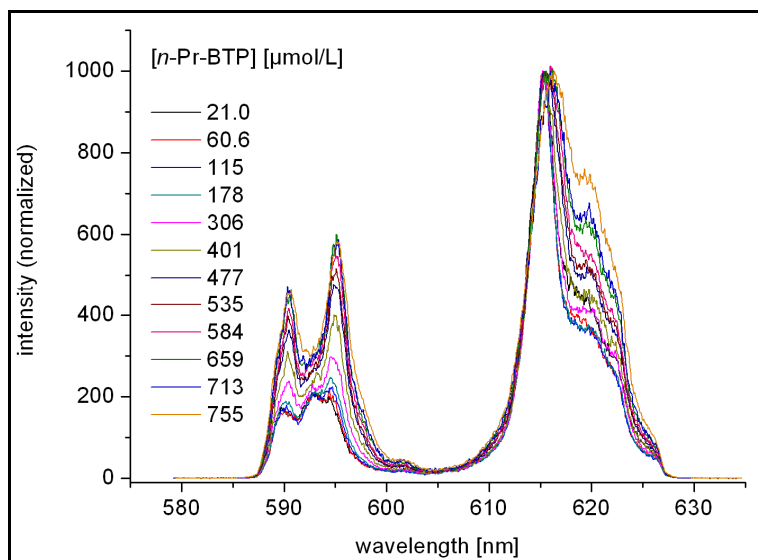


Abb. 8.11: Normierte Fluoreszenzspektren von Eu(III) in 1-Octanol in Abhängigkeit der  $n\text{-Pr-BTP}$ -Konzentration bei einer anfänglichen Eu(III)-Konzentration von  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

Bei sukzessiver Erhöhung der *n*-Pr-BTP-Konzentration treten Veränderungen im Fluoreszenzspektrum als Folge der Bildung einer weiteren Komplexspezies (Spezies 5) auf. Die Fluoreszenzspektren der auftretenden Komplexspezies sind in Abb. 8.12 dargestellt.

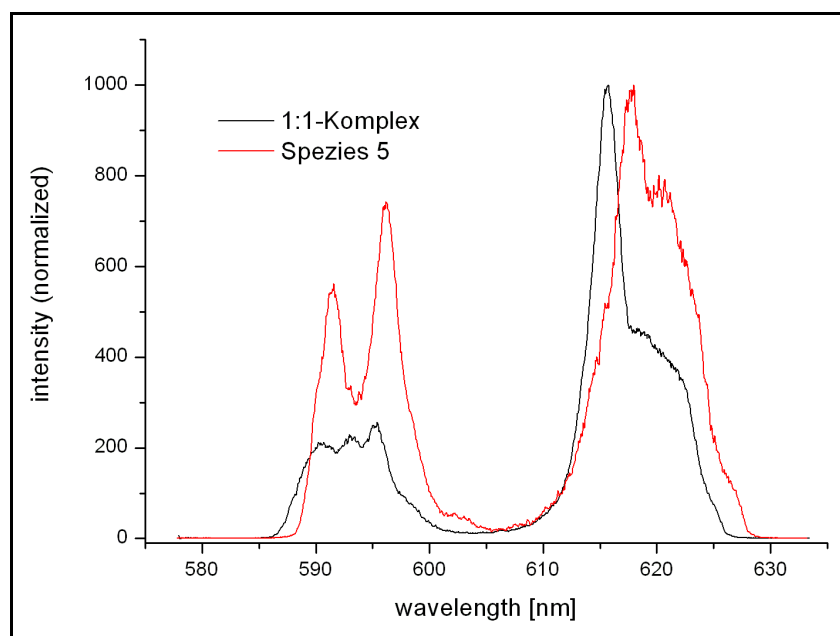


Abb. 8.12: Normierte Emissionsspektren der Eu(III)-Komplexspezies mit *n*-Pr-BTP.

Das Emissionsspektrum von Spezies 5 weist eine Aufspaltung der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Bande mit Emissionsmaxima bei 591.5 nm und 596.2 nm auf. Die  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Bande hingegen besitzt ein Emissionsmaximum bei 617.7 nm und eine ausgeprägte Schulter, deren Emissionsmaximum bei 620.3 nm liegt.

Die Fluoreszenzspektren in Gegenwart verschiedener *n*-Pr-BTP-Konzentrationen wurden mittels Peakentfaltung quantifiziert. Die hieraus resultierende Speziesverteilung in Abhängigkeit der *n*-Pr-BTP-Konzentration ist in Abb. 8.13 dargestellt.

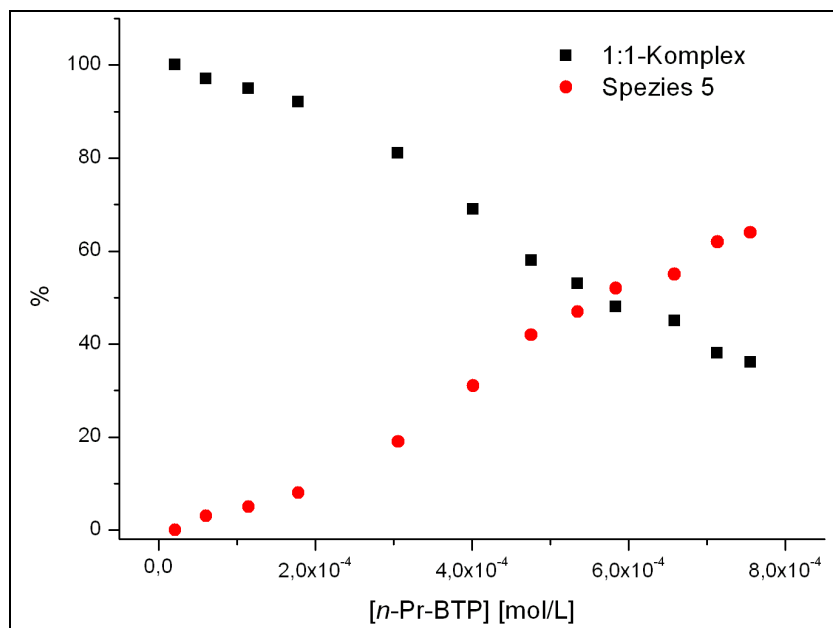


Abb. 8.13: Speziesverteilung von Eu(III) bei steigender *n*-Pr-BTP-Konzentration in 1-Octanol ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.  $[\text{Eu(III)}]_{\text{ini}} = 2.10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

#### 8.1.4 Identifizierung der Eu(III)-Komplexspezies

Die genaue Zusammensetzung des 1:1-Komplexes von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  mit *n*-Pr-BTP in Lösung ist bisher nicht bekannt. Die Bestimmung der Komplexzusammensetzung in 1-Octanol erfolgte anhand der Fluoreszenzlebensdauer. Gl. 2.19 ermöglicht die Bestimmung der Anzahl von Wassermolekülen in der inneren Koordinationssphäre von Eu(III) anhand der Fluoreszenzlebensdauer der Eu(III)-Spezies. Sie beruht auf dem Quenchen der Fluoreszenz durch einen Energietransfer des angeregten Europiumions auf OH-Schwingungen gebundener Wassermoleküle. Auch Alkohole wie 1-Octanol besitzen auf Grund ihrer OH-Funktion einen quenchenden Einfluss, welcher jedoch schwächer ausgeprägt ist als der der Wassermoleküle. Berechnungen anhand von Gl. 2.19 in alkoholischen Lösungen können aus diesem Grund allenfalls als Abschätzung dienen.

Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität des 1:1-Komplexes von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  mit *n*-Pr-BTP ist in Abb. 8.14 gezeigt. Sie folgt einem monoexponentiellen Zeitgesetz, nach welchem die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  des Komplexes auf  $1622 \mu\text{s}$  bestimmt wurde. Daraus ergibt sich nach Gl. 2.19 eine mittlere Anzahl gebundener Alkoholmoleküle von kleiner 1. Dies bestätigt die Zusammensetzung der 1:1-Komplexspezies entsprechend der Formel  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})(\text{NO}_3)_3]$ .

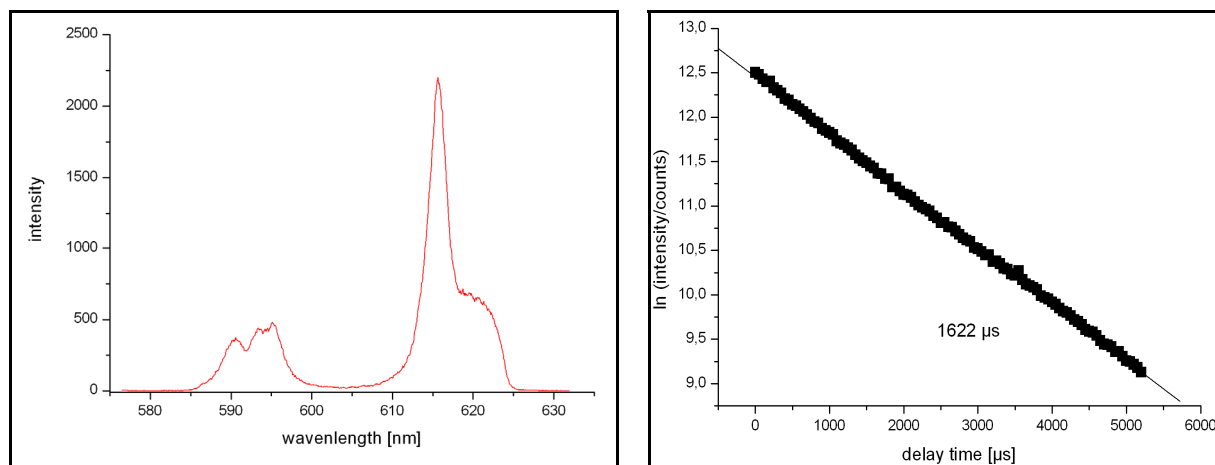


Abb. 8.14: Fluoreszenzspektrum des 1:1-Komplexes von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  mit *n*-Pr-BTP (links). Abnahme der Fluoreszenzintensität des Komplexes in Abhängigkeit der Delayzeit (rechts).  $[\text{Eu}(\text{III})] = 2.03 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $[n\text{-Pr-BTP}] = 6.09 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

In der Literatur sind röntgenkristallographische Untersuchungen des 1:1-Komplexes von Nd(III) mit Et-BTP beschrieben, welcher durch Präzipitation aus Ethanol erhalten wurde [Dre01b]. Die dort beschriebene Komplexspezies besitzt die Zusammensetzung  $[\text{Nd}(\text{Et-BTP})(\text{NO}_3)_3(\text{EtOH})]$ , wobei alle Nitrationen bidentat am Metallzentrum gebunden sind. In Lösung hingegen konnte die Koordination von Solvensmolekülen anhand der Fluoreszenzlebensdauer ausgeschlossen werden. Der Unterschied zwischen der Komplexzusammensetzung in Festkörper und Lösung kann zum einen eine Folge des geringeren Ionenradius von Eu(III) im Vergleich zu Nd(III) sein, wodurch die Ausbildung einer zehnfach-koordinierten Spezies erschwert wird. Zum anderen könnte die Komplexspezies in Lösung eine vom Festkörper verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Ähnlich wie bei Cm(III) wurden durch Steigungsanalyse Informationen über die Zusammensetzung von Spezies 5 erhalten. Die doppeltlogarithmische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse  $[\text{Spezies 5}] / [[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})(\text{NO}_3)_3]]$  gegen die freie *n*-Pr-BTP-Konzentration (Abb. 8.15) weist eine lineare Korrelation mit einer Steigung von  $1.97 \pm 0.07$  auf. Nach Gl. 8.3 verifiziert dies die Bildung einer 1:3-Komplexspezies von Eu(III) mit *n*-Pr-BTP aus dem  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})(\text{NO}_3)_3]$ -Komplex.



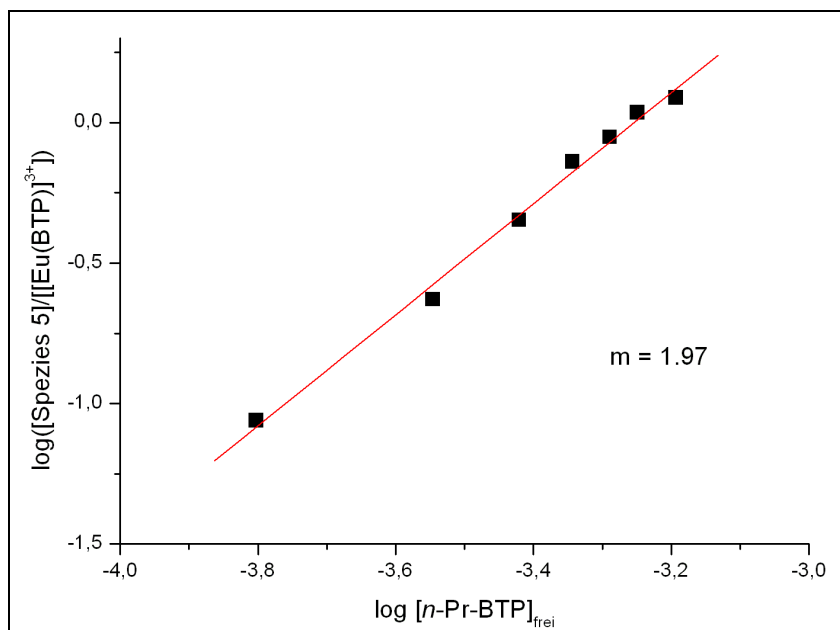


Abb. 8.15: Doppeltlogarithmische Auftragung des  $[\text{Spezies } 5]/[\text{Eu}(\text{BTP})^{3+}]$ -Verhältnis gegen die freie  $n$ -Pr-BTP-Konzentration.

Im Falle des Cm(III) wurde die in Gegenwart geringer Ligandenkonzentrationen gebildete 1:3-Spezies als zehnfach-koordinierte  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexspezies identifiziert. Zur Untersuchung, ob mit Eu(III) eine analoge Komplexspezies gebildet wird, wurden die Fluoreszenzspektren der aus  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  bzw.  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  präparierten 1:3-Komplexe gegenübergestellt (Abb. 8.16). Das Emissionsspektrum, das in Gegenwart von Nitrationen erhalten wurde, weist eine aufgespaltene  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Bande mit Emissionsmaxima bei 617.7 nm und 620.3 nm auf.

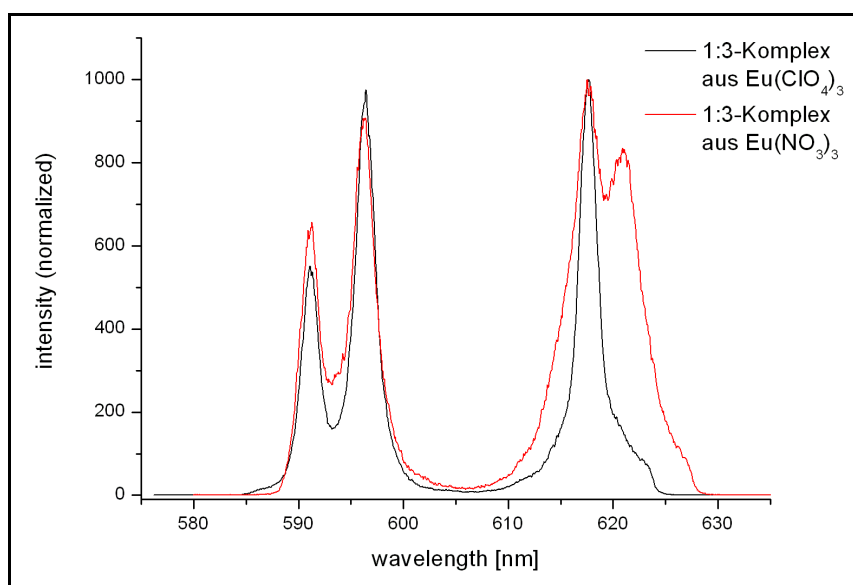


Abb. 8.16: Normierte Emissionsspektren der 1:3-Komplexe von Eu(III) mit  $n$ -Pr-BTP präpariert aus dem Perchloratsalz sowie dem Nitratsalz.

Im Gegensatz hierzu besitzt die aus  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  präparierte Komplexspezies lediglich eine einzelne scharfe  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Bande mit einem Fluoreszenzmaximum bei 617.7 nm auf. Auch sind Unterschiede in den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Banden beider Komplexe (Emissionsmaxima des aus dem Perchloratsalz präparierten Komplexes bei 591.1 nm sowie bei 596.4 nm) erkennbar. Das Fluoreszenzspektrum des Perchloratkomplexes ist identisch mit dem Spektrum des neunfach-koordinierten  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes, der in früheren Untersuchungen beschrieben ist [Den05]. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei vorliegendem Komplex analog zu Cm(III) um eine zehnfach-koordinierte Spezies der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$  handelt. Die Bildung eines neunfach-koordinierten  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Spezies konnte anhand der Fluoreszenzspektren ebenfalls nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur Untersuchung mit Cm(III) treten mit Eu(III) jedoch beide 1:3-Spezies gleichzeitig auf, sodass bei allen untersuchten Ligandenkonzentrationen drei Komplexspezies (1:1-Komplex sowie zwei 1:3-Komplexe) in Lösung vorhanden sind. Durch die Anwesenheit des 1:1-Komplexes und den geringen spektroskopischen Verschiebungen der einzelnen Eu(III)-Spezies ist eine Quantifizierung der neun- und zehnfach-koordinierten Spezies, wie sie im Falle des Curiums durchgeführt wurde, bei Eu(III) nicht möglich. Beide 1:3-Komplexe werden im Folgenden zu einer einzigen Spezies zusammengefasst behandelt. Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission der aus  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  präparierten 1:3-Komplexspezies folgt einem monoexponentiellen Zeitgesetz mit einer Lebensdauer von 2227  $\mu\text{s}$  (Abb. 8.17). Die Fluoreszenzlebensdauer des  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes, welcher aus dem Perchloratsalz präpariert wurde, beträgt 2334  $\mu\text{s}$ . In beiden Fällen wurden lange Fluoreszenzlebensdauern erhalten, weshalb die Anwesenheit quenchender Solvensmoleküle in der inneren Koordinationssphäre ausgeschlossen werden kann. Beide 1:3-Komplexspezies weisen unterschiedliche Emissionsbanden auf und die Abwesenheit von Solvensmolekülen in erster Koordinationssphäre konnte in beiden Fällen bestätigt werden, was die Identifizierung von Spezies 6 als  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplex unterstützt.

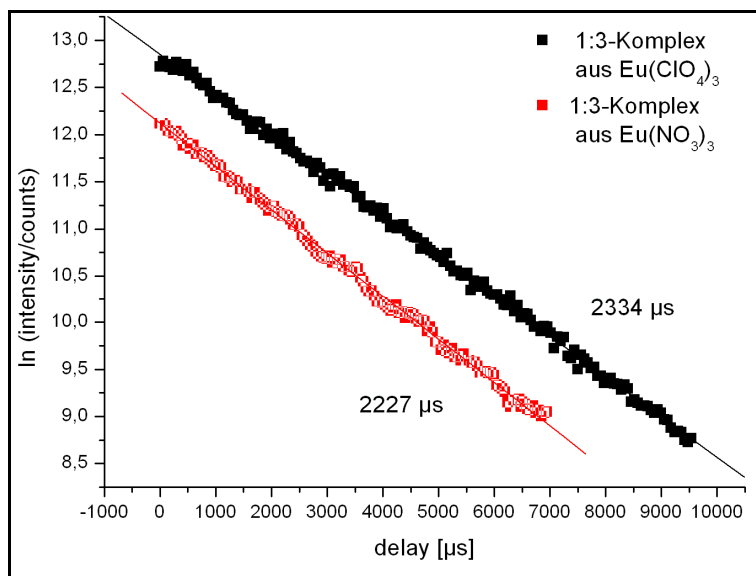


Abb. 8.17: Abnahme der Fluoreszenzintensitäten verschiedener Eu(III) *n*-Pr-BTP 1:3-Komplexe als Funktion der Delayzeit.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen zur Komplexbildung mit Cm(III) wurden keine Hinweise auf die Bildung einer 1:2-Komplexspezies erhalten. Der geringe Anteil des  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_2]$ -Komplexes im chemischen Gleichgewicht zeigt die geringe thermodynamische Triebkraft zur Bildung dieser intermediären Komplexspezies. Die Bildung einer entsprechenden Eu(III)-Komplexes als intermediäre Spezies kann nicht ausgeschlossen werden, konnte jedoch auf Grund ihres geringen zu erwartenden Anteils im Komplexequilibrium mittels TRLFS nicht detektiert werden.

### 8.1.5 Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Anhand der spektroskopisch bestimmten Speziesverteilungen zwischen den 1:1- und 1:3-Komplexen von Cm(III) (Abb. 8.4) und Eu(III) (Abb. 8.13) mit *n*-Pr-BTP lassen sich die Stabilitätskonstanten der Komplexspezies anhand von Gl. 8.5 ermitteln (Tab. 8.1).

$$K_{13} = \frac{[[M(BTP)_3(NO_3)](NO_3)_2]}{[[M(BTP)(NO_3)_3]] \cdot [BTP]^2} \quad (\text{Gl. 8.5})$$

Die logarithmischen Stabilitätskonstanten  $\log K_{13}$  der  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexe von Cm(III) bzw. Eu(III) in 1-Octanol betragen  $11.3 \pm 0.2$  bzw.  $6.5 \pm 0.2$ . Der Wert für den Eu(III)-Komplex steht in guter Übereinstimmung mit dem in früheren Untersuchungen ermittelten Wert von 6.45 [Den07]. Der entsprechende Cm(III)-Komplex weist eine um fünf Größenordnungen höhere Stabilitätskonstante auf. Dies steht im Einklang mit der hohen Selektivität der Komplexierung von trivalenten Actiniden neben Lanthaniden, die in Extraktionsuntersuchungen gezeigt wurde [Kol99a, Kol99b].

Tab. 8.1: Stabilitätskonstanten der  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) gemäß Gl. 8.5.

M(III)	$\log K_{13}$
Cm	$11.3 \pm 0.2$
Eu	$6.5 \pm 0.2$

### 8.1.6 XPS-Untersuchungen des freien Liganden und der Komplexspezies

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur des freien *n*-Pr-BTPs sowie der  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexe von Am(III) und Eu(III) im Festkörper wurden XPS-Messungen durchgeführt. Die Präparation der Proben erfolgte durch Auftropfen einer 1 mM Lösung der zu untersuchenden Verbindung in 2-Propanol auf eine Aluminiumfolie, wodurch sich nach Verdampfen des Lösungsmittels ein dünner Film auf der Folie bildet.

Die qualitative Auswertung der Spektren erfolgte gestützt durch Hartree-Fock-Berechnungen der Bindungsenergien der Elektronen in Relation zur niedrigsten auftretenden Bindungsenergie [Sch09a]. Die berechneten Energien sind in Tab. 8.2 zusammengefasst, die Zuordnung der Atome ist aus Abb. 8.18 ersichtlich.

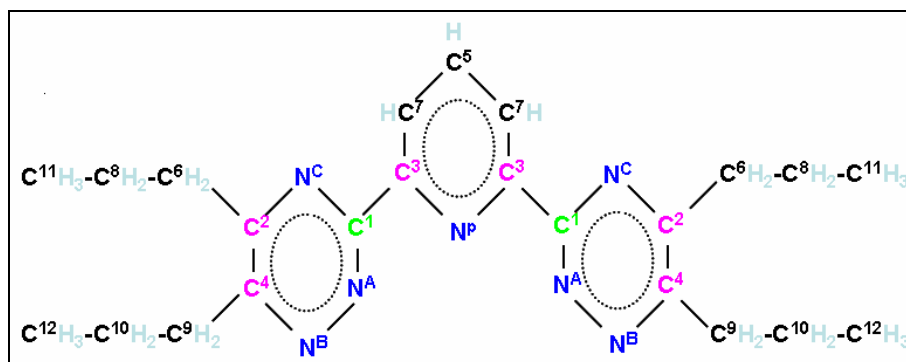


Abb. 8.18: Zuordnung der Atome zu den Energien in Tab. 8.2 [Sch09a, Sch09b].

Tab. 8.2: Relative Bindungsenergien der C 1s- und N 1s-Elektronen von *n*-Pr-BTP [Sch09a].

Hartree-Fock: C 1s [eV]			Hartree-Fock: N 1s [eV]		
C <sup>1</sup>	307.779	+2.564	N <sup>A</sup>	424.846	+1.434
C <sup>2</sup>	307.502	+2.287	N <sup>B</sup>	424.310	+0.898
C <sup>3</sup>	306.958	+1.743	N <sup>C</sup>	423.970	+0.558
C <sup>4</sup>	306.859	+1.644	N <sup>P</sup>	423.412	+0.000
C <sup>5</sup>	306.175	+0.960			
C <sup>6</sup>	305.869	+0.654			
C <sup>7</sup>	305.829	+0.614			
C <sup>8</sup>	305.728	+0.513			
C <sup>9</sup>	305.662	+0.447			
C <sup>10</sup>	305.505	+0.290			
C <sup>11</sup>	305.392	+0.177			
C <sup>12</sup>	305.215	+0.000			

Anhand der berechneten relativen Orbitalenergien können die verschiedenen Kohlenstoffatome in drei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen solche, die lediglich Kohlenstoffatome als direkte Nachbarn besitzen (schwarz dargestellt), solche, die ein Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom als direkte Nachbarn aufweisen (magenta) und solche die zwei direkte Stickstoffnachbaratome besitzen (grün). Aus den Berechnungen geht hervor, dass die Elektronen der Kohlenstoffatome, die nur weitere Kohlenstoffe als Nachbaratome besitzen (C<sup>5</sup>-C<sup>12</sup>), die niedrigsten Bindungsenergien besitzen. Mit zunehmender Anzahl benachbarter Stickstoffatome steigt die Bindungsenergie an. Die Bindungsenergien der Elektronen an einem bestimmten Atom spiegeln die Elektronendichte an dieser Position des Moleküls wieder. Je höher die Bindungsenergie ist, desto geringer ist die Elektronendichte um den betrachteten Kern. Im Falle der Stickstoffatome werden aus Berechnungen die niedrigsten Bindungsenergien für die 1s-Elektronen des Pyridinstickstoffs (N<sup>P</sup>) erhalten, weshalb diese die höchste Elektronendichte aller vorhandenen Stickstoffatome besitzen.

Die berechneten relativen Bindungsenergien wurden als Grundlage für die Berechnung eines Summenspektrums verwendet, wobei für die einzelnen Kohlenstoffatome Gauss-Verteilungen mit konstanter Halbwertsbreite angenommen wurden. Das berechnete Summenspektrum ist in Abb. 8.19 dem gemessenen C 1s-Spektrum

gegenübergestellt. Das berechnete Summenspektrum bildet das erhaltene Spektrum in akzeptabler Übereinstimmung nach.

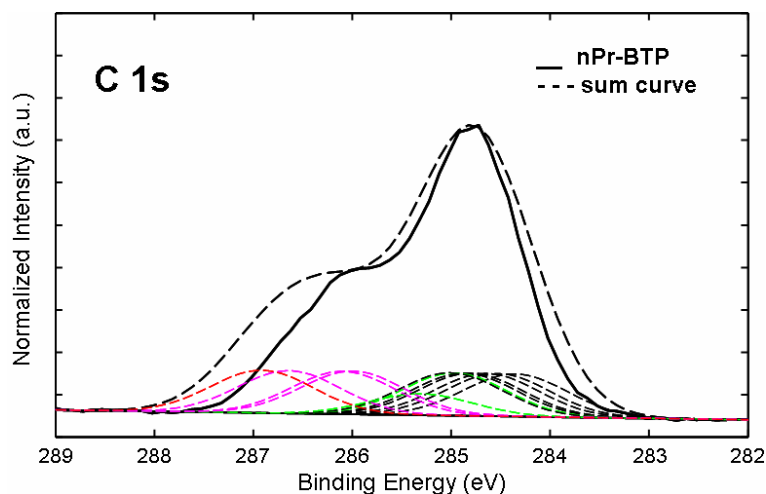


Abb. 8.19: C 1s-Spektrum des freien *n*-Pr-BTPs (Linie) und das Summenspektrum aus den nach Hartree-Fock-berechneten Energien (gestrichelt).

Die Anpassung des N 1s-Peaks wurde analog durchgeführt, jedoch wurden variable Halbwertsbreiten der Gauss-Funktionen verwendet (Abb. 8.20). Das Summenspektrum aus den berechneten Bindungsenergien steht hierbei in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum.

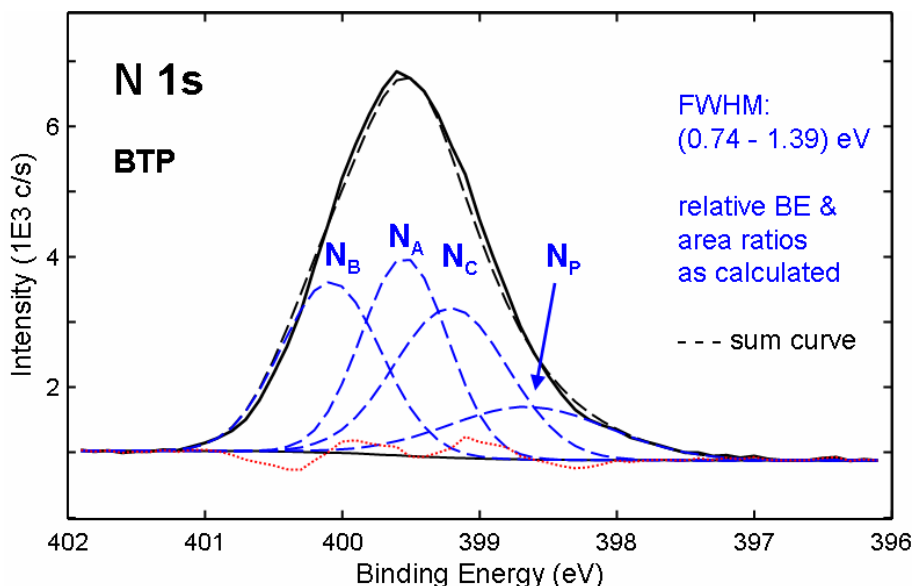


Abb. 8.20: N 1s-Spektrum des freien *n*-Pr-BTPs (schwarz) und die entsprechenden nach Hartree-Fock-berechneten Spektren (blau). Die Summenkurve der berechneten Spektren ist schwarz und gestrichelt dargestellt. Die Abweichung des Summenspektrums vom gemessenen Spektrum ist in rot angegeben.

Um Unterschiede in der elektronischen Struktur zwischen freiem und komplexiertem Liganden zu untersuchen, wurde der  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplex präpariert und dessen Spektrum mit dem des freien Liganden verglichen (Abb. 8.21). Anhand des Vergleichs der C 1s-Spektren werden Unterschiede in der Elektronendichteverteilung deutlich, welche zu einer Verschiebung der Bindungsenergien insbesondere an den aromatischen Kohlenstoffatomen zu höheren Bindungsenergien führt. Ebenfalls treten Unterschiede in den Bindungsenergien der N 1s-Elektronen auf. Das Maximum des N 1s-Peaks ist im Komplex um 0.2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben.

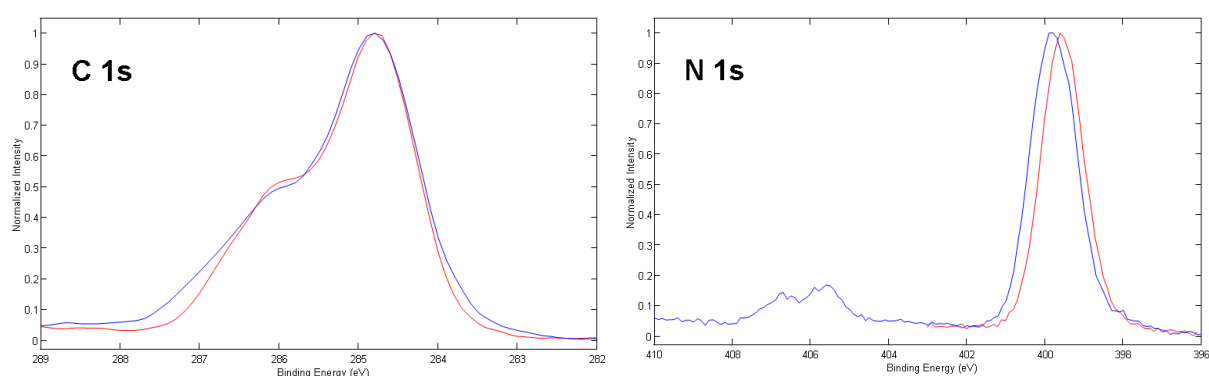


Abb. 8.21: C 1s- (links) und N 1s-Spektren (rechts) von *n*-Pr-BTP (rot) und  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3](\text{NO}_3)_3$  (blau).

Um sicherzustellen, dass Unterschiede in den Spektren nicht von der präparationsbedingten Anwesenheit von Salpetersäure im Falle der Komplexspezies hervorgerufen werden, wurde zudem das XP-Spektrum von *n*-Pr-BTP in Anwesenheit von Salpetersäure aufgenommen. Abb. 8.22 zeigt eine Gegenüberstellung dieses Spektrums mit dem Spektrum, welches in Abwesenheit von Salpetersäure erhalten wurde. Die C 1s-Spektren weisen im Vergleich geringe Unterschiede auf, was auf die Protonierung des Liganden in Anwesenheit von Salpetersäure zurückzuführen ist. Die Bildung einer protonierten BTP-Spezies kann anhand des N 1s-Spektrums nachgewiesen werden, welches einen Peak des Nitratstickstoffs bei 406.8 eV zeigt. Des Weiteren treten geringe Unterschiede in den Bindungsenergien der N 1s-Elektronen auf. Anhand eines Vergleichs der Peakflächen der beiden N 1s-Peaks kann die vorliegende Spezies als  $n\text{-Pr-BTP} \cdot \text{HNO}_3$  identifiziert werden, deren Bildung bereits anhand von Extraktionsuntersuchungen nachgewiesen wurde [Wei06].

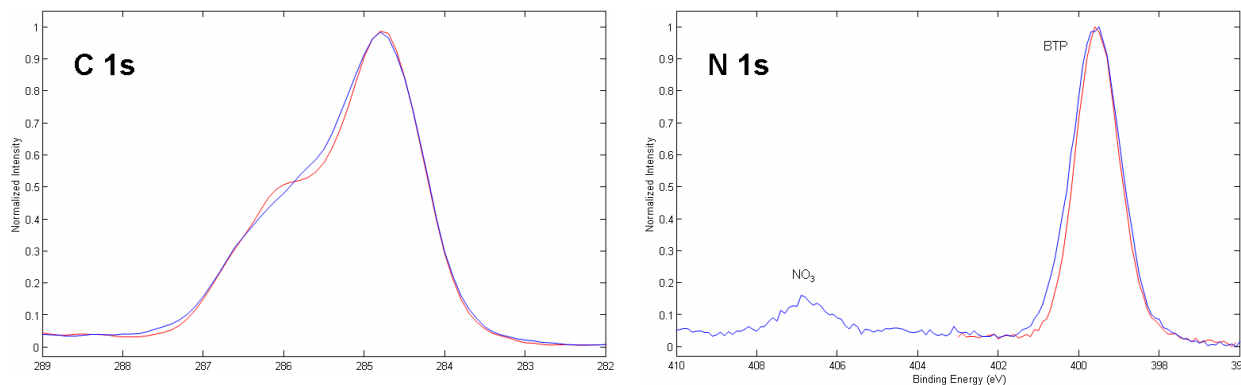


Abb. 8.22: C 1s- (links) und N 1s-Spektren (rechts) von *n*-Pr-BTP. Die Probenpräparation erfolgte durch Auftrocknen aus *i*-PrOH auf einer Aluminiumfolie in Anwesenheit (blau) und Abwesenheit (rot) von HNO<sub>3</sub>.

Des Weiteren wurde das Spektrum des [Eu(*n*-Pr-BTP)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Komplexes, welcher in Gegenwart von Salpetersäure präpariert wurde, aufgenommen. Ein Vergleich des erhaltenen Spektrums mit dem Spektrum, welches in Abwesenheit von Salpetersäure erhalten wird, ist in Abb. 8.23 gezeigt. Das Auftreten des Nitratpeaks bei 406.8 nm im N 1s-Spektrum zeigt, dass auch der Komplex Adukte mit Salpetersäure bildet. Ein Vergleich der Peakflächen des Nitratpeaks mit dem Peak der Stickstoffatome des BTPs zeigt, dass es sich hierbei um einen Komplex der Zusammensetzung [Eu(*n*-Pr-BTP)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 3 HNO<sub>3</sub> handelt. Daraus lässt sich schließen, dass jeder koordinierte BTP-Ligand zusätzlich ein Molekül Salpetersäure addiert. Die C 1s-Peaks beider Verbindungen unterscheiden sich hingegen nicht signifikant.

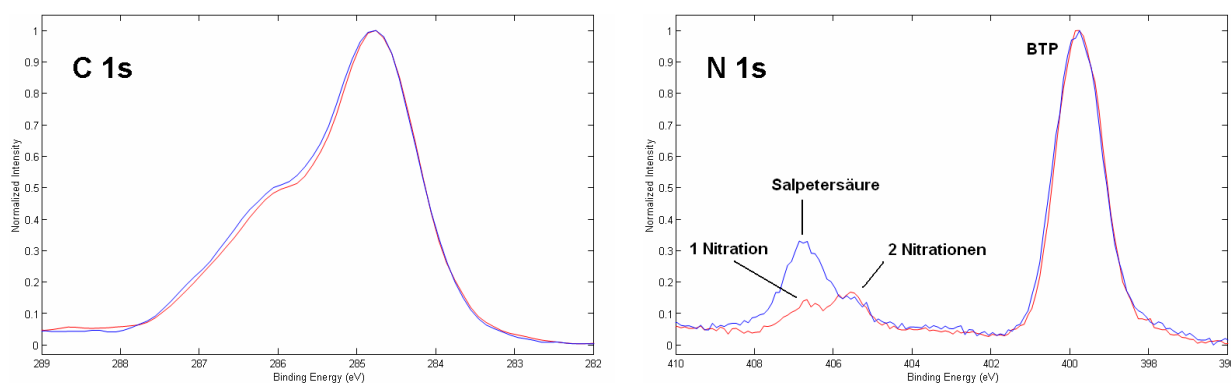


Abb. 8.23: C 1s- (links) und N 1s-Spektren (rechts) von [Eu(*n*-Pr-BTP)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>. Die Probenpräparation erfolgte durch Auftrocknen aus *i*-PrOH auf einer Aluminiumfolie in Anwesenheit (blau) und Abwesenheit (rot) von HNO<sub>3</sub>.

Zum Vergleich der elektronischen Struktur der An(III) und Ln(III) [M(*n*-Pr-BTP)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Komplexe wurden der entsprechende Am(III)-Komplex präpariert. Die Spektren der C 1s- und N 1s-Peaks der Komplexe mit Am(III) und Eu(III) als Zentralionen sind in Abb. 8.24 einander gegenübergestellt. Die Spektren



beider Metallionen weisen Unterschiede bezüglich der Peakform auf, was auf elektronische Unterschiede des Liganden bei Komplexierung mit den Metallionen schließen lässt. Unterschiede treten im C 1s-Spektrum im Wesentlichen im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome auf. Das N 1s-Spektrum zeigt eine geringe Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, welche auf die Verschiebung der Bande des Pyridinstickstoffatoms zurückzuführen ist. Diese ist jedoch nicht signifikant, sodass ein eventuelles Auftreten von Kovalenz im Falle des Am(III)-Komplexes hierdurch nicht nachgewiesen werden kann.

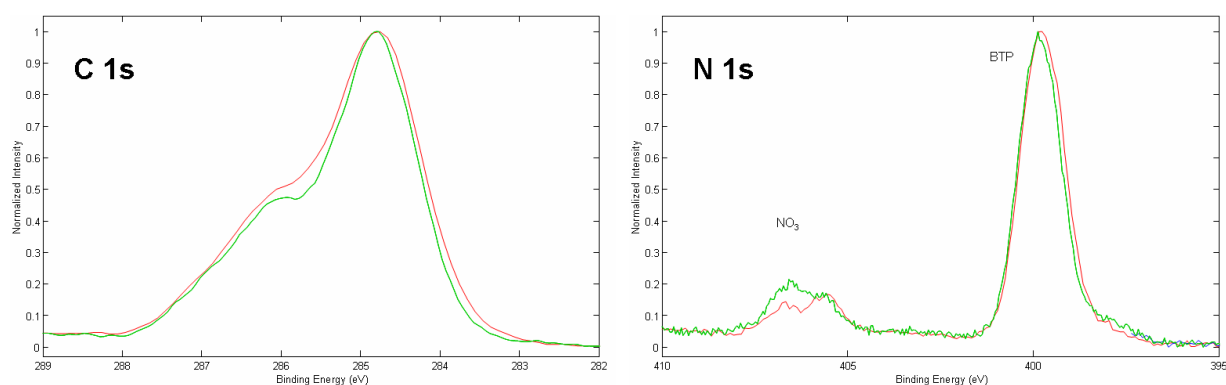


Abb. 8.24: C 1s- (links) und N 1s-Spektren (rechts) der  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes von Am(III) (grün) und Eu(III) (rot) in Gegenwart von  $\text{HNO}_3$ . Unterschiede bezüglich des Nitratpeaks sind auf die Präparation zurückzuführen.

## 8.2 Untersuchungen zur Komplexierung mit substituierten BTP-Liganden

Um den Einfluss der elektronischen Struktur auf die Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften zu untersuchen wurden in 4-Position des Pyridinrings funktionalisierte BTP-Liganden (Abb. 8.25) synthetisiert.

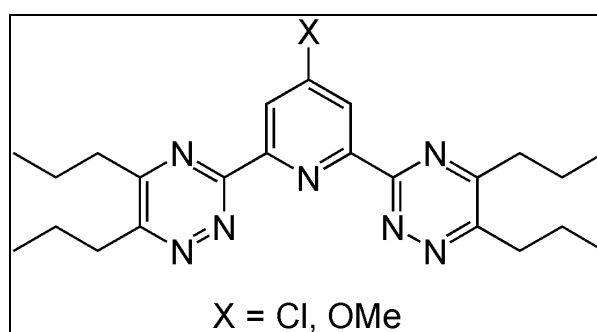


Abb. 8.25: Strukturformel der substituierten BTP-Liganden

Als Substituenten wurden eine Methoxygruppe sowie eine Chlorfunktion eingeführt. Die Synthese der Verbindungen ist in Kap. 4.1 beschrieben. Die Veränderung der

elektronischen Struktur der Liganden wurde anhand der Unterschiede bezüglich der Basizitäten der Liganden bestätigt (siehe Kap. 5). Die Untersuchung ihrer Komplexeigenschaften mit Cm(III) und Eu(III) wurde analog der Untersuchungen mit *n*-Pr-BTP (HBTP) durchgeführt.

### 8.2.1 Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III)

Die Präparation der Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Proben erfolgte wie in Kap. 7.1 beschrieben. Die mittels TRLFS erhaltenen Fluoreszenzspektren in Gegenwart steigender OMe-BTP bzw. Cl-BTP-Konzentration in 1-Octanol sind in Abb. 8.26 bzw. Abb. 8.27 gezeigt. Analog den spektroskopischen Ergebnissen zur Komplexierung mit *n*-Pr-BTP werden auch mit den substituierten BTP-Liganden in Gegenwart steigender BTP-Konzentrationen zunächst drei verschiedene Komplexspezies gebildet. Anhand der Lage der Emissionsmaxima und der Form der Banden können diese in Analogie zur Komplexierung mit *n*-Pr-BTP als 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe identifiziert werden. Die Lage der Emissionsmaxima ist in Tab. 8.3 zusammengefasst.

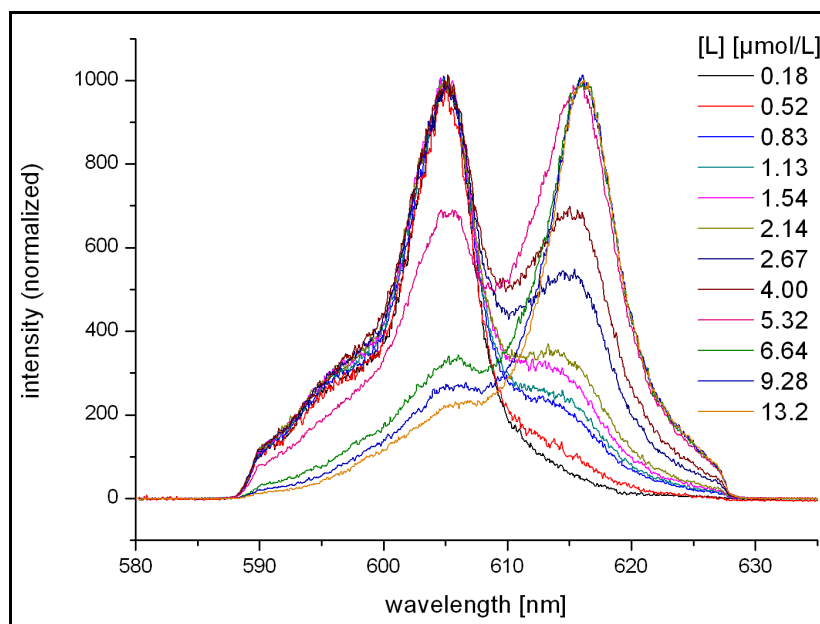


Abb. 8.26: Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit OMe-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

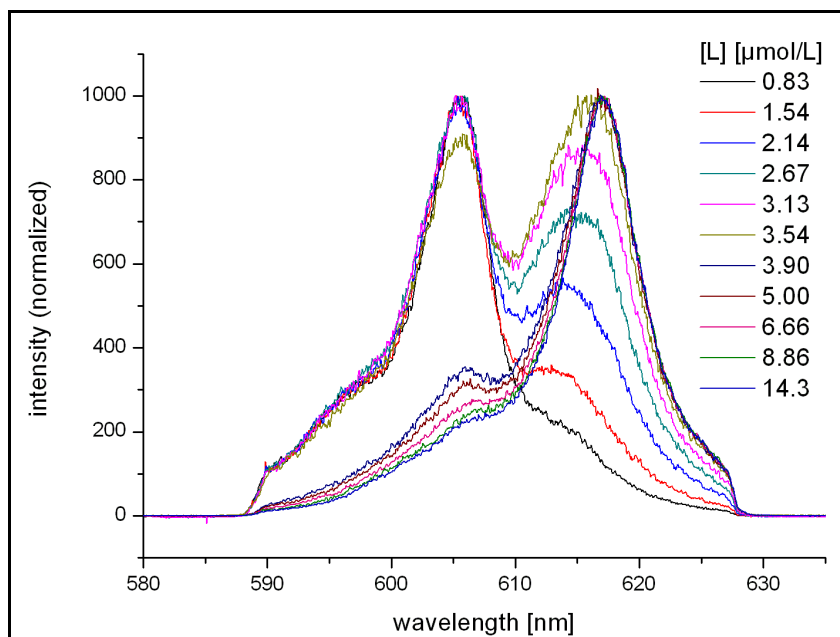


Abb. 8.27: Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit Cl-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

Tab. 8.3: Emissionsmaxima der einzelnen Cm(III)-Komplexspezies.

L	$\lambda_{\max}$ [nm]		
	1:1	1:2	1:3
OMe-BTP	605.0	609.8	616.1
HBTP	605.3	610.4	617.1
Cl-BTP	605.6	610.5	617.1

Die Speziesverteilung in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration wurde durch Peakentfaltung unter Verwendung der Reinspektren der einzelnen Komplexspezies bestimmt. Die Reinspektren der 1:1- und 1:3-Komplexe wurden hierzu den jeweiligen Messreihen entnommen, während die Reinspektren der 1:2-Komplexe mittels eines iterativen Verfahrens aus Summenspektren entwickelt wurden. In Abb. 8.28 sind die Speziesverteilungen der Cm(III)-Spezies mit den substituierten BTP-Liganden dargestellt und der des unsubstituierten HBTP gegenübergestellt. Wie in Abb. 8.28 gezeigt, ist die Bildung der  $[\text{Cm}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)_3]^{2+}$ -Komplexe unabhängig vom verwendeten Liganden. In Tab. 8.4 sind die gemittelten Stabilitätskonstanten der einzelnen Liganden zusammengefasst.

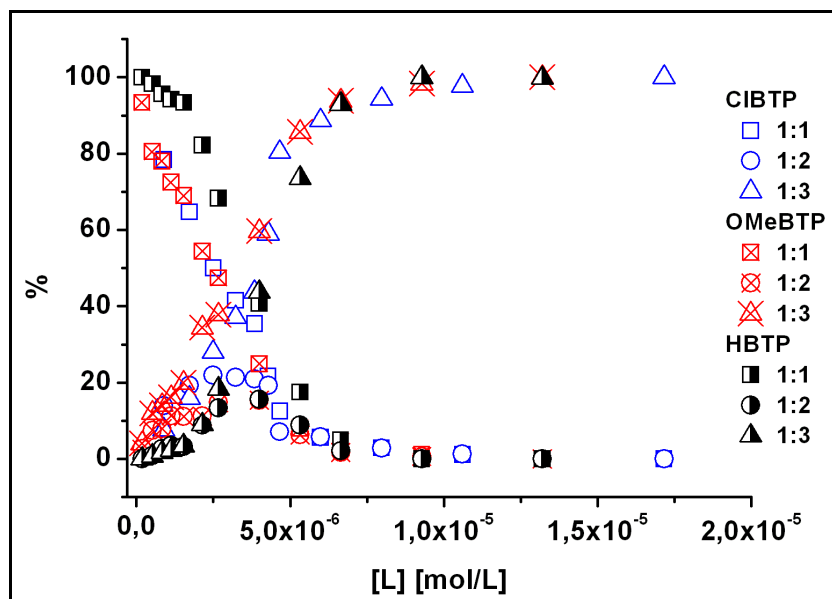


Abb. 8.28: Speziesverteilung von Cm(III)-Komplexen in 1-Octanol bei steigender BTP-Konzentration ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.  $[Cm(III)]_{ini} = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

Tab. 8.4: Stabilitätskonstanten  $K_{13}$  der  $[Cm(BTP)_3(NO_3)]^{2+}$ -Komplexe gemäß Gl. 8.5.

L	$\log K_{13}$
OMe-BTP	11.3
HBTP	11.3
Cl-BTP	11.5

Im Falle des unsubstituierten *n*-Pr-BTPs wird ab BTP-Konzentrationen größer  $1.74 \cdot 10^{-5}$  mol/L der neunfach-koordinierte symmetrische  $[Cm(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplex gebildet (vgl. Kap. 8.1.2). Auch für die substituierten BTP-Liganden konnte anhand der Fluoreszenzspektren bei hohen BTP-Konzentrationen die Bildung einer analogen Komplexspezies gezeigt werden. Die Speziesverteilung der beiden 1:3-Komplexe in Gegenwart steigender BTP-Konzentrationen ist in Abb. 8.29 gezeigt und mit der Speziesverteilung des unsubstituierten *n*-Pr-BTPs verglichen. Während die Bildung der  $[Cm(BTP)_3(NO_3)]^{2+}$ -Spezies unabhängig vom Substituenten des verwendeten Liganden ist, zeigen bei der Bildung der  $[Cm(BTP)_3]^{3+}$ -Komplexe die Unterschiede in der Elektronendichte der Substituenten einen deutlichen Effekt. Die Bildung des  $[Cm(OMe\text{-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes erfolgt bei signifikant niedrigeren Ligandenkonzentration als die Bildung der analogen Komplexspezies mit *n*-Pr-BTP und Cl-BTP. In Gegenwart von  $8.0 \cdot 10^{-5}$  mol/L OMe-BTP ist bereits die Hälfte der  $[Cm(OMe\text{-BTP})_3(NO_3)]^{2+}$ -Spezies zum  $[Cm(OMe\text{-BTP})_3]^{3+}$ -Komplex umgesetzt, während für *n*-Pr-BTP  $1.1 \cdot 10^{-4}$  mol/L bzw. für Cl-BTP  $2.8 \cdot 10^{-4}$  mol/L benötigt werden.

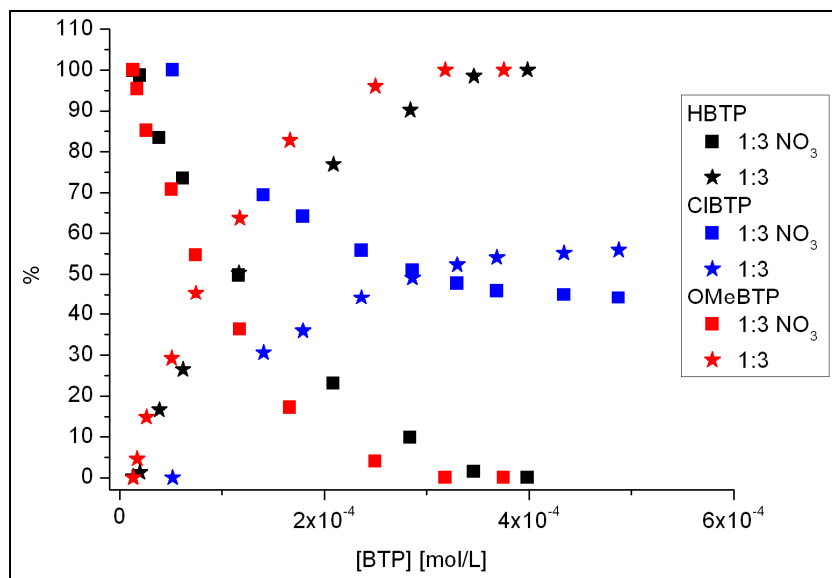


Abb. 8.29: Speziesverteilung von Cm(III)-Komplexen bei hohen BTP-Konzentrationen ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.

Die Abspaltung des Nitrations aus den Komplexen ist somit von der Basizität des Liganden abhängig. Da der sterische Bedarf der Liganden vergleichbar ist, muss dieser Effekt auf Unterschieden in der elektronischen Struktur der Liganden beruhen. Es sind zwei verschiedene Mechanismen denkbar, welche die Ursache hierfür bilden können. Zum Einen erfolgt durch elektronenreiche Liganden eine bessere Stabilisierung des Nitrations in 1-Octanol, zum Anderen sollte die Verminderung der positiven Ladung des Cm(III)-Ions durch kovalente Wechselwirkungen mit elektronenreichen Liganden die Abspaltung des dem Ladungsausgleich dienenden Nitrations aus den Komplexen begünstigen. Wie aus der Literatur bekannt ist [Bal08], treten Anionen bevorzugt mit elektronenarmen aromatischen  $\pi$ -Systemen in Wechselwirkung, weshalb der erstgenannte Mechanismus nicht die Ursache dieses Effektes sein kann. Somit ist davon auszugehen, dass die bevorzugte Abspaltung des Nitrations aus dem 1:3-Komplex im Falle elektronenreicher BTP-Liganden auf die erhöhte Ladungsstabilisierung des Cm(III)-Ions durch die erhöhte Elektronendichte dieser Liganden zurückzuführen ist.

Für Untersuchungen zur Reversibilität der Abspaltung des Nitrations aus den  $[\text{Cm}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexen wurde das Gleichgewicht der beiden 1:3-Komplexspezies einer Lösung aus  $1.49 \cdot 10^{-7}$  M  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  und  $1.24 \cdot 10^{-5}$  M OMe-BTP in 1-Octanol bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 10 °C bis 70 °C untersucht. Die Verteilung der Spezies als Funktion der Temperatur ist in Abb. 8.30 gezeigt. Mit zunehmender Temperatur steigt der Anteil der zehnfach-kordinierten

unsymmetrischen Komplexspezies im Gleichgewicht an, ab 50 °C ist sie die einzige Komplexspezies in Lösung. Hieraus folgt, dass die Abspaltung des Nitrations unter Bildung des neunfach-kordinierten symmetrischen Komplexes reversibel ist.

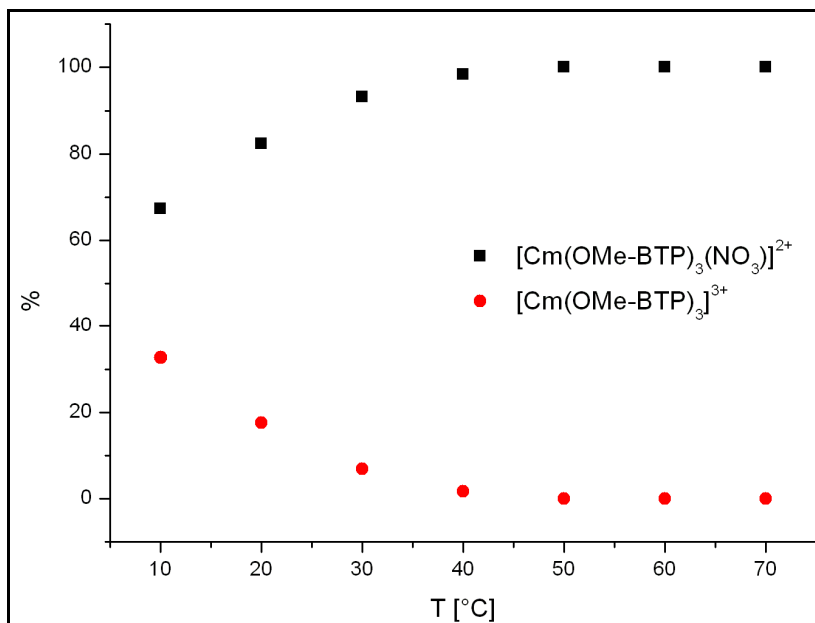


Abb. 8.30: Speziesverteilung von  $[\text{Cm}(\text{OMe-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$  und  $[\text{Cm}(\text{OMe-BTP})_3]^{3+}$  in 1-Octanol in Abhängigkeit von der Temperatur.  $[\text{Cm}(\text{III})] = 1.49 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ;  $[\text{OMe-BTP}] = 1.24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

### 8.2.2 Untersuchungen zur Komplexierung von Eu(III)

Die Fluoreszenzspektren von Eu(III) in Gegenwart steigender OMe-BTP bzw. Cl-BTP-Konzentration in 1-Octanol sind in Abb. 8.31, bzw. Abb. 8.32 gezeigt.

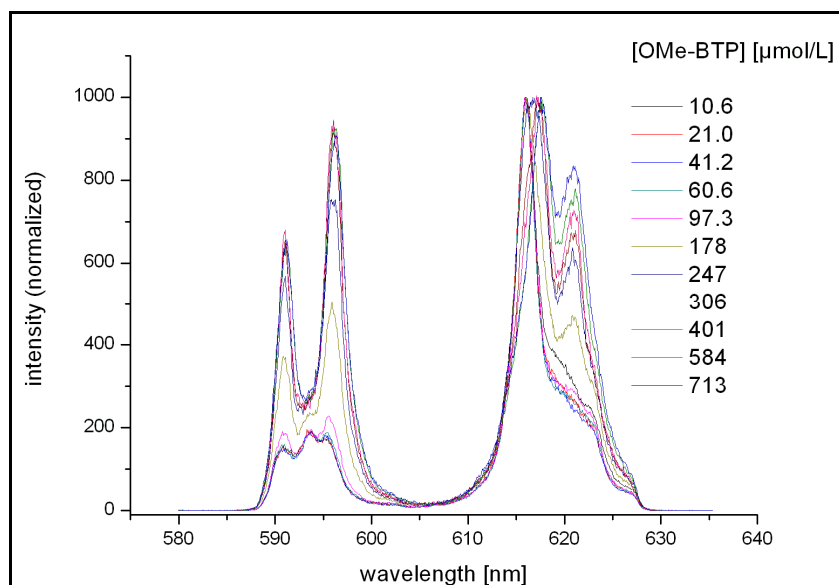


Abb. 8.31: Normierte Fluoreszenzspektren von Eu(III) mit OMe-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Eu(III)-Konzentration von  $2.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

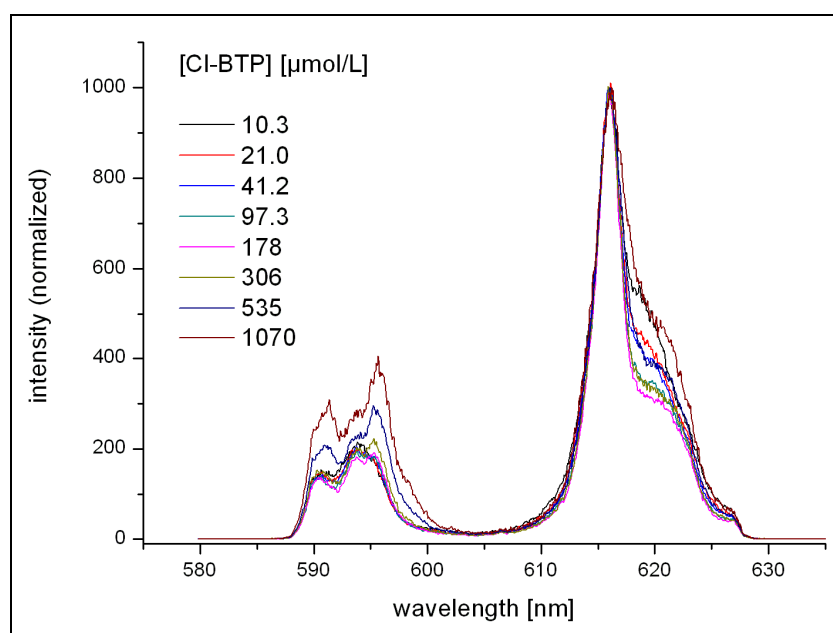
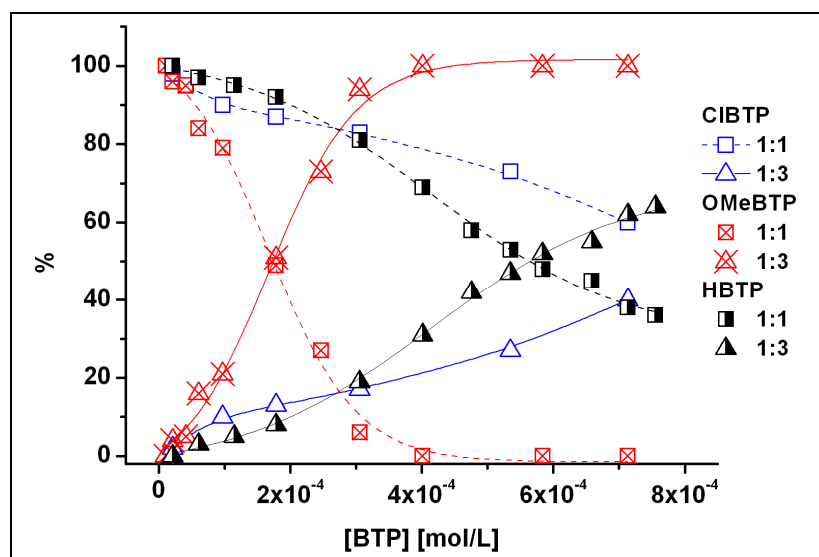


Abb. 8.32: Normierte Fluoreszenzspektren von Eu(III) mit Cl-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Eu(III)-Konzentration von  $2.41 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

Analog der Komplexbildung von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  mit *n*-Pr-BTP in 1-Octanol findet in Gegenwart steigender BTP-Konzentrationen auch mit OMe-BTP und Cl-BTP die Bildung einer 1:1- und einer 1:3-Komplexspezies statt, was anhand einer Steigungsanalyse bestätigt wurde. Der 1:3-Komplex konnte anhand der Lage der Emissionsmaxima und der Form der Fluoreszenzbanden als  $[\text{Eu}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Spezies identifiziert werden. Die Verteilung der beiden Komplexspezies in Gegenwart steigender BTP-Konzentrationen der substituierten Liganden ist in Abb. 8.33 dargestellt und der Speziesverteilung von *n*-Pr-BTP gegenübergestellt. Es ist eine deutliche Korrelation zwischen der Basizität des Liganden und der Bildung von 1:3-Komplexen mit Eu(III) zu erkennen. Das stärker basische OMe-BTP bildet bereits bei geringen Ligandenkonzentrationen einen 1:3-Komplex mit Eu(III), während die Bildung des 1:3-Komplexes des schwächer basischen Cl-BTP erst bei hohen Ligandenkonzentrationen stattfindet. Die Tendenz zur Bildung des 1:3-Komplexes im Falle des nicht-substituierten HBTP, welches als Referenz dient, liegt zwischen der der substituierten BTPs, was im Einklang mit der Basizität der Liganden steht.

Anhand der Speziesverteilung wurden die Stabilitätskonstanten nach Gl. 8.5 berechnet (Tab. 8.5). Während die Stabilitätskonstante  $\log K_{13}$  des HBTP-Komplexes 6.48 beträgt, weist der entsprechende OMe-BTP-Komplex eine um eine Größen-

ordnung höhere Stabilitätskonstante von  $\log K_{13} = 7.72$  auf. Die Stabilitätskonstante des  $[\text{Eu}(\text{Cl-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexes beträgt hingegen nur  $\log K_{13} = 5.78$ .



Tab. 8.5: Stabilitätskonstanten  $K_{13}$  der  $[\text{Eu}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexe gemäß Gl. 8.5.

L	$\log K_{13}$
OMe-BTP	7.72
HBTP	6.48
Cl-BTP	5.78

Abb. 8.33: Speziesverteilung von Eu(III)-Komplexen in 1-Octanol bei steigender BTP-Konzentration aus der Peakentfaltung der Emissionsspektren.  $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{ini}} = 2.41 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

### 8.2.3 NMRD-spektroskopischer Vergleich der Komplexspezies

Die Kernspinresonanzdispersionsspektroskopie (NMRD) erlaubt die spektroskopische Bestimmung der Abschirmung eines paramagnetischen Kerns von der umgebenden Lösung durch koordinierte Liganden. Des Weiteren können Rückschlüsse auf die Beweglichkeit von Komplexen erhalten werden, woraus auf die relativen Volumina der Komplexe geschlossen werden kann. Um etwaige Unterschiede der Komplexgeometrien der Lanthanidkomplexe mit substituierten BTPs zu untersuchen, wurden deren 1:3-Komplexe aus  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3$  in absolutem Acetonitril präpariert und deren Relaxivität in Abhängigkeit der Frequenz bestimmt.

Die Relaxivitäten der  $[\text{Gd}(\text{BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe der beiden substituierten BTP-Liganden OMe-BTP und Cl-BTP in Acetonitril in Abhängigkeit von der Frequenz sind in Abb. 8.34 gezeigt und dem  $[\text{Gd}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplex gegenübergestellt.



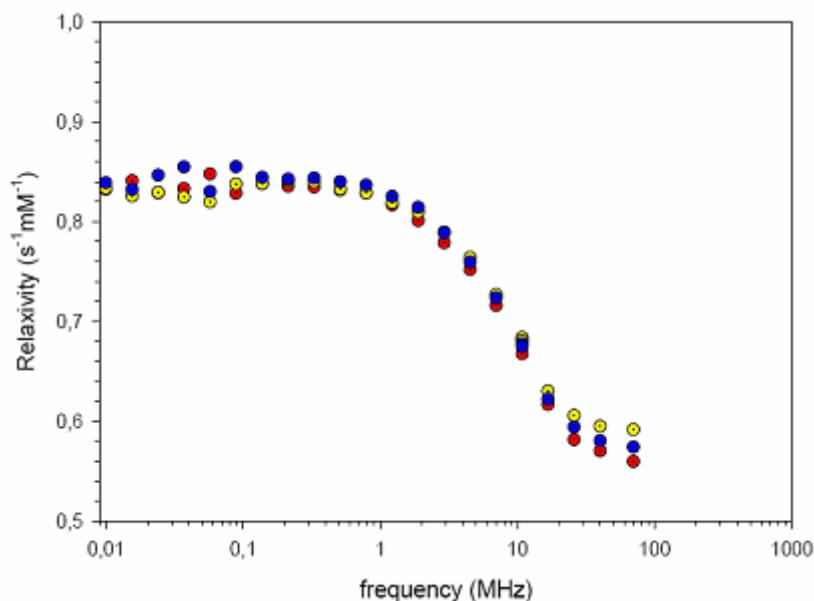


Abb. 8.34: Abnahme der Relaxivität verschiedener Gd(III)-BTP 1:3-Komplexe als Funktion der Frequenz.  $[\text{Gd}(\text{BTP})_3]^{3+} = 1.373 \text{ mmol/L}$  in Acetonitril. L = OMe-BTP (gelb), HBTP (blau), Cl-BTP (rot).

Alle Komplexe weisen für niedrige Frequenzen ein Plateau bei etwa  $0.84 \text{ (s}\cdot\text{mM)}^{-1}$  auf, was auf eine vergleichbare Abschirmung der paramagnetischen Kerne hindeutet. Ab einer Frequenz von 0.5 MHz verringert sich die Relaxivität für alle Komplexe gleichförmig und erreicht ein weiteres Plateau bei  $0.57 \text{ (s}\cdot\text{mM)}^{-1}$  bei einer Frequenz von 70 MHz. Der gleichförmige Abfall der Relaxivitäten bestätigt die strukturelle Vergleichbarkeit der verschiedenen Komplexe. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den fluoreszenzspektroskopischen Ergebnissen bezüglich der Isostrukturalität der Komplexspezies. Sie bestätigen, dass Unterschiede bezüglich der Komplexbildungseigenschaften der Liganden ausschließlich auf Veränderungen der Elektronenstruktur und nicht auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen sind.

#### 8.2.4 XPS-Untersuchungen der freien Liganden und der Komplexspezies

Um Unterschiede in der Elektronenverteilung zwischen den einzelnen BTP-Liganden spektroskopisch zu erfassen, wurden in Analogie zu den XPS-Untersuchungen mit *n*-Pr-BTP (siehe Kap. 8.1.6) auch die Röntgenphotoelektronenspektren der substituierten BTP-Liganden aufgenommen. Die N 1s- und C 1s-Spektren von OMe-BTP und Cl-BTP sind in Abb. 8.35 einander gegenübergestellt. Das N 1s-Spektrum von OMe-BTP weist im Vergleich zum Spektrum des Cl-BTPs eine betonte Schulter bei ca. 399.5 eV auf. Anhand der Ergebnisse mit *n*-Pr-BTP kann

geschlossen werden, dass diese durch Unterschiede in der Elektronendichte des Stickstoffatoms hervorgerufen wird. Die relative Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien spiegelt den elektronenschiebenden der Methoxyfunktion wider und steht im Einklang mit der höheren Basizität von OMe-BTP (siehe Kap. 6). Andererseits zeigt der Vergleich der C 1s-Spektren im Falle des Cl-BTPs eine ausgeprägte Schulter im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome. Dies deutet auf eine relative Verringerung der Elektronendichte im aromatischen System hin und ist eine Folge des Akzeptorcharakters der Chlorfunktion. Im Bereich der aliphatischen Kohlenstoffatome treten keine signifikanten Unterschiede auf.

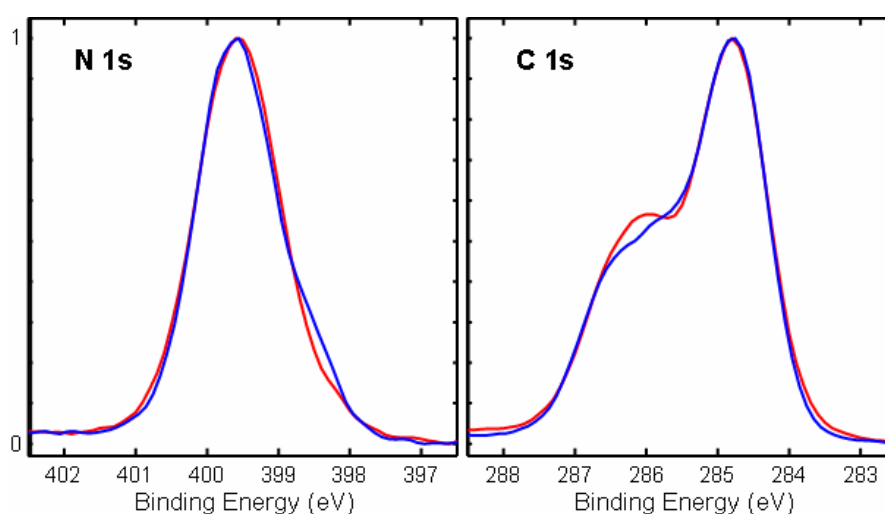


Abb. 8.35: N 1s- (links) und C 1s-Spektrum (rechts) von OMe-BTP (blau) und Cl-BTP (rot).

Zusätzlich zu den freien Liganden wurden auch die  $[\text{Eu}(\text{BTP})_3](\text{OTf})_3$ -Komplexe spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 8.36 einander gegenübergestellt und mit den Spektren der freien Liganden verglichen. Im Komplex sind die Maxima der N 1s-Spektren in beiden Fällen in Relation zum freien Liganden um 0.3 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, was auf eine Verringerung der Elektronendichte im aromatischen System als Folge der Komplexbildung hindeutet. Auch das C 1s-Spektrum zeigt im Vergleich zwischen Komplex und freiem Liganden im Falle der aromatischen Kohlenstoffatome eine Verschiebung von 0.3 eV zu höheren Bindungsenergien und ist somit konsistent mit der ermittelten Verschiebung im N 1s-Spektrum.

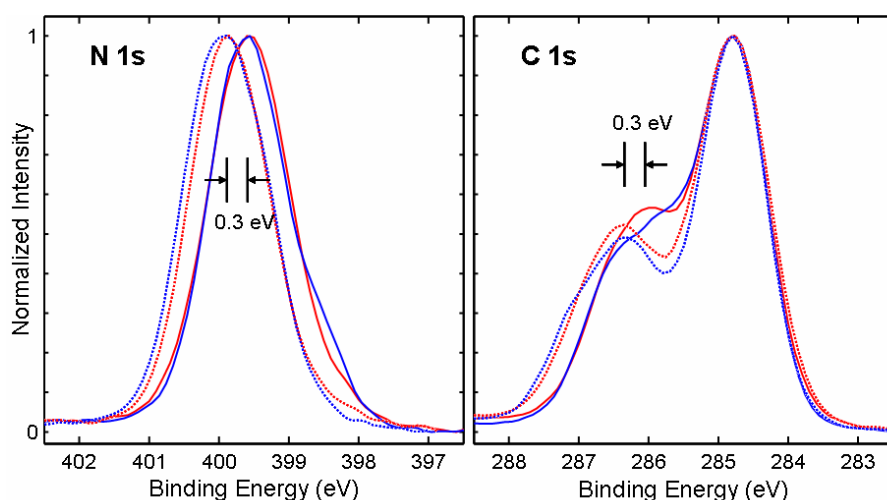


Abb. 8.36: Vergleich der N 1s- (links) und C 1s-Spektren (rechts) von OMe-BTP (blau, Linie) und Cl-BTP (rot, Linie) und der entsprechenden  $[\text{Eu}(\text{BTP})_3](\text{OTf})_3$ -Komplexe (Punkte, Farben wie zuvor).

### 8.2.5 NMR-spektroskopische Untersuchung der freien Liganden und der Komplexspezies

Durch NMR-Spektroskopie kann die chemischen Verschiebungen  $\delta$  eines betrachteten Nuklids in Relation zu einem standardisierten Referenzmolekül bestimmt werden. Die chemische Verschiebung eines Nuklids erlaubt Rückschlüsse auf die Elektronenverteilung in dessen chemischer Umgebung. Bei Verringerung der Elektronendichte in der Umgebung eines Kerns verschiebt sich dessen Signal im Allgemeinen zu höheren Werten (Tieffeldverschiebung). Die chemischen Verschiebungen der H-3- und H-5-Protonen des Pyridinrings sowie der pseudobenzylischen Protonen in Nachbarstellungen der Triazine der freien BTP-Liganden in Chloroform sind in Tab. 8.6 zusammengestellt. Der Elektronendonator-Charakter der Methoxygruppe wird

anhand der schwächeren Tieffeldverschiebung der H-3/5-Protonen bestätigt. Ein signifikanter Einfluss der Substituenten auf die Alkylseitenketten besteht jedoch nicht, was anhand der vergleichbaren chemischen Verschiebungen der pseudobenzylischen Protonen (H-1'') gezeigt werden konnte. Hieraus können Rück-

Tab. 8.6: Chemische Verschiebungen der H-3/5- und H-1''-Protonen verschiedener BTP-Liganden in Acetonitril.

	H-3/5	H-1''
OMe-BTP	8.32	2.96
HBTP	8.70	2.90
Cl-BTP	8.69	2.90

schlüsse auf die elektronische Struktur des aromatischen Systems der Liganden gezogen werden. Die Veränderung der elektronischen Struktur durch die Substituenten ist auf den Pyridinring beschränkt, während die elektronische Struktur

der Triazinringe unbeeinflusst bleibt. Dies deutet auf eine geringe Resonanzstabilisierung zwischen den aromatischen Ringen hin.

In Abb. 8.37 ist das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des freien OMe-BTP-Liganden in Chloroform gezeigt und dem des  $[\text{Yb}(\text{OMe-BTP})_3](\text{ClO}_4)_3$ -Komplex in Acetonitril in Abb. 8.38 gegenübergestellt. Das Spektrum des Komplexes weist im Vergleich zu dem des freien Liganden, induziert durch die Anwesenheit des paramagnetischen Yb(III)-Ions, Verschiebungen der einzelnen Protonensignale sowohl in die Hochfeld- als auch in die Tieffeldregion auf.

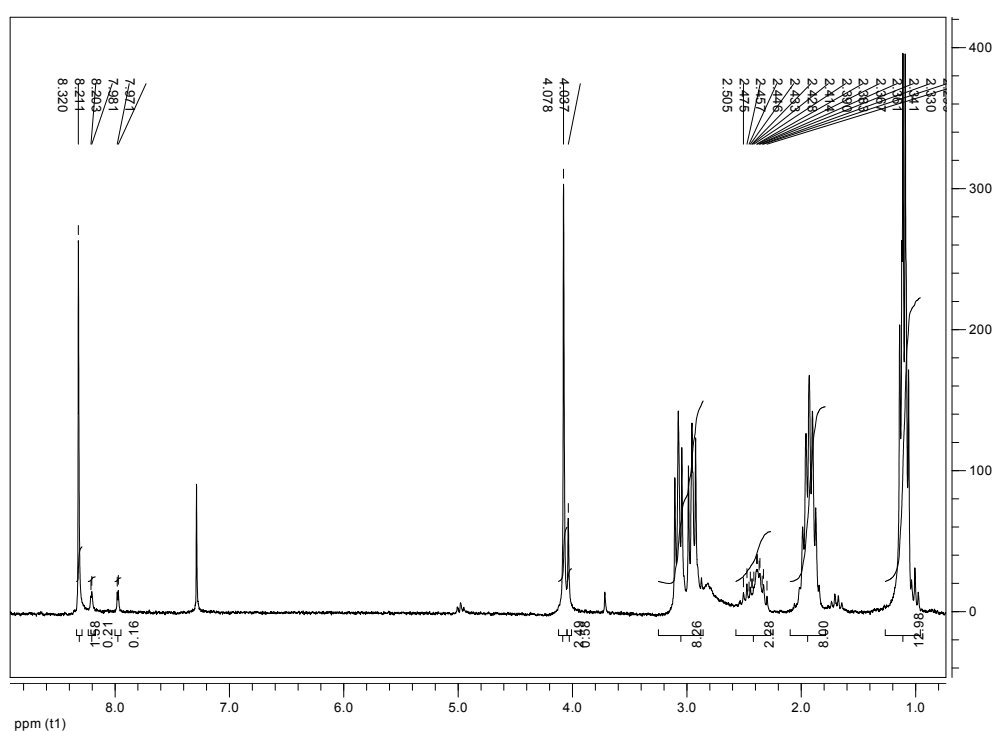


Abb. 8.37: 250 MHz  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von OMe-BTP in  $\text{CDCl}_3$ .

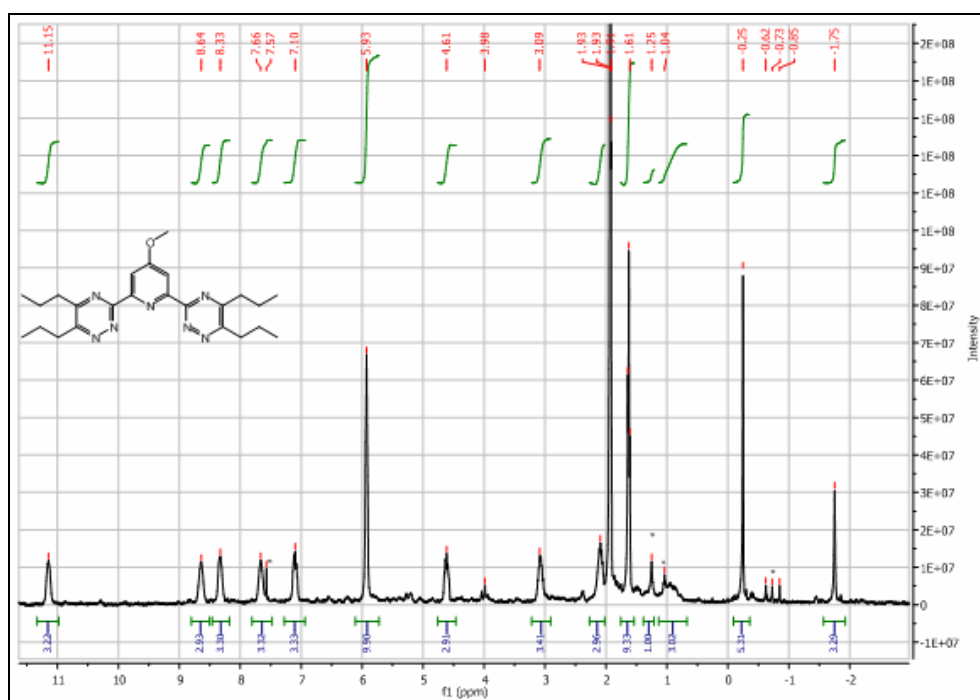
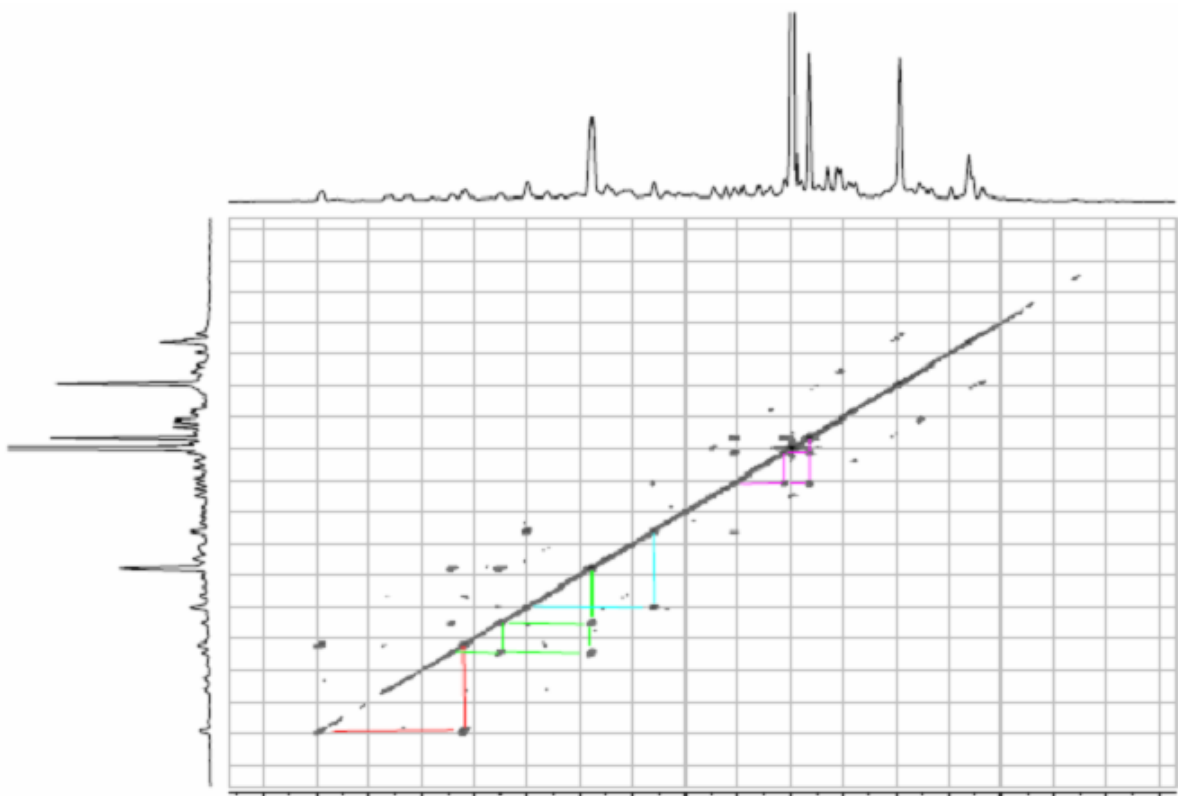


Abb. 8.38: 250 MHz  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des 1:3-Komplexes von Yb(III) mit OMe-BTP in Acetonitril.

Die Zuordnung der einzelnen Signale wurde anhand eines zweidimensionalen H,H-COSY vorgenommen. Anhand des Spektrums des freien Liganden ist ersichtlich, dass jedes OMe-BTP je zwei paarweise chemisch äquivalente *n*-Propylreste besitzt (siehe Abb. 8.37). Im zweidimensionalen Spektrum des Komplexes konnten jedoch vier chemisch verschiedene Propylresten identifiziert werden (in Abb. 8.39 farblich dargestellt), was auf Unterschiede in der chemischen Umgebung schließen lässt. Des Weiteren weisen die Signale zweier Alkylketten  $^2J$ -Kopplungen auf, welche nur an starren Molekülregionen beobachtet werden können. Dies deutet auf eine eingeschränkte Drehbarkeit der Alkylreste hin. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Alkylketten der BTP-Liganden entgegen der allgemeinen Annahme zu einer nicht paarweise Äquivalenz und zum anderen zwei der Ketten starr fixiert sind.

Abb. 8.39: H,H-COSY von  $[\text{Yb}(\text{OMe-BTP})_3](\text{ClO}_4)_3$  in Acetonitril.

### 8.2.6 Untersuchung des Extraktionsverhaltens

Der Einfluss der Substituenten auf Basizität und Komplexbildung der Liganden wurde anhand spektroskopischer Untersuchungen gezeigt. Zur Untersuchung des Einflusses auf die extraktiven Eigenschaften wurden die Liganden zur flüssig-flüssig-extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) eingesetzt.

Die Untersuchung der Extraktionskinetik erfolgte durch Bestimmung der Verteilungsverhältnisse  $D_M$  in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Phasen. Die zeitliche Entwicklung der Verteilungsverhältnisse der Extraktion mit den substituierten BTP-Liganden ist in Abb. 8.40 gezeigt und mit der des unsubstituierten HBTP verglichen. Es ist ersichtlich, dass zwischen den einzelnen Liganden Unterschiede bezüglich ihrer Extraktionskinetik bestehen. Bei Verwendung von Cl-BTP stellt sich das Phasengleichgewicht bereits nach fünf Minuten Kontaktzeit ein, während die Gleichgewichtseinstellung mit HBTP erst nach 15 Minuten, mit OMe-BTP nach 90 Minuten erfolgt. Zudem unterscheiden sich die BTP-Liganden bezüglich der

Verteilungsverhältnisse der Metallionen, die in der Reihenfolge Cl-BTP, HBPT, OMe-BTP ansteigen.

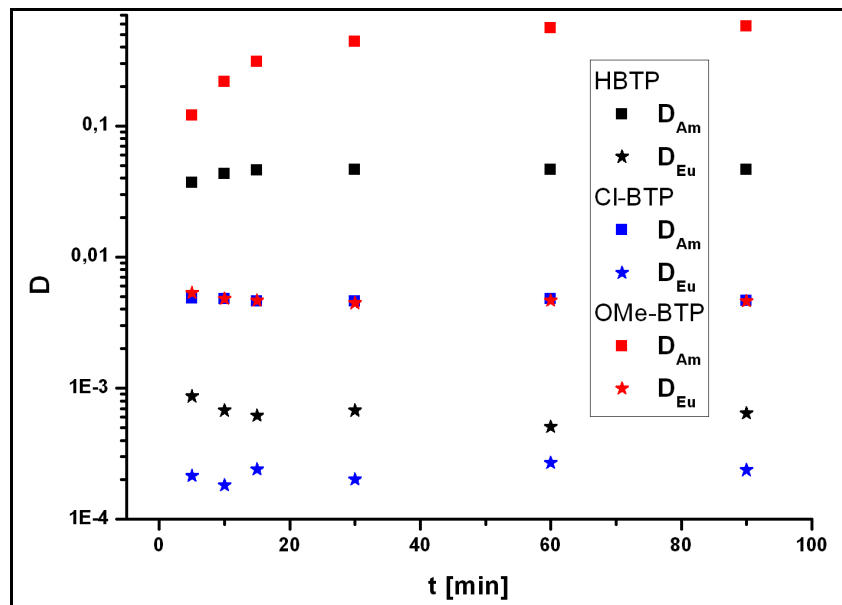


Abb. 8.40: Verteilungsverhältnisse der extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Phasen. Wässrige Phase: Je 1000 Bq  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  in 1 M  $\text{HNO}_3$ ; Organische Phase: 10 mM Ligand in 1-Octanol.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des extrahierten Komplexes wurden Extraktionsversuche mit unterschiedlichen Ligandenkonzentrationen durchgeführt. Aus spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, dass in der organischen Phase ausschließlich 1:3-Komplexe vorliegen [Den05]. 1:1-Komplexspezies wie sie in Rahmen der laserspektroskopischen Untersuchungen auftreten liegen hier nicht vor, da der hohe Ligandenüberschuss eine Verschiebung des Komplexeleichgewichts zugunsten der 1:3-Komplexe bewirkt. Auf Grund der geringen Löslichkeit der Extraktionsliganden in der wässrigen Phase wird angenommen, dass in der wässrigen Phase keine Metallion-BTP-Komplexe vorliegen. Dadurch kann das Verhältnis  $[[M(\text{BTP})_n]^{3+}]/[M(\text{III})]_{\text{aq}}$  im zugrunde liegenden Massenwirkungsgesetzes (Gl. 8.6) als das Verteilungsverhältnis  $D$  ausgedrückt werden (Gl. 8.7).

$$K = \frac{[[M(\text{BTP})_n]^{3+}]_{\text{org}}}{[M(\text{III})]_{\text{aq}} \cdot [\text{BTP}]_{\text{org}}^n} \quad (\text{Gl. 8.6})$$

$$K = \frac{D}{[\text{BTP}]^n} \quad (\text{Gl. 8.7})$$

Durch Umformung von Gl. 8.7 wird Gl. 8.8 erhalten:

$$\log D = \log K + n \log [BTP] \quad (\text{Gl. 8.8})$$

Gemäß Gl. 8.8 wird bei Auftragung von  $\log D$  gegen  $\log [BTP]$  eine Gerade der Steigung  $n$  erhalten, woraus die Zusammensetzung der gebildeten Komplexspezies bestimmt werden kann.

Abb. 8.41 zeigt die Ergebnisse der  $\gamma$ -spektrometrischen Analyse der einzelnen Phasen als Funktion der initialen Ligandenkonzentration. Die Verwendung der initialen Ligandenkonzentration anstelle der Gleichgewichtskonzentration der Liganden ist in diesem Falle zulässig, da zum einen in Relation zur Ligandenkonzentration nur sehr geringe Metallionenkonzentrationen verwendet werden, so dass die Ligandenkonzentration als konstant angenommen werden kann. Zum anderen tritt unter gegebenen Bedingungen nur eine vernachlässigbare Extraktion von Salpetersäure auf [Wei06], weshalb sich die Ligandenkonzentration durch Bildung von Salpetersäureaddukten nicht signifikant ändert.

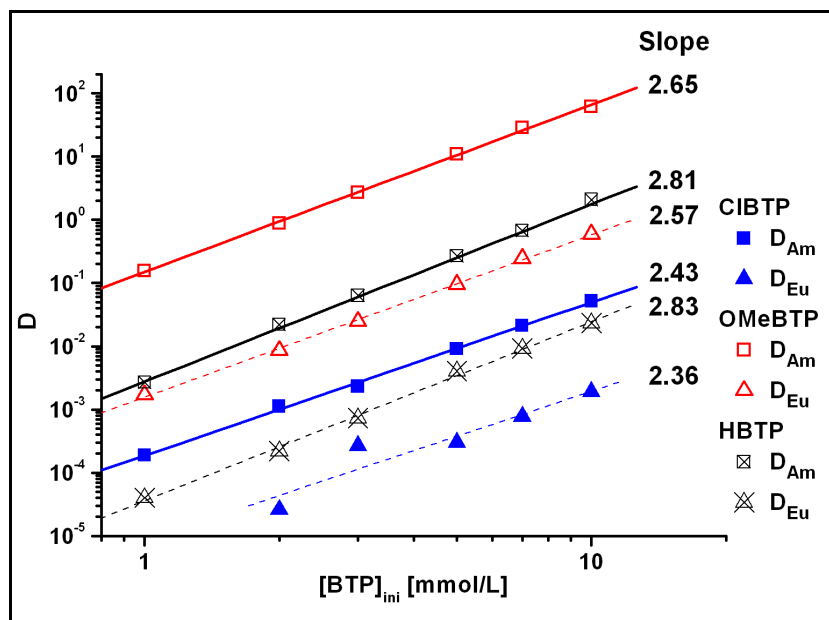


Abb. 8.41: Doppeltlogarithmische Auftragung der Verteilungsverhältnisse aus der extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) mit verschiedenen BTP-Liganden. Organische Phase:  $[BTP]_{ini} = 1-10$  mmol/L in TPH/1-Octanol 7:3; Wässrige Phase: 1000 Bq/mL  $^{152}Eu$  und  $^{241}Am$  und 1 M  $NH_4NO_3$  in 1 mM  $HNO_3$ .



Durch lineare Anpassungen der Verteilungsverhältnisse als Funktion der initialen BTP-Konzentration werden Steigungen zwischen 2.43 und 2.83 erhalten. Gemäß Gl. 8.8 sollte bei Bildung von 1:3-Komplexen eine Steigung von 3 auftreten. Kolarik *et al.* zeigten jedoch, dass durch Bildung oligomerer BTP-Addukte in der organischen Phase geringere Steigungen (ca. 2.5) erhalten werden [Kol99a]. Aus diesem Grund stehen die erhaltenen Steigungen im Einklang mit der Literatur und bestätigen die Bildung von 1:3-Komplexen gemäß Gl. 8.9.



Anhand der Verteilungsverhältnisse der Metallionen ist ersichtlich, dass bei Verwendung des donorststituierten OMe-BTPs höhere Verteilungsverhältnisse als mit dem unsubstituierten HBTP, das als Referenzsubstanz dient, erhalten werden. Bei Extraktion mit dem akzeptorststituierten Cl-BTP werden hingegen niedrigere Verteilungsverhältnisse erzielt. Die Verteilungsverhältnisse der einzelnen Metallionen sowie die resultierenden Trennfaktoren für die Extraktion mittels 5 mM BTP-Lösungen sind in Tab. 8.7 zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen einen signifikanten Einfluss der Ligandenbasizität auf die extraktiven Eigenschaften des Liganden. Die Erhöhung der Elektronendichte des aromatischen Systems, wie es durch die Methoxyfunktion induziert wird, führt zu Erhöhung der Verteilungsverhältnisse und Trennfaktoren. Durch Verringerung der Elektronendichte verschlechtern sich die extraktiven Eigenschaften des Liganden. Dies steht in Übereinstimmung mit den spektroskopisch bestimmten höheren Stabilitätskonstanten der 1:3-Komplexe mit elektronenreichen Liganden.

Tab. 8.7: Verteilungsverhältnisse und Trennfaktoren der Extraktion von Am(III) und Eu(III) mittels verschiedener BTP-Liganden. Organische Phase: 5 mM BTP in TPH/1-Octanol 7:3; Wässrige Phase: Je etwa 1000 Bq/mL  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  in einer 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -haltigen 10 mM  $\text{HNO}_3$ .

L	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	SF
HBTP	0.27	0.004	90
OMe-BTP	10.8	0.10	113
Cl-BTP	0.009	0.0003	27

### 8.3 Untersuchungen zur Komplexierung mit CA-BTP in 1-Octanol

Wie in Kap. 4.3 dargestellt, war die Motivation der Entwicklung von CA-BTP (Abb. 8.42) die Bereitstellung eines hydrolysestabilen Extraktionsliganden mit schneller Extraktionskinetik. Die Synthesevorschrift ist im Anhang beschrieben. Im Folgenden werden thermodynamische Aspekte der Komplexierung von CA-BTP mit Cm(III) und Eu(III) sowie das Extraktionspotential des Liganden untersucht.

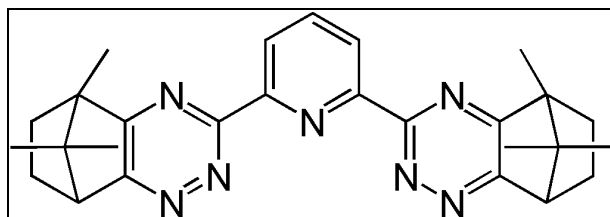


Abb. 8.42: Strukturformel von CA-BTP

#### 8.3.1 Spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III)

Die Komplexierung von Cm(III) mit CA-BTP in 1-Octanol wurde analog der vorangegangenen fluoreszenzspektroskopischen Untersuchung zur Komplexierung mit *n*-Pr-BTP durchgeführt (Kap. 8.1). Die resultierenden Spektren in Gegenwart steigender CA-BTP-Konzentrationen sind in Abb. 8.43 gezeigt.

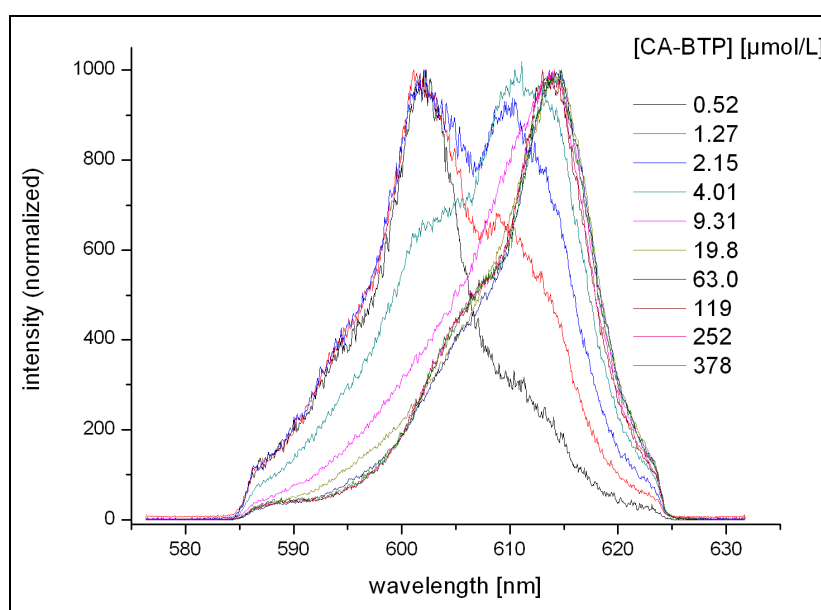


Abb. 8.43: Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit CA-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

Die Zuordnung der Fluoreszenzbanden zu den einzelnen Komplexspezies erfolgte analog den Ergebnissen zur Komplexierung von *n*-Pr-BTP. Der 1:1-Komplex zwischen Cm(III) und CA-BTP bildet sich quantitativ in Anwesenheit von 0.52  $\mu\text{mol/L}$  CA-BTP. Er weist ein Fluoreszenzmaximum bei 603.1 nm auf, welches im Vergleich zum entsprechenden *n*-Pr-BTP-Komplex um 2.1 nm hypsochrom verschoben ist. Dies deutet auf eine schwächere Komplexierung des Cm(III)-Ions hin und könnte eine Folge des höheren sterischen Anspruchs des Liganden sein. Bei weiterer Ligandzugabe bilden sich aus dem 1:1-Komplex zunächst zwei weitere Komplexspezies, die analog der Komplexierung mit *n*-Pr-BTP als 1:2- und 1:3 Spezies identifiziert werden. Die Fluoreszenzspektren der gebildeten Komplexspezies sind in Abb. 8.44 gegenübergestellt.

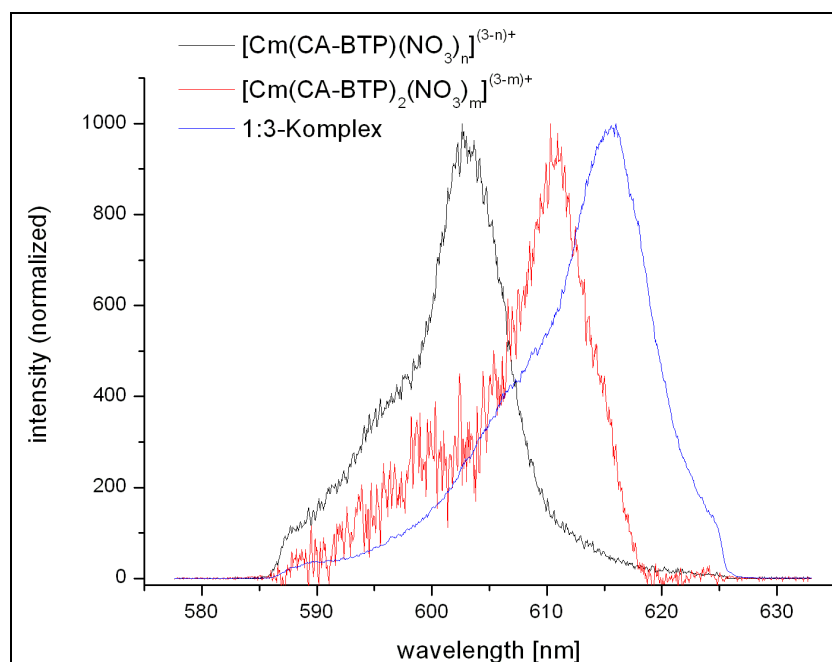


Abb. 8.44: Normierte Emissionsspektren der Komplexe von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  mit CA-BTP in 1-Octanol.

Das Fluoreszenzspektrum der 1:2-Spezies wurde mithilfe einer iterativen Methode aus einem Summenspektrum entwickelt. Es weist ein Emissionsmaximum bei 610.8 nm und besitzt eine heiße Bande an der blauen Flanke. Die Emissionsbande der 1:3-Spezies besitzt ein Fluoreszenzmaximum bei 615.5 nm und weist eine deutliche Verbreiterung an der blauen Flanke auf. Gegenüber dem entsprechenden *n*-Pr-BTP-Komplex ist sie um 2.3 nm bathochrom verschoben.

Die Cm(III)-Fluoreszenzspektren in Gegenwart verschiedener CA-BTP-Konzentrationen wurden mittels Peakentfaltung analysiert und die auftretenden Spezies quantifiziert. Die Verteilung der Cm(III)-Spezies in Abhängigkeit von der CA-BTP-Konzentration ist in Abb. 8.45 gezeigt. Auffällig ist der hohe Anteil des 1:2-Komplexes, welcher mit einem maximalen Anteil von 28 % der gesamten Cm(III)-Konzentration deutlich höher ist als dies bei den bisher untersuchten BTP-Liganden der Fall war. Dies ist ebenfalls auf den hohen sterischen Anspruch von CA-BTP zurückzuführen, welcher die Substitution der gebundenen Nitrationen des  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_2(\text{NO}_3)_n]^{(3-n)+}$ -Komplexes durch ein weiteres CA-BTP-Molekül erschweren.

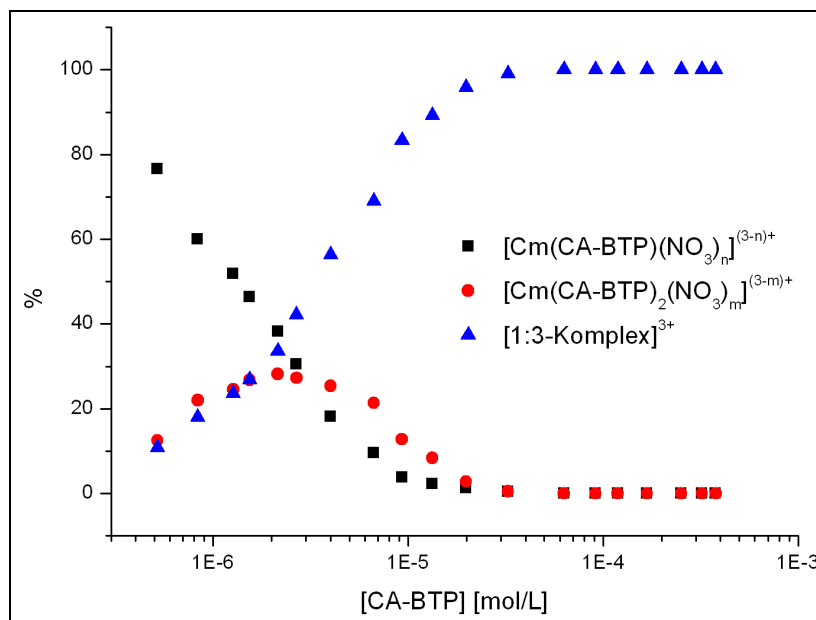
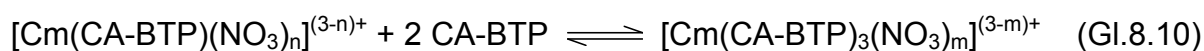


Abb. 8.45: Speziesverteilung der Cm(III)-Komplexspezies mit CA-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der CA-BTP-Konzentration.  $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{ini}} = 1.72 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{CA-BTP}]_{\text{ini}} = 5.17 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ .

### 8.3.2 Identifizierung der Cm(III)-Komplexspezies

Gemäß Gl. 8.2 besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_n]^{3+}/[\text{Cm}(\text{CA-BTP})]^{3+}$  und dem Logarithmus der freien CA-BTP-Konzentration mit der Steigung  $n$ . Eine entsprechende Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der 1:3-Spezies und dem 1:1-Komplex ist in Abb. 8.46 gezeigt. Die erhaltene Steigung beträgt  $1.95 \pm 0.04$ , woraus eine Komplexierungsreaktion gemäß Gl. 8.10 folgt.



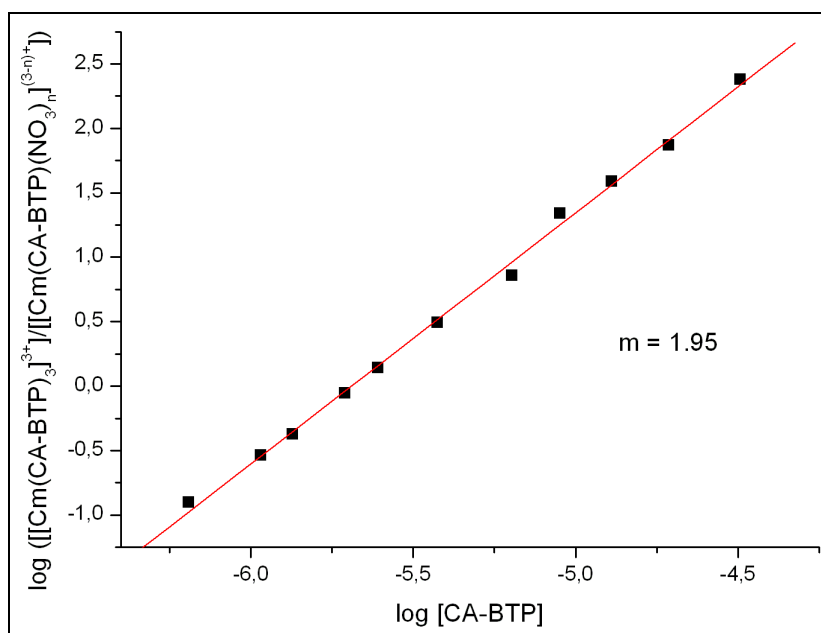


Abb. 8.46: Doppeltlogarithmische Auftragung des  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_3]^{3+} / [\text{Cm}(\text{CA-BTP})(\text{NO}_3)_n]^{(3-n)+}$ -Verhältnis gegen die freie CA-BTP-Konzentration.

Für die Komplexbildung von Cm(III) mit *n*-Pr-BTP wurde die Bildung zweier Spezies der Zusammensetzungen  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$  und  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$  nachgewiesen (siehe Kap. 8.1.2). Der  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplex war hierbei direkt durch Umsetzung von  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  mit *n*-Pr-BTP zugänglich. Aus diesem Grund wurde zur Charakterisierung des vorliegenden 1:3-Komplexes der symmetrische neunfach-koodinierte 1:3-Komplex aus  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  mit CA-BTP präpariert. Dessen Fluoreszenzspektrum weist ein Emissionsmaximum bei 613.5 nm und ist bezüglich der Bandenform mit dem Spektrum des  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes vergleichbar, ist jedoch nicht identisch mit dem Spektrum der vorliegenden 1:3-Spezies (siehe Abb. 8.47). Eine weitere Cm(III)-Komplexspezies mit CA-BTP konnte durch rasche Zugabe eines 300-fachen Ligandenüberschusses zu einer Lösung von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in 1-Octanol spektroskopisch erfasst werden. Das Emissionsspektrum dieser Spezies weist ein Maximum bei 617.5 nm auf und entspricht im Hinblick auf die Lage des Maximums sowie der Bandenform der des zehnfach-koodinierten  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexes (siehe Abb. 8.47). Diese Komplexspezies wandelt sich innerhalb weniger Minuten in den vorliegenden 1:3-Komplex um. Anhand der Emissionsspektren der neun- und zehnfach-gebundenen Komplexspezies kann der vorliegende 1:3-Komplex als 1:1-Mischung der beiden Komplexspezies identifiziert werden. Eine Begründung für das Auftreten der beiden Komplex-

spezies zu gleichen Teilen ist, dass CA-BTP als Racemat eingesetzt wird, weshalb 1:3-Komplexe unterschiedlicher stereochemischer Zusammensetzung gebildet werden können. Das innersphärisch gebundene Nitration eines der Diastereomere des 1:3-Komplexes scheint auf Grund der sterischen Abschirmung durch CA-BTP am Metallion fixiert zu sein, während es im anderen Falle vom Komplexzentrum entfernt werden kann.

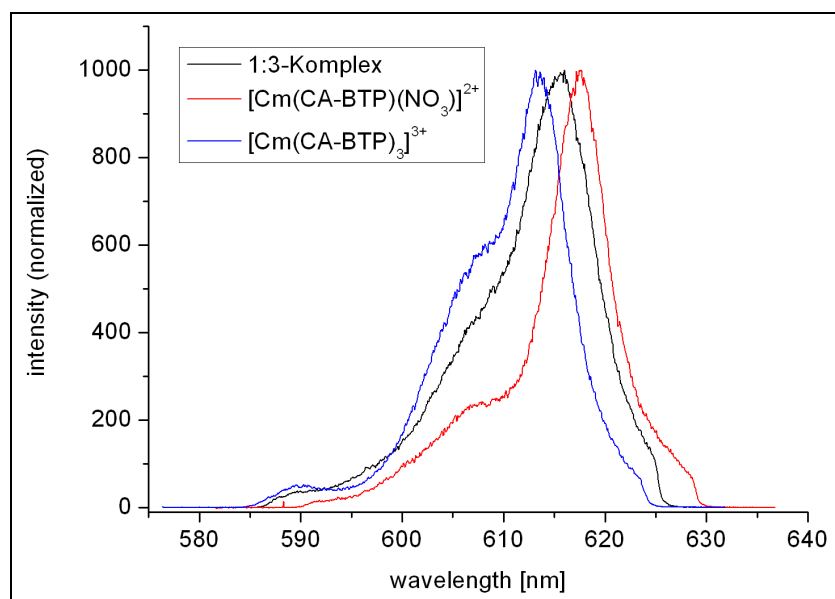


Abb. 8.47: Vergleich der Emissionsspektren von  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_3]^{3+}$  und  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$  und des 1:3-Komplexes in 1-Octanol.

Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten verschiedener 1:3-Komplexe von Cm(III) mit CA-BTP und *n*-Pr-BTP sowie des Komplexgemisches sind in Abb. 8.48 dargestellt. Die Fluoreszenzlebensdauer des Gemisches beider 1:3-Komplexe von Cm(III) mit CA-BTP beträgt 299  $\mu\text{s}$  und unterscheidet sich nicht signifikant von der des  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes sowie der neunfach- und zehnfach-kordinierten 1:3-Komplexe mit *n*-Pr-BTP (siehe Abb. 8.48). Hieraus folgt, dass auch im Komplexgemisch keine Spezies mit quencheden Lösungsmittelmolekülen in der inneren Koordinationssphäre vorhanden ist, was die beschriebene Zusammensetzung der beiden CA-BTP-Komplexspezies bestätigt.

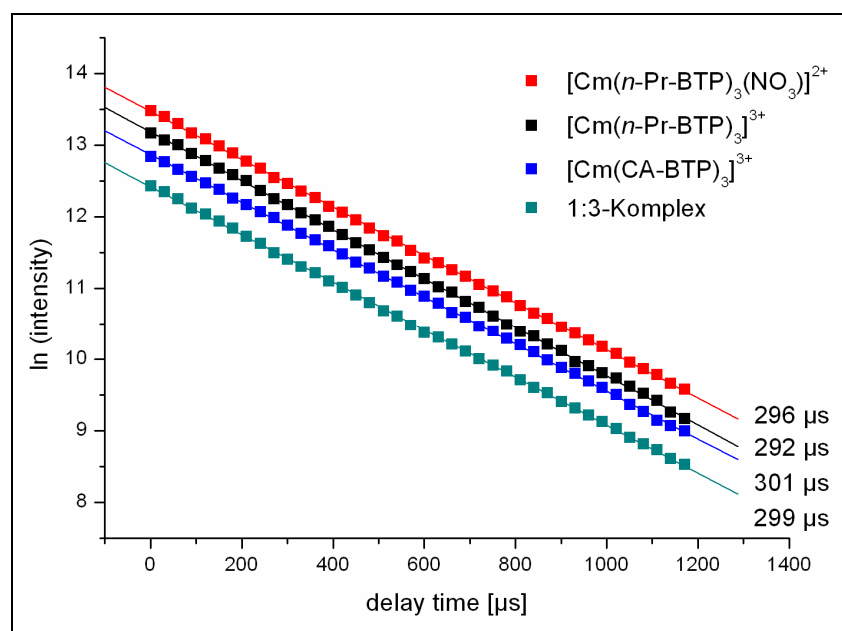


Abb. 8.48: Abnahme der Fluoreszenzintensitäten des  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ - und des  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes als Funktion der Delayzeit.

### 8.3.3 Spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Eu(III)

Analog zu Cm(III) wurde die Komplexierung von Eu(III) mit CA-BTP in 1-Octanol untersucht. Hierzu wurden die Fluoreszenzspektren ausgehend von einer  $2.14 \cdot 10^{-5}$  M Lösung von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in 1-Octanol bei steigender CA-BTP-Konzentration aufgenommen (Abb. 8.49). Die Reinspektren der auftretenden Komplexspezies sind in Abb. 8.50 gegenübergestellt.

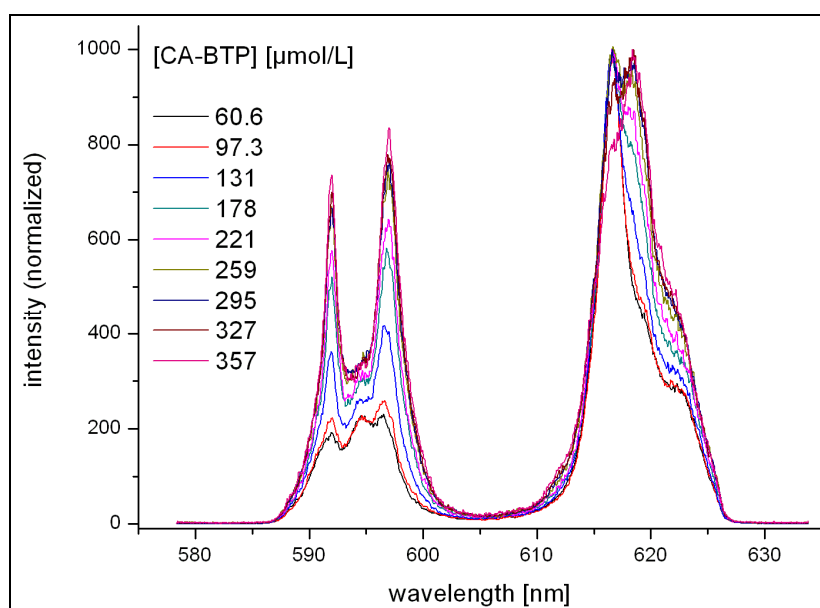


Abb. 8.49: Normierte Fluoreszenzspektren von Eu(III) mit CA-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration.  $[\text{Eu}(\text{III})]_{\text{ini}} = 2.02 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $[\text{CA-BTP}]_{\text{ini}} = 6.06 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

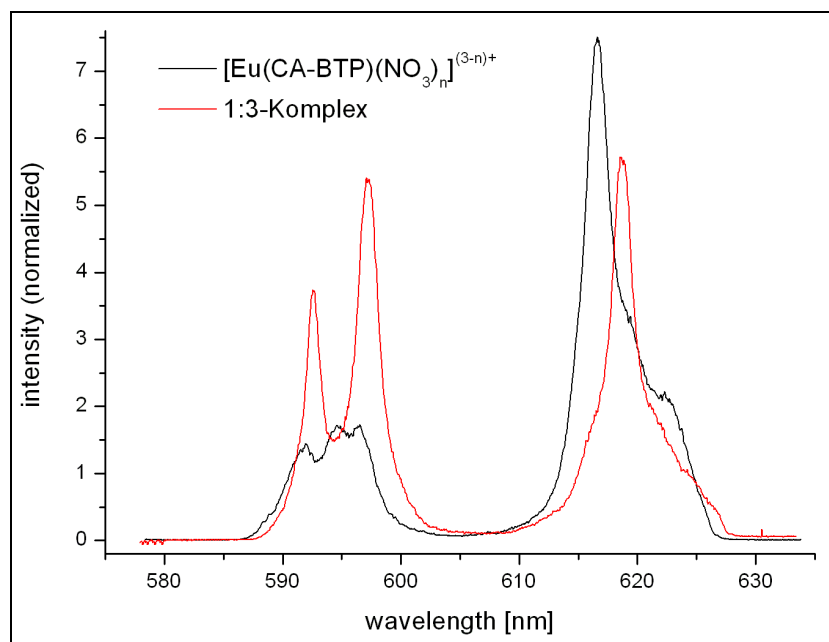


Abb. 8.50: Flächennormierte Emissionsspektren verschiedener Eu(III)-Komplexe mit CA-BTP.

Nach Zugabe von CA-BTP bildet sich ein 1:1-Komplex, welcher nach Zugabe eines zweifachen Überschusses von CA-BTP quantitativ vorliegt. Das Fluoreszenzspektrum weist eine  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Bande mit einer schwach aufgelösten Feinstruktur und einem Emissionsmaximum von 594.2 nm sowie eine  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Bande mit einer Schulter an der roten Flanke und einem Emissionsmaximum bei 616.6 nm auf. Durch sukzessive Erhöhung der CA-BTP-Konzentration bildet sich eine neue Komplexspezies, welche sich anhand ihrer Emissionsbanden signifikant vom 1:1-Komplex unterscheidet. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Untersuchung mit *n*-Pr-BTP konnte diese als 1:3-Komplexspezies identifiziert werden. Die  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Emissionsbande des 1:3-Komplexes weist eine charakteristische Struktur mit zwei Fluoreszenzmaxima bei 592.6 nm und 597.2 nm auf, das Emissionsmaximum des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs liegt bei 618.8 nm. Die Fluoreszenzspektren beider Komplexe stehen in guter Übereinstimmung mit den bisher untersuchten  $[\text{Eu}(\text{BTP})(\text{NO}_3)_3]$ - bzw.  $[\text{Eu}(\text{BTP})_3]^{3+}$ -Komplexen bezüglich Form und Lage der Emissionsmaxima. Die spektroskopisch ermittelte Speziesverteilung ist in Abb. 8.51 gezeigt.



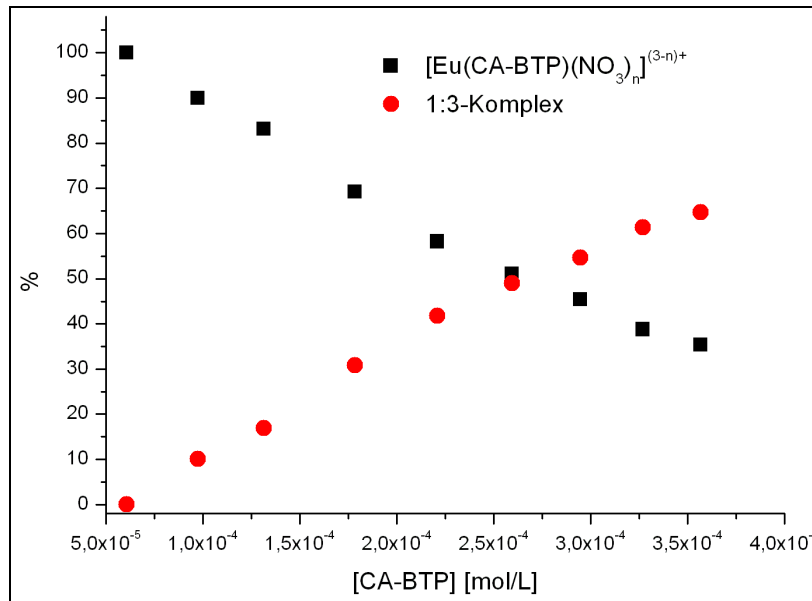


Abb. 8.51: Speziesverteilung der Eu(III)-Komplexspezies mit CA-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der CA-BTP-Konzentration.  $[\text{Eu(III)}]_{\text{ini}} = 2.02 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{CA-BTP}]_{\text{ini}} = 6.06 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

### 8.3.4 Identifizierung der Eu(III)-Komplexspezies

Die logarithmische Auftragung des Konzentrationsverhältnisses  $[\text{Eu(CA-BTP)}_n]^{3+} / [\text{Eu(CA-BTP)}]^{3+}$  gegen den Logarithmus der freien CA-BTP-Konzentration ist in Abb. 8.52 gezeigt. Aus der linearen Anpassung an die Daten wird eine Steigung von  $1.92 \pm 0.04$  erhalten. Auf Grund der Steigung kann die sich bildende Komplexspezies als 1:3-Komplex identifiziert werden.

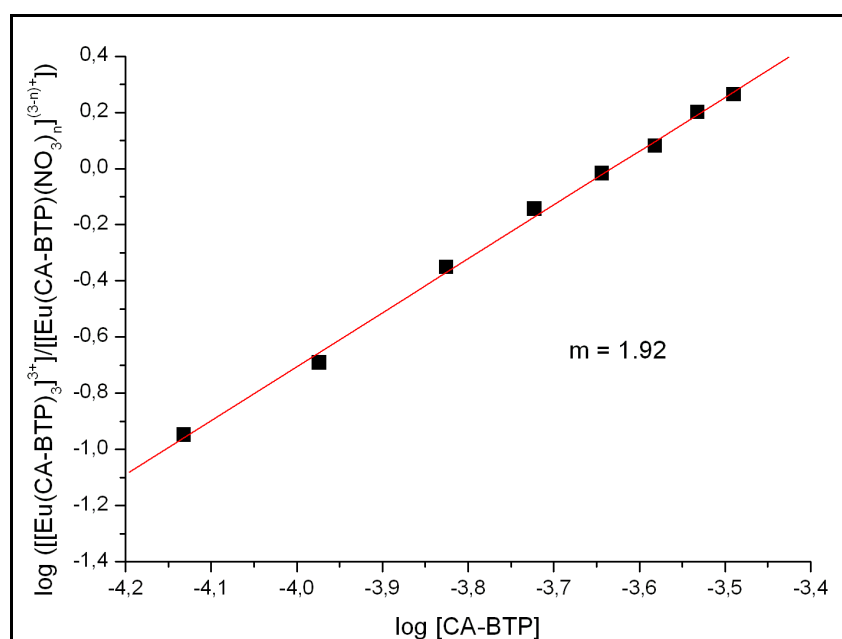


Abb. 8.52: Doppeltlogarithmische Auftragung des  $[\text{Eu(CA-BTP)}_m]^{3+} / [\text{Eu(CA-BTP)(NO}_3)_n]^{(3-n)+}$ -Verhältnis gegen die freie CA-BTP-Konzentration.

In Abb. 8.53 ist die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten des  $[\text{Eu}(\text{CA-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes aufgetragen. Die Fluoreszenzlebensdauer des Komplexes beträgt  $2925 \mu\text{s}$ , weshalb die Anwesenheit quencherender Solvensmoleküle in der inneren Koordinationssphäre ausgeschlossen werden kann.

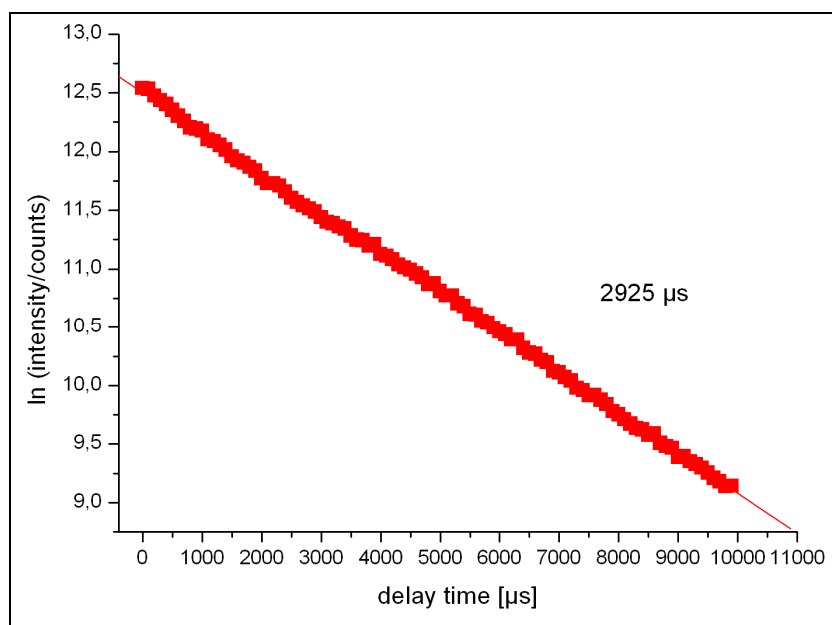
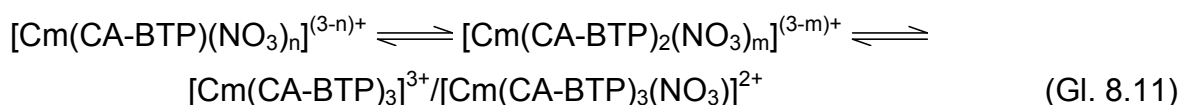


Abb. 8.53: Vergleich der Fluoreszenzintensitäten des  $[\text{Eu}(\text{CA-BTP})_3]^{3+}$ - und des  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes in Abhängigkeit von der Delayzeit.

Analog den Ergebnissen mit Cm(III) handelt es sich bei dem gebildeten 1:3-Komplex ebenfalls nicht um eine einzelne Komplexspezies sondern um ein Gemisch aus den neun- und zehnfach-koordinierten  $[\text{Eu}(\text{CA-BTP})_3]^{3+}$  und  $[\text{Eu}(\text{CA-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexen. Im Gegensatz zu Cm(III) liegen beide Komplexspezies jedoch nicht im Verhältnis 1:1, sondern im Verhältnis 82:16 zugunsten der neunfach-koordinierten Spezies vor. Ein Grund für die Unterschiede im Verhältnis der beiden 1:3-Spezies zwischen den beiden Metallionen könnten die unterschiedlichen Ionenradien der Metallionen sein. Die sich hieraus ergebenden Unterschiede der räumlichen Ausmaße, die zur Besetzung der zehnten Koordinationsstelle zur Verfügung stehen, könnten die Abspaltung des Nitrations in den Eu(III)-Komplexen bewirken. Aus diesem Grund könnte auch die Bildung des sterisch anspruchsvolleren Diastereomers energetisch benachteiligt sein.

### 8.3.5 Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Anhand der Verteilung der Cm(III)-Spezies in Abhängigkeit der CA-BTP-Konzentration (Abb. 8.45) wurden die Stabilitätskonstanten  $K_{12}$  und  $K_{23}$  der stufenweisen Komplexierung nach Gl. 8.11 bestimmt.  $\log K_{12}$  beträgt  $5.60 \pm 0.3$ ,  $\log K_{23}$   $5.82 \pm 0.2$ . Hieraus ergibt sich nach Gl. 8.12 für  $\log K_{13}$  ein Wert von  $11.42 \pm 0.3$ , welcher in guter Übereinstimmung mit der spektroskopischen ermittelten Stabilitätskonstante des  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{3+}$ -Komplexes ( $\log K_{13} = 11.3$ , siehe Kap. 8.1.5) steht.



$$\log K_{12} + \log K_{23} = \log K_{13} \quad (\text{Gl. 8.12})$$

Die Stabilitätskonstante  $K_{13}$  des Eu(III)-Komplexes wurde in analoger Weise anhand der Speziesverteilung (Abb. 8.51) für jede Ligandenkonzentration bestimmt. Die gemittelte Stabilitätskonstante beträgt  $\log K_{13} = 7.27$ . Im Vergleich mit der Stabilitätskonstante des entsprechenden Komplexes mit *n*-Pr-BTP ist sie etwa 0.8 logarithmische Einheiten größer. Die Stabilitätskonstante der Eu(III)-Komplexe ist somit um vier Größenordnungen niedriger als die der Cm(III)-1:3-Komplexe, was eine exzellente Voraussetzung für die selektive Extraktion von An(III) darstellt.

### 8.3.6 Untersuchung der Extraktionseigenschaften von CA-BTP

Bisherige Ansätze zur Verbesserung der Hydrolysestabilität von BTP- und BTBP-Liganden basierten auf der Einführung von Methylgruppen in den pseudo-benzylischen Positionen. Dies bewirkte eine deutliche Verbesserung der Hydrolysestabilität auf Grund des hohen sterischen Bedarfs der organischen Reste, jedoch gleichzeitig eine drastische Abnahme der Komplexierungs- und der Extraktionskinetik. Ähnlich wie der Tetramethylcyclohexyl-Rest ist auch der Campherrest sterisch anspruchsvoll, weist jedoch im Gegensatz zu diesem eine starre gespannte bicyclische Struktur auf. Zur Untersuchung der Extraktionskinetik wurden eine 1 M salpetersaure Lösung in Kontakt mit einer Lösung von CA-BTP in TPH:1-Octanol 1:1 gebracht und die Verteilungsverhältnisse in Abhängigkeit der Zeit bestimmt. Analog

wurde die Transferkinetik von *n*-Pr-BTP untersucht, welches als Referenzligand verwendet wurde. Die Verteilungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Kontaktzeit sind in Abb. 8.54 dargestellt. Beide Liganden weisen eine schnelle Extraktionskinetik in vergleichbarer Größenordnung auf, sodass nach einer Kontaktzeit von 20 Minuten das Phasengleichgewicht erreicht ist. CyMe<sub>4</sub>-BTP weist dagegen eine deutlich langsamere Phasentransferkinetik auf. Unter vergleichbaren Bedingungen erfolgt die Einstellung des Phasengleichgewichts erst nach mehreren Stunden.

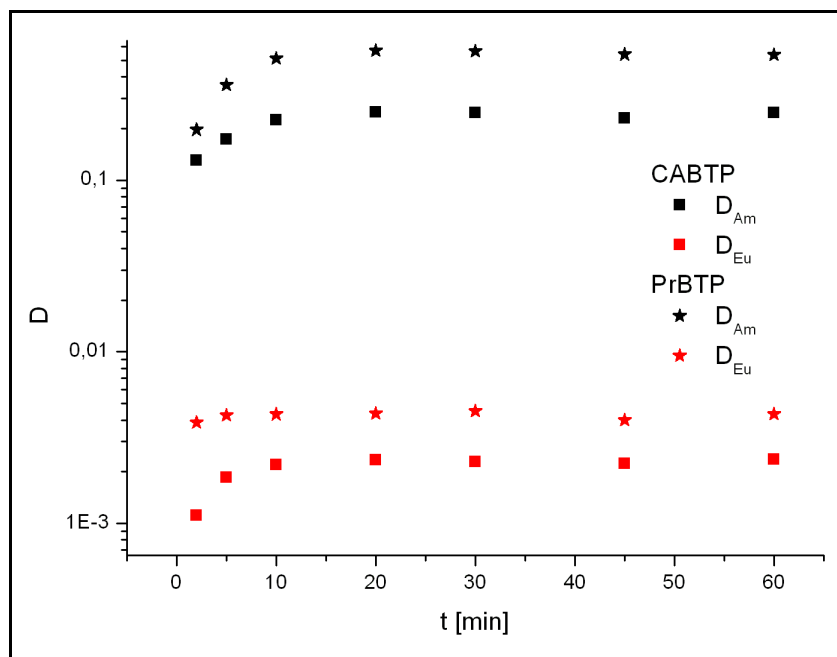


Abb. 8.54: Vergleich der Verteilungsverhältnisse der extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) mit CA-BTP und *n*-Pr-BTP in Abhängigkeit der Kontaktzeit der Phasen. Organische Phase: [BTP]<sub>ini</sub> = 10 mmol/L in TPH/1-Octanol 7:3; Wässrige Phase: 1000 Bq/mL <sup>152</sup>Eu und <sup>241</sup>Am und 1 M HNO<sub>3</sub>.

Daraufhin wurden die Verteilungsverhältnisse von Am(III) und Eu(III) in Abhängigkeit von der CA-BTP-Konzentration untersucht (Abb. 8.55). Die Verteilungsverhältnisse von Am(III) sind unter gleichen Bedingungen etwa zwei Größenordnungen höher als die des Eu(III). Der ermittelte Trennfaktor  $SF_{Am(III)/Eu(III)}$  beträgt 99. Die beobachtete Selektivität ist vergleichbar mit der von anderen bisher untersuchten Extraktionsliganden des BTP-Typs [Kol08].

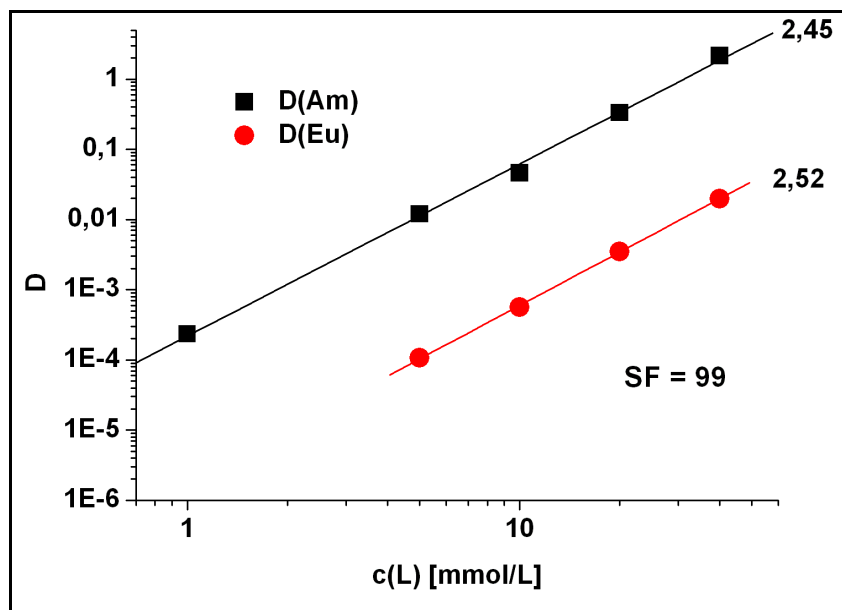
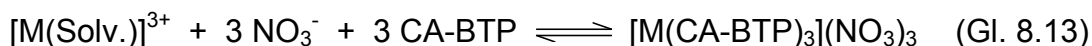


Abb. 8.55: Doppeltlogarithmische Auftragung der Verteilungsverhältnisse aus der extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) mit CA-BTP. Organische Phase:  $[BTP]_{ini} = 1-40$  mmol/L in TPH/1-Octanol 7:3; Wässrige Phase: Je etwa 1000 Bq/mL  $^{152}Eu$  und  $^{241}Am$  und 1 M  $HNO_3$ .

Die aus der linearen Anpassung der Verteilungsverhältnisse in Abhängigkeit der CA-BTP-Konzentration bestimmten Steigung entspricht der Anzahl der gebundenen Liganden je Formeleinheit (siehe Kap. 8.2.7). Die Steigungen der Geraden betragen 2.45 bzw. 2.52 für Am(III) bzw. Eu(III) und stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Extraktionsuntersuchungen mit *n*-Pr-BTP. Die Abweichung von der Steigung 3 ist auf die Bildung oligomerer Addukte aus BTP-Molekülen zurückzuführen ist [Kol99b]. Die Bildung von 1:3-Komplexen steht im Einklang mit den Ergebnissen der laserspektroskopischen bestimmten Komplexzusammensetzung.



Im Rahmen eines technischen SANEX-Prozesses erfolgt die Extraktion der Actiniden in Gegenwart hoher Salpetersäurekonzentrationen, während für die anschließende Rückextraktion der Metallionen schwächer konzentrierte salpetersaure wässrige Lösungen verwendet werden. Abb. 8.56 zeigt die Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der Salpetersäurekonzentration. Das Ansteigen der Verteilungsverhältnisse mit der Säurekonzentration bestätigt qualitativ Gl 8.13, eine quantitative Auswertung müsste gemäß [Wei06] unter Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten sowie der Koextraktion von Salpetersäure durch CA-BTP durchgeführt werden.

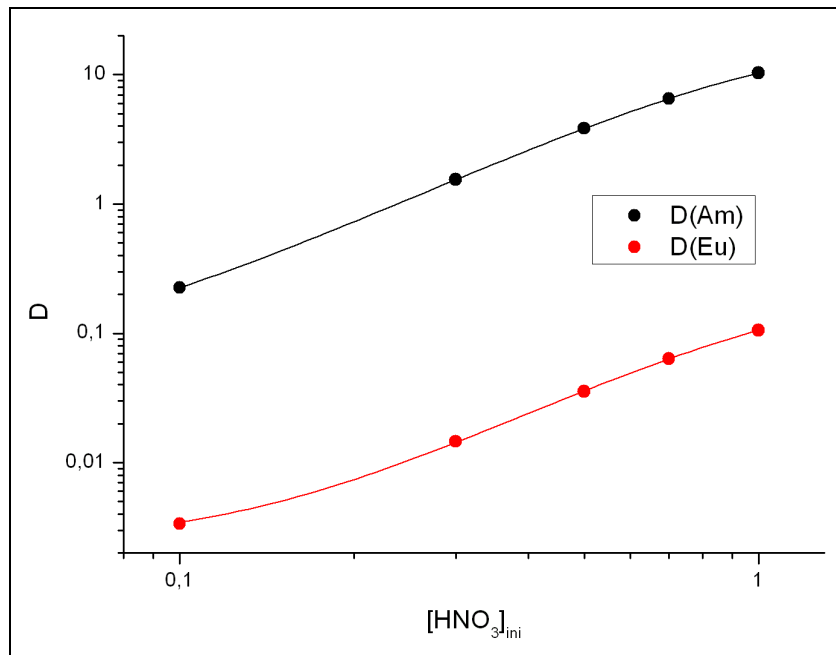


Abb. 8.56: Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit CA-BTP. Organische Phase: [BTP]<sub>ini</sub> = 50 mmol/L in TPH/1-Octanol 7:3; Wässrige Phase: 1000 Bq/mL <sup>152</sup>Eu und <sup>241</sup>Am und 0.1-1 mM HNO<sub>3</sub>.

Zur Untersuchung der Säurestabilität von CA-BTP wurden die Verteilungsverhältnisse in Abhängigkeit der Kontaktzeit der beiden Phasen untersucht. Die resultierende graphische Darstellung ist in Abb. 8.57 gezeigt. Wie aus Abb. 8.57 ersichtlich, ändern sich die Verteilungsverhältnisse erst nach einem Zeitraum von etwa 100 Tagen, was eine ausgezeichnete Hydrolysestabilität des Liganden über diesen Zeitraum bestätigt. Dies zeigt, dass im Einklang mit der Bredtschen Regel keine Wasserstoffabstraktion stattfindet, was ein bedeutendes Ergebnis für ein zukünftiges Design hydrolysestabiler Liganden für den SANEX-Prozess darstellt.

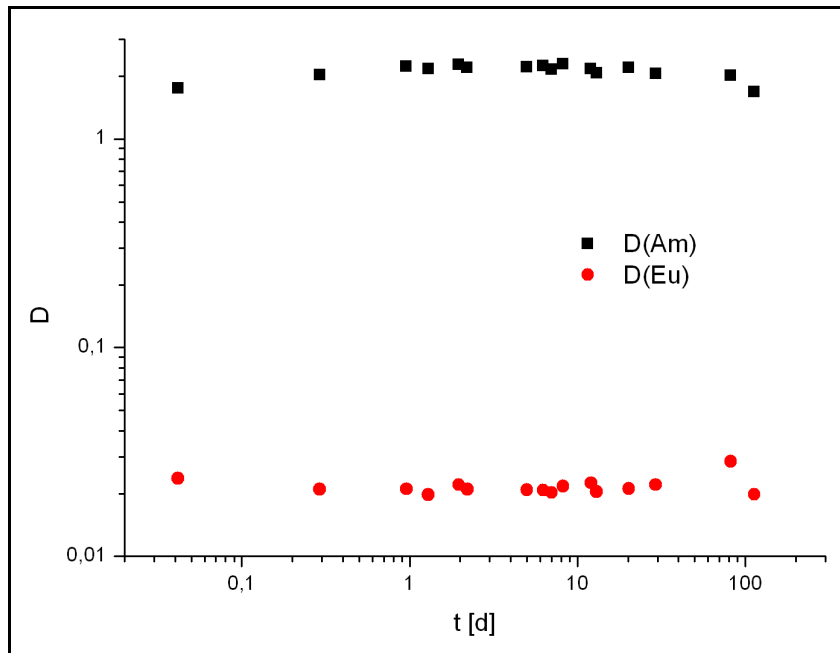


Abb. 8.57: Doppeltlogarithmische Auftragung der Verteilungsverhältnisse aus der extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) mit CA-BTP-Liganden in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. Organische Phase:  $[BTP]_{ini} = 30 \text{ mmol/L}$  in TPH/1-Octanol 7:13; Wässrige Phase: Je etwa 1000 Bq/mL  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  in 1 M  $\text{HNO}_3$ .

#### 8.4 Untersuchungen zur Komplexierung mit *n*-Pr-BTP im wässrigen Medium

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Untersuchungen zur Komplexierung von BTP-Liganden in organischem Medium vorgestellt. 1-Octanol, das als organisches Lösungsmittel im Hinblick auf einen technischen Prozess rein oder in Mischung mit Kerosin eingesetzt wird [Hil02], vermag jedoch 2 mol/L Wasser zu lösen [Vu08], weshalb der Einfluss von Wasser auch in der organischen Phase nicht vernachlässigbar ist. Aus diesem Grund wurden ergänzende Komplexierungsuntersuchungen von *n*-Pr-BTP mit Cm(III) und Eu(III) im wässrigen Medium durchgeführt. Die Löslichkeit von *n*-Pr-BTP in Wasser ist jedoch zu gering um ausreichend konzentrierte Lösungen für spektroskopische Untersuchungen zu präparieren. Aus diesem Grund wurde die Komplexierung in einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Methanol untersucht.

### 8.4.1 Spektroskopische Untersuchungen mit Cm(III)

Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) mit *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1 wurden mithilfe der TRLFS unter Verwendung von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> durchgeführt. Hierzu wurde die Verteilung der auftretenden Komplexspezies bei steigender *n*-Pr-BTP-Konzentration aus den Fluoreszenzspektren bestimmt. Die Entwicklung der Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei steigender *n*-Pr-BTP-Konzentration sind in Abb. 8.58 gezeigt und dem der solvatisierten Cm(III)-Spezies in Wasser:Methanol 1:1 gegenübergestellt, welche ein Emissionsmaximum bei 594.3 nm aufweist (siehe auch Kap. 7.2.1) und bei niedrigen BTP-Konzentrationen die dominante Spezies darstellt.

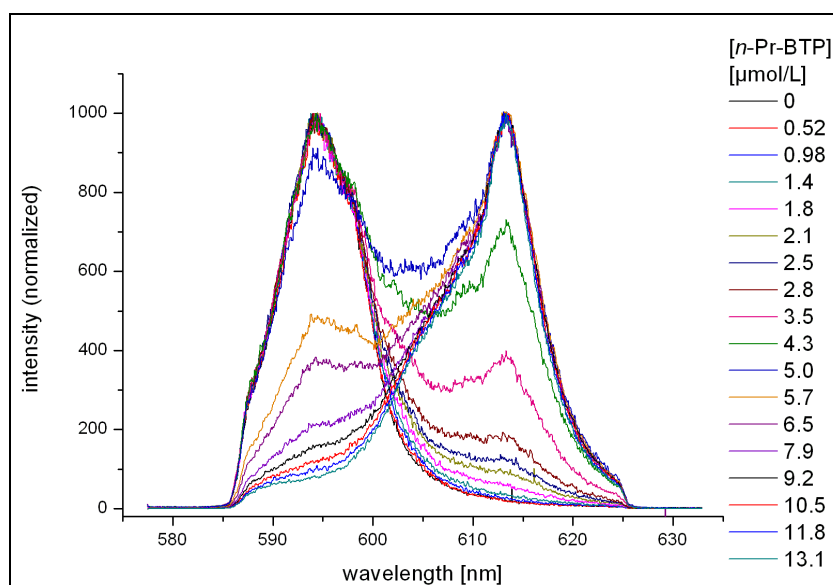


Abb. 8.58: Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Wasser:Methanol 1:1 in Abhängigkeit der *n*-Pr-BTP-Konzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

Ab einer *n*-Pr-BTP-Konzentration von 1.4 µmol/L tritt eine zweite Emissionsbande auf. Die schmale Emissionsbande weist ein Fluoreszenzmaximum bei 613.2 nm auf und besitzt eine charakteristische Verbreiterung an der blauen Flanke. Die starke bathochrome Verschiebung dieser Spezies (Spezies 2) deutet auf eine sehr große Ligandenfeldaufspaltung hin, wie sie bei stark komplexierten Metallionenspezies auftritt. Die Konzentration dieser Spezies steigt mit Erhöhung der Ligandenkonzentration stetig an. Ab einer Ligandenkonzentration von  $1.3 \cdot 10^{-5}$  mol/L ist sie die einzige Cm(III)-Spezies in Lösung. In geringen Konzentrationen tritt eine weitere Komplexspezies mit einem Fluoreszenzmaximum bei 602.0 nm auf (Spezies 1). Ihr



Emissionsspektrum wurde mittels eines iterativen Verfahrens aus einem Summenspektrum entwickelt. Anhand der Bandenform ist davon auszugehen, dass es sich nicht um das Spektrum einer einzelnen Spezies handelt, sondern dass eine weitere Komplexspezies, mit einer Fluoreszenzbande bei 608.8 nm, in sehr geringen Konzentrationen gebildet wird. Die Fluoreszenzspektren aller auftretenden Cm(III)-Spezies sind in Abb. 8.59 gezeigt. Die Fluoreszenzspektren bei verschiedenen *n*-Pr-BTP-Konzentrationen wurden durch Peakentfaltung mittels der Spektren der Reinkomponenten ausgewertet. Die erhaltene Speziesverteilung ist in Abb. 8.60 gezeigt.

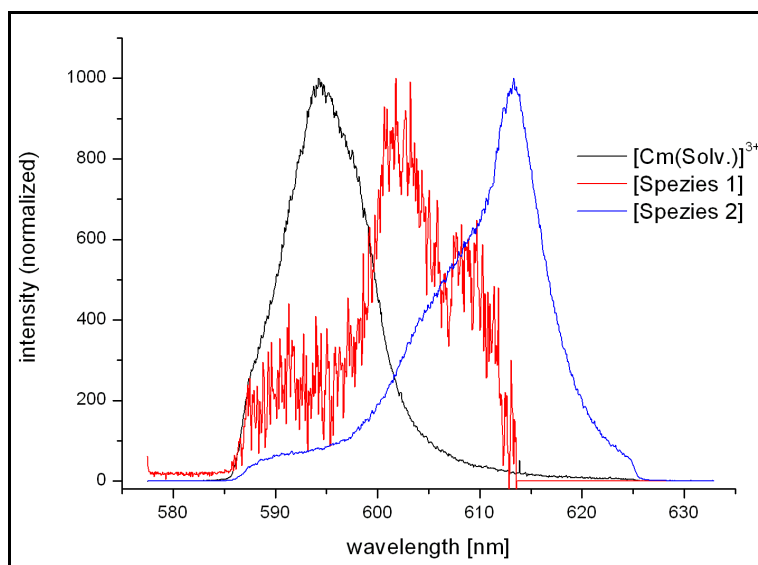


Abb. 8.59: Fluoreszenzspektren der drei Komplexspezies, die mit Cm(III) in Gegenwart von *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1 gebildet werden.

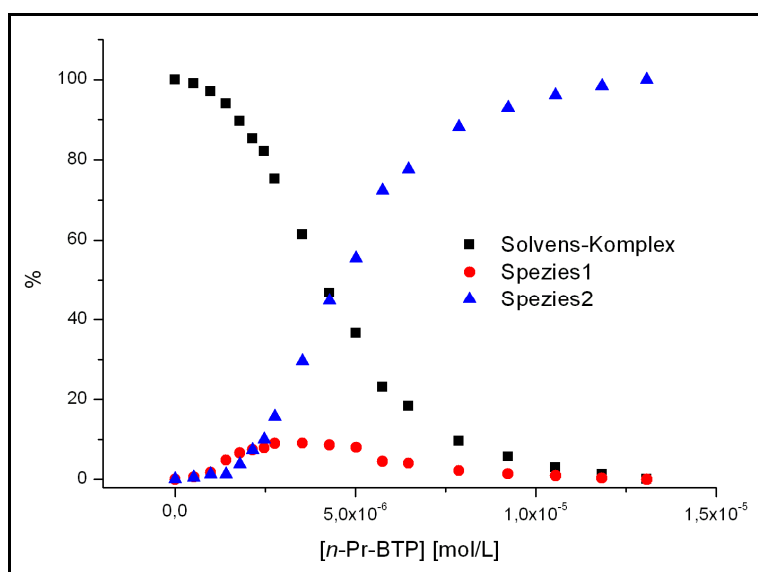


Abb. 8.60: Speziesverteilung von Cm(III)-Komplexen bei steigender BTP-Konzentration in Wasser:Methanol 1:1 ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.  $[Cm^{3+}]_{ini} = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

### 8.4.2 Identifizierung der Cm(III)-Komplexspezies

Die Identifizierung von Spezies 2 erfolgte anhand des Vergleichs der Bandenlage des Emissionsspektrums mit dem Spektrum des bereits bekannten  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes in 1-Octanol (siehe Kap. 8.1.2). Auf Grund der charakteristischen Fluoreszenzbande bei 613.2 nm und der identischen Fluoreszenzlebensdauer von 319  $\mu\text{s}$  konnte Spezies 2 dieser neunfach-kordinierten symmetrischen 1:3-Komplexspezies zugeordnet werden (Abb. 8.61).

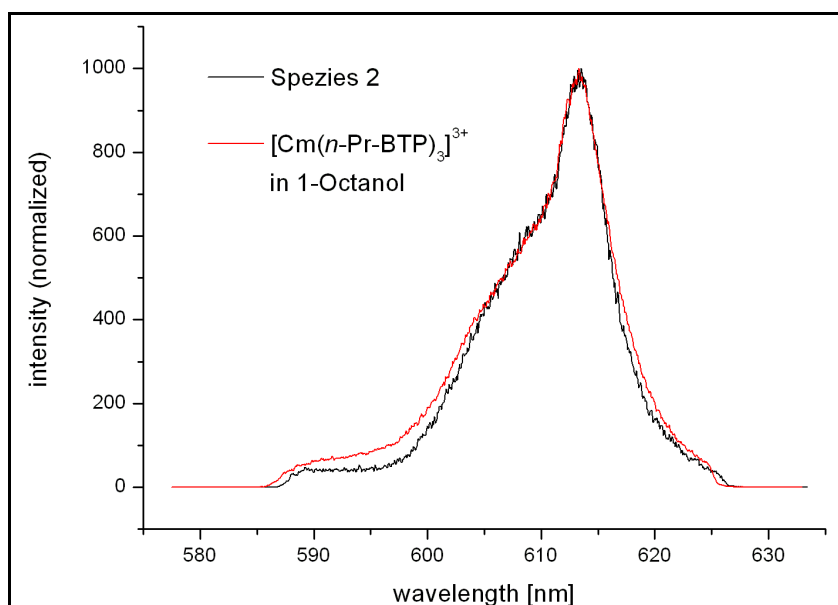


Abb. 8.61: Vergleich der Fluoreszenzspektren von Spezies 2 in Wasser:Methanol 1:1 und  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$  in 1-Octanol.

Abb. 8.62 zeigt die Auftragung des Logarithmus von  $[\text{Spezies 2}] / [[\text{Cm}(\text{Solv.})]^{3+}]$  gegen den Logarithmus der freien  $n\text{-Pr-BTP}$ -Konzentration. Aus der linearen Anpassung der graphischen Darstellung wird eine Steigung von  $2.99 \pm 0.05$  erhalten, was gemäß Gl. 8.2 die Bildung einer 1:3-Komplexspezies bestätigt. Die Bildung der 1:3-Spezies erfolgt nach Gl. 8.14:



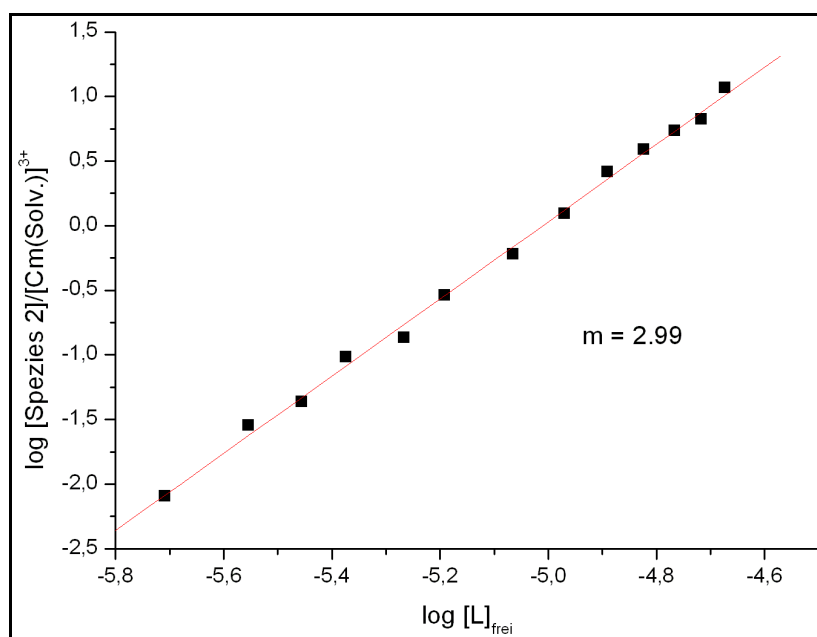


Abb. 8.62: Doppeltlogarithmische Auftragung von  $[\text{Spezies 2}]/[\text{Cm}(\text{Solv.})]^{3+}$  gegen die freie Ligandenkonzentration für die Komplexbildung von Cm(III) mit *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1.

Spezies 1 tritt im Verlaufe der Titration lediglich in geringen Konzentrationen von maximal 9,1 % der gesamten Cm(III)-Konzentration auf. Da diese Spezies nicht als Reinspezies auftritt, ist eine genauere spektroskopische Charakterisierung nicht möglich. Aus der Lage ihres Emissionsmaximums kann jedoch anhand der Ergebnisse aus Untersuchungen im organischen Lösungsmittel (siehe Kap. 8.1.2, [Den05]) darauf geschlossen werden, dass es sich hierbei um einen 1:1-Komplex handelt.

#### 8.4.3 Spektroskopische Untersuchungen mit Eu(III)

Analog zu Cm(III) wurde die Komplexbildung von Eu(III) mit *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1 untersucht. Ausgehend von einer  $2,14 \cdot 10^{-5}$  M Lösung von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser:Methanol 1:1 wurden die Eu(III)-Fluoreszenzspektren in Gegenwart steigender *n*-Pr-BTP-Konzentrationen aufgenommen. Die Entwicklung der Fluoreszenzspektren ist in Abb. 8.63 dargestellt und dem Spektrum des solvatisierten Eu(III)-Komplexes gegenübergestellt. Ab einer Konzentration von  $6,06 \mu\text{mol/L}$  *n*-Pr-BTP erfolgt die Bildung einer Komplexspezies (Spezies 3). Ihr Fluoreszenzspektrum ist in Abb. 8.64 gezeigt und dem der solvatisierten Metallionenspezies gegenübergestellt. Es weist eine aufgespaltene  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Bande mit Emissionsmaxima bei 592,3 nm und 597,1 nm auf. Der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang resultiert in einer schmalen Bande mit einem Emissionsmaximum bei 618,5 nm. Für

die solvatisierte Metallionenspezies beträgt das Intensitätsverhältnis der  ${}^7F_1/{}^7F_2$ -Übergänge 3.18, während es für Spezies 3 0.86 beträgt, was auf die Bildung einer Eu(III)-Spezies mit geringerer Symmetrie hindeutet.

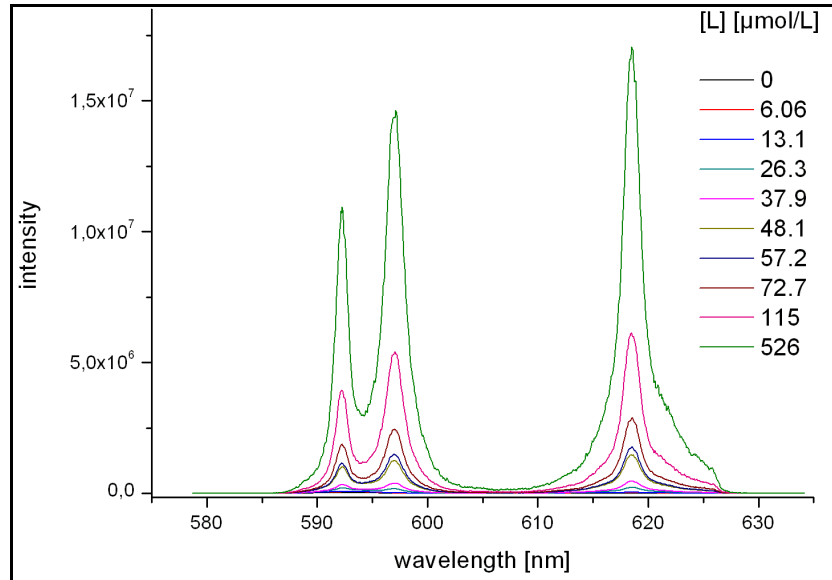


Abb. 8.63: Fluoreszenzspektren von Eu(III) in Wasser/Methanol 1:1 in Abhängigkeit der *n*-Pr-BTP-Konzentration bei einer anfänglichen Eu(III)-Konzentration von  $2.14 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

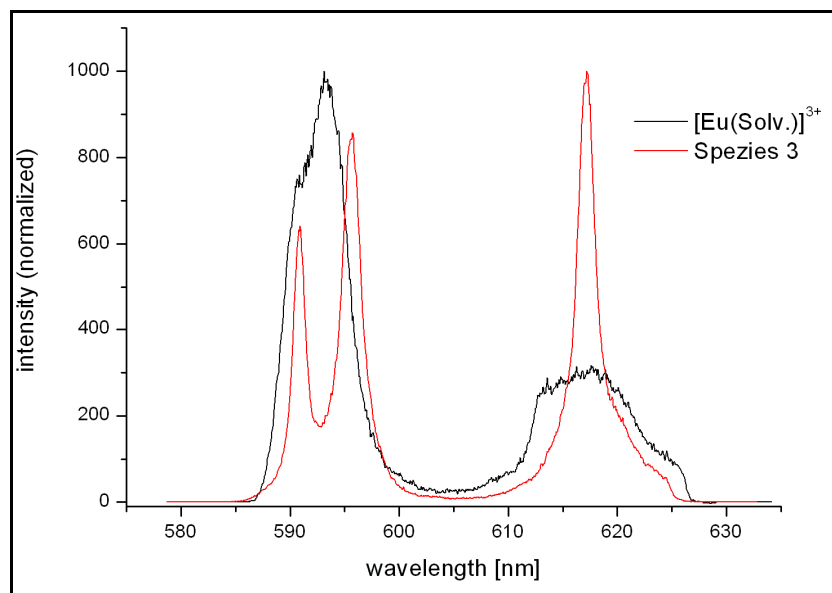


Abb. 8.64: Fluoreszenzspektren der Komplezspezies, die mit Eu(III) in Gegenwart von *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1 gebildet werden.

Wie aus Abb. 8.63 ersichtlich, weist die solvatisierte Metallionenspezies eine deutlich geringere Fluoreszenzintensität als die gebildete Komplezspezies auf, sodass sie

bereits ab einer Ligandenkonzentration von etwa 10  $\mu\text{mol/L}$  nicht mehr detektierbar ist. Dies schließt die Quantifizierung der Eu(III)-Spezies mittels Peakentfaltung aus. Die Konzentration der solvatisierten Metallionenspezies kann jedoch aus der Gesamtfluoreszenzintensität unter der Annahme, dass der Beitrag der solvatisierten Metallionenspezies zur gesamten Fluoreszenzintensität vernachlässigbar ist bestimmt werden. Dabei wird aus der relativen Intensität der Fluoreszenzspektren bei verschiedenen BTP-Konzentrationen im Vergleich zur Intensität des Spektrums bei quantitativem Vorliegen von Spezies 3 ( $[n\text{-Pr-BTP}] > 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) die Konzentration der jeweils gebildeten Komplexspezies ermittelt. Durch Kenntnis der Eu(III)-Gesamtkonzentration kann dann die Konzentration der solvatisierten Metallionenspezies aus der Differenz berechnet werden. Die hieraus ermittelte Speziesverteilung ist in Abb. 8.65 dargestellt.

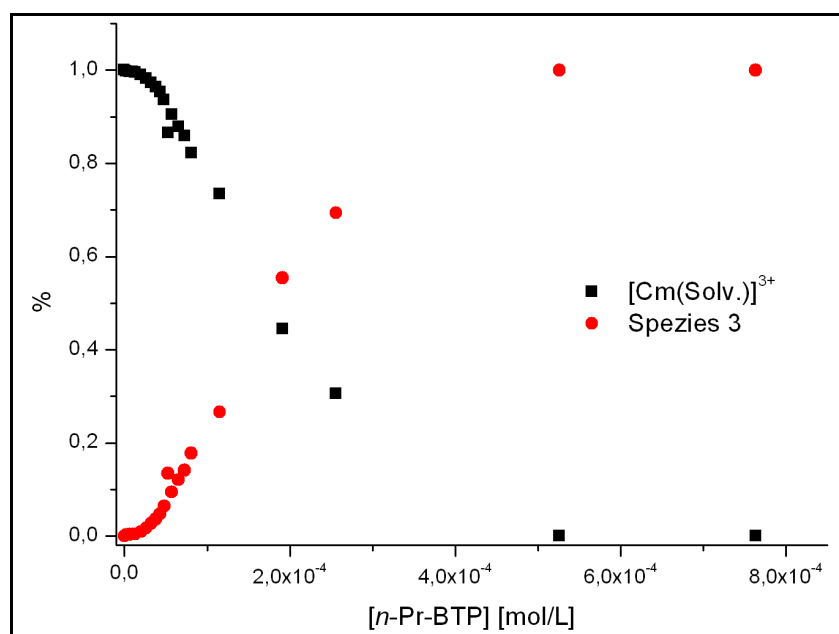


Abb. 8.65: Speziesverteilung aus der relativen Fluoreszenzintensität der Emissionsspektren der Komplexierung von Eu(III) mit *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1. Anfängliche Eu(III)-Konzentration:  $2.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

#### 8.4.4 Identifizierung der Eu(III)-Komplexspezies

Anhand der Lage der Emissionsmaxima und der Bandenform kann Spezies 3 durch Vergleich mit den früheren Untersuchungen in 1-Octanol als  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplex identifiziert werden [Den05]. Es handelt sich dabei um die neunfach-koordinierte Komplexspezies, die in Abwesenheit koordinierender Anionen mit  $n\text{-Pr-BTP}$  aus  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  gebildet wird (siehe Abb. 8.66).

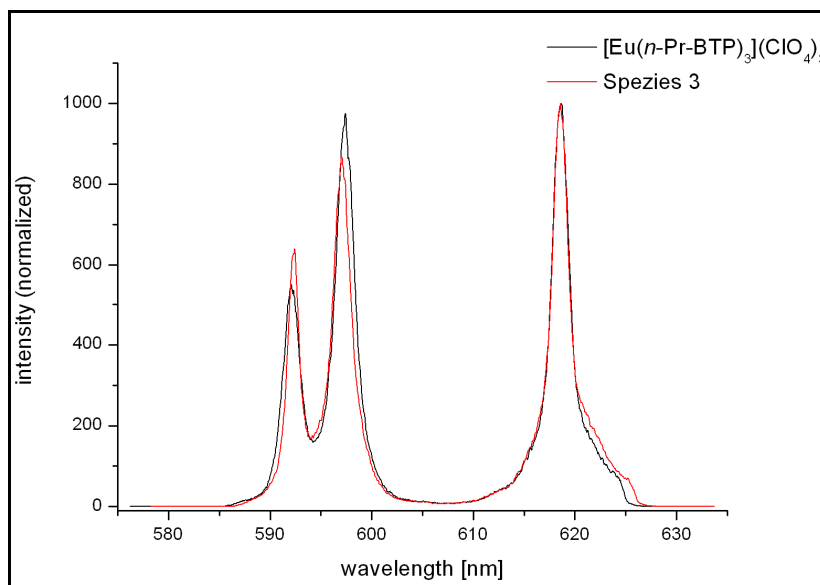


Abb. 8.66: Vergleich der Fluoreszenzspektren von  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3](\text{ClO}_4)_3$  und Spezies 3

Die Bildung des  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes aus der solvatisierten Metallionenspezies mit zunehmender Ligandenkonzentration konnte mittels Steigungsanalyse bestätigt werden. Die aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der Konzentrationsverhältnisse  $[\text{Spezies 3}]/[\text{Eu}(\text{Solv.})]^{3+}$  gegen die freie  $n\text{-Pr-BTP}$ -Konzentration (Abb. 8.67) wird eine Steigung von  $3.06 \pm 0.07$  erhalten. Dies bestätigt die Bildung einer 1:3-Komplexspezies (Spezies 3).

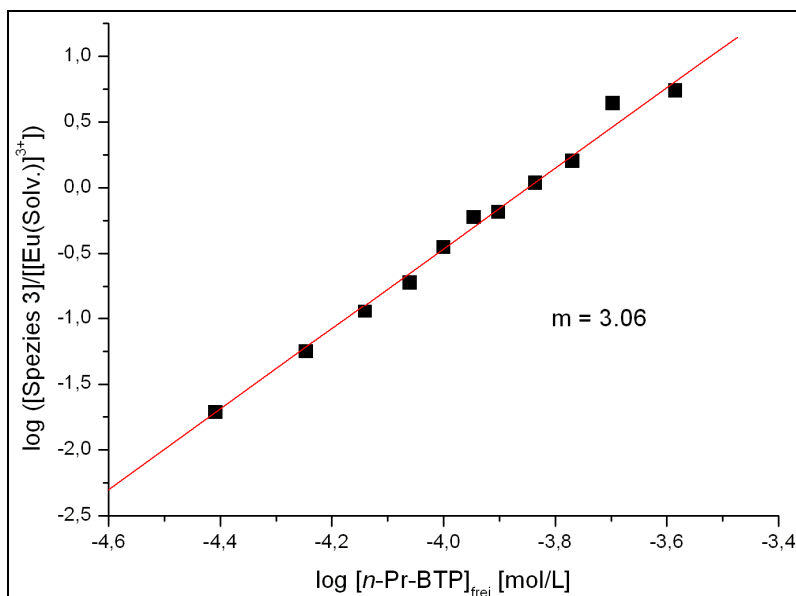


Abb. 8.67: Doppeltlogarithmische Auftragung von  $\log ([\text{Spezies 3}]/[[\text{Eu}(\text{Solv.})]^{3+}])$  gegen die freie  $n$ -Pr-BTP-Konzentration.

#### 8.4.5 Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Anhand von Gl. 8.15 wurden Stabilitätskonstanten der  $[\text{M}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) in Wasser:Methanol 1:1 berechnet.

$$\beta_3 = \frac{[\text{M}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}}{[\text{M}(\text{Solv.})]^{3+} \cdot [n\text{-Pr-BTP}]^3} \quad (\text{Gl. 8.15})$$

$$\log \beta_3 = 15.1 \text{ für } [\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$$

$$\log \beta_3 = 11.9 \text{ für } [\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$$

Die Komplexbildung von Eu(III) mit  $n$ -Pr-BTP in Methanol:Wasser 1:1 wurde bereits von Colette *et al.* mittels ESI-MS [Col02] und TRLFS [Col03] untersucht. Die Stabilitätskonstante  $\log \beta_3$  wurde im Rahmen dieser Untersuchungen als  $12.0 \pm 0.5$  bestimmt, was in gutem Einklang mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Wert von 11.9 steht. Von besonderem Interesse ist der erstmalige Vergleich der Stabilitätskonstanten von An(III)- und Ln(III)-Komplexen mit partitioning-relevanten Liganden. Obwohl die Komplexe mit unterschiedlichen Zentralionen lediglich geringfügige strukturelle Unterschiede aufweisen [Den05, Den07], liegt die Stabilitätskonstante des  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes drei Größenordnungen über der des entsprechenden

Eu(III)-Komplexes. Dies steht im Einklang mit der bevorzugten Komplexierung und Extraktion trivalenter Actiniden gegenüber Lanthaniden und stellt eine mögliche Ursache für die Selektivität dieser Liganden dar.

#### 8.4.6 Bestimmung von Enthalpie und Entropie

Zur Untersuchung der enthalpischen und entropischen Eigenschaften der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit *n*-Pr-BTP wurde die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten der  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe in Wasser/Methanol 1:1 im Bereich von 10 °C bis 50 °C bestimmt. Die resultierenden Van't-Hoff-Diagramme sind in Abb. 8.68 gezeigt, die daraus erhaltenen thermodynamischen Daten sind in Tab. 8.8 zusammengestellt.

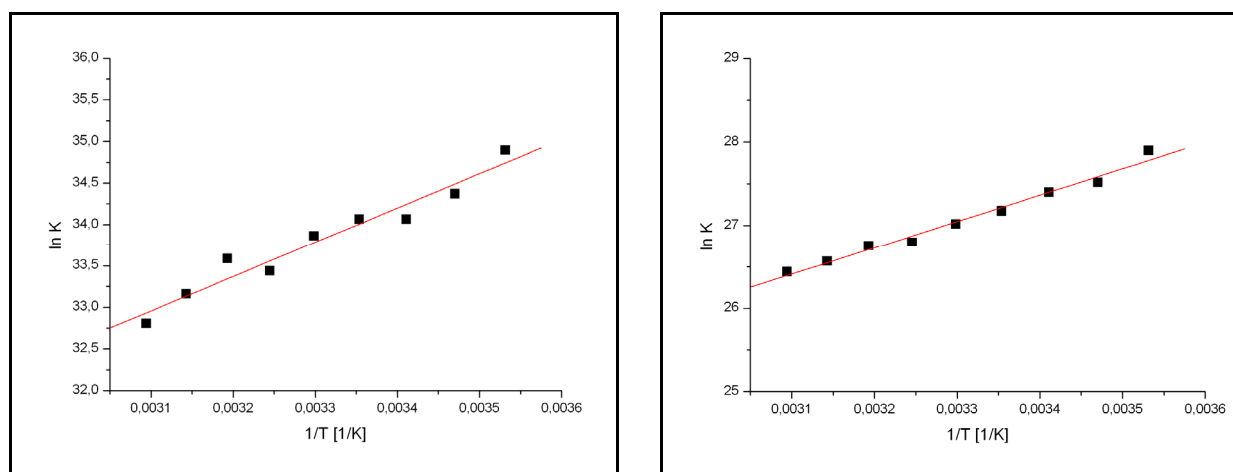


Abb. 8.68: Temperaturabhängigkeit der Komplexierungskonstanten von Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts) mit *n*-Pr-BTP im Temperaturbereich von 10 °C bis 50 °C;  $[Cm(III)] = 1.79 \cdot 10^{-7}$  mol/L und  $[n\text{-Pr-BTP}] = 1.79 \cdot 10^{-5}$  mol/L;  $[Eu(III)] = 1.53 \cdot 10^{-5}$  mol/L und  $[n\text{-Pr-BTP}] = 3.06 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

Tab. 8.8: Thermodynamische Daten der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1.

	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [J·(mol·K) <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ (20 °C) [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
Cm(III)	-36.5	167.2	-83.5
Eu(III)	-26.4	137.8	-66.8
$\Delta$	-10.1	29.4	-16.7

Die Änderung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  der Komplexierung von Cm(III) beträgt -36.5 kJ/mol, für die Komplexierung von Eu(III) beträgt sie -26.4 kJ/mol. Wie aus den negativen Änderungen der Reaktionsenthalpien ersichtlich ist, handelt es sich bei



beiden Reaktionen um exotherme Vorgänge jedoch mit einem Unterschied von  $\Delta\Delta H = 10.1$  kJ/mol auf. Beide Reaktionen weisen eine positive Entropieänderung  $\Delta S$  auf, wobei für die Komplexierung von Cm(III) eine Entropieänderung von  $167.2$  J/(mol·K) und für Eu(III) von  $137.8$  J/(mol·K) ermittelt wurde. Der Unterschied der Entropieänderungen beider Reaktionen  $\Delta\Delta S$  beträgt somit  $29.4$  J/(mol·K) und liegt im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode. Es ist davon ausgegangen, dass beide Komplexierungsreaktionen bezüglich der Entropie vergleichbar verlaufen. Mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Beziehung (Gl. 8.16) wurden die Änderungen der Freien Enthalpien für beide Reaktionen berechnet. Für die Komplexierung von Cm(III) mit *n*-Pr-BTP bei  $20$  °C beträgt  $\Delta G$   $-83.5$  kJ/mol, während sie für Eu(III)  $-66.8$  kJ/mol beträgt.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gl. 8.16})$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (\text{Gl. 8.17})$$

Der Unterschied  $\Delta\Delta G$  beider Reaktionen für Cm(III) und Eu(III) beträgt somit  $16.7$  kJ/mol und entstammt im Wesentlichen dem Unterschied in der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ . Diese Ergebnisse zeigen, dass die molekulare Ursache der Selektivität von *n*-Pr-BTP auf dem Unterschied der Reaktionsenthalpien  $\Delta H$  für die Komplexierung von An(III) und Ln(III) beruht.

## 9 Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit BTBP-Liganden

Neben den im vorigen Kapitel behandelten BTP-Liganden stellen BTBP-Liganden die zweite Klasse heterocyclischer Stickstoff-Donor-Liganden dar, welche als potentielle Extraktionsmittel für die industrielle Anwendung im Rahmen des SANEX-Prozesses diskutiert werden. Anhand von Modellexperimenten wurde ihre Eignung zur selektiven Extraktion trivalenter Actiniden neben Lanthaniden mit bemerkenswerten Trennfaktoren von etwa 150 bestätigt [For05]. Die Ursache der Selektivität ist jedoch ebenso wie bei den BTP-Liganden weitgehend unverstanden.

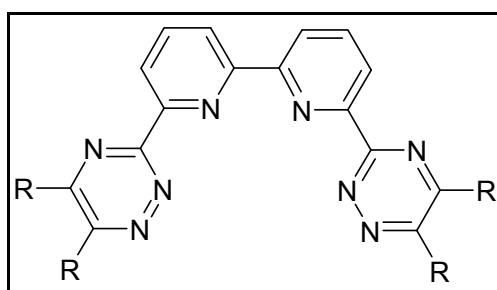


Abb. 9.1: Leitstruktur der BTBP-Liganden

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Komplexbildung der BTBP-Liganden mit An(III) und Ln(III) untersucht werden, mit dem Ziel, die Ursache der Selektivität auf molekularer Basis zu verstehen. Als exemplarische Vertreter der trivalenten Actiniden und Lanthaniden wurden wiederum Cm(III) und Eu(III) auf Grund ihrer hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften herangezogen. Deren Komplexierung mit BTBP-Liganden wurde sowohl im organischen Lösungsmittel als auch im wässrigen Medium mittels TRLFS untersucht. Zur Untersuchung des Einfluss der anwesenden Anionen auf die Komplexbildung wurde sowohl  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  als auch  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  verwendet.

### 9.1 Untersuchungen zur Komplexierung von $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$ in 1-Octanol

Die Untersuchungen zur Komplexierung von  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  mit Liganden des BTBP-Typs wurden anhand von fünf BTBP-Liganden, welche sich durch ihre Alkylierung unterscheiden, durchgeführt (siehe Abb. 9.2). Im Folgenden sind exemplarisch die Ergebnisse für CyMe<sub>4</sub>-BTBP dargestellt.

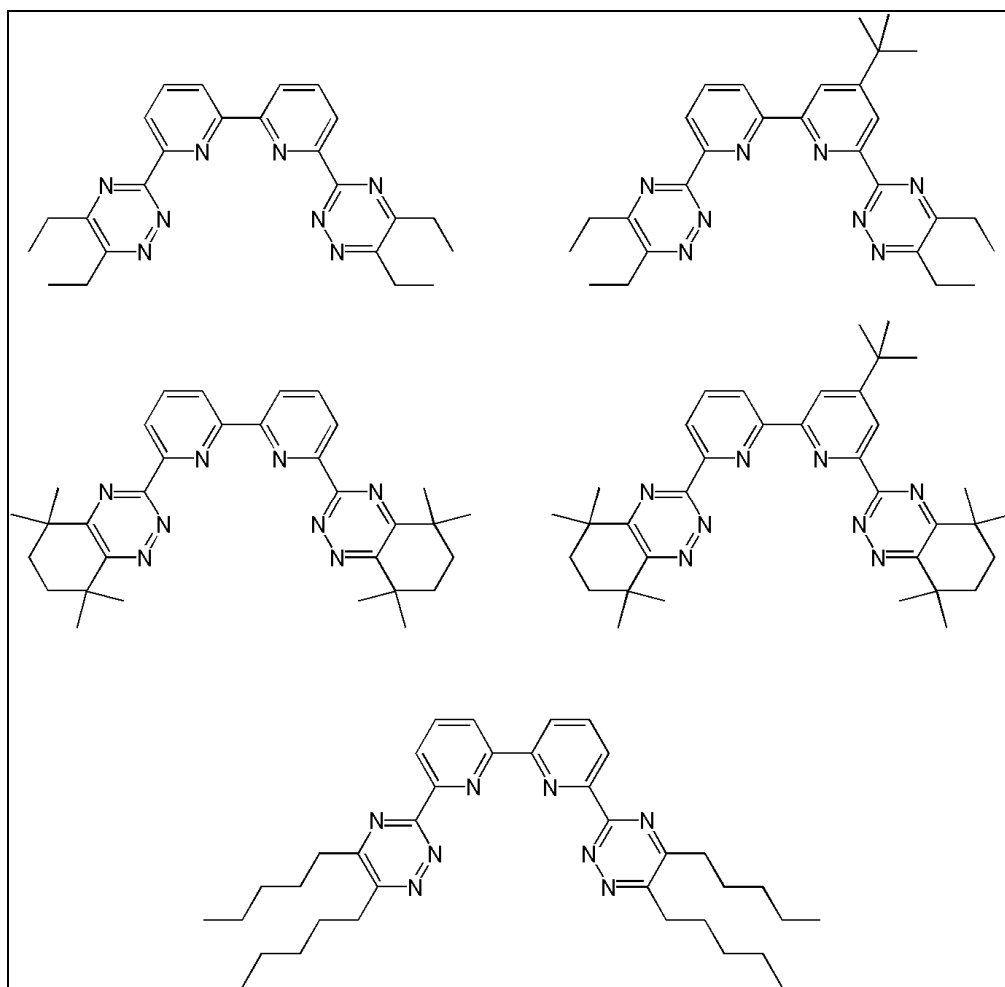


Abb. 9.2: Molekülstrukturen der verwendeten BTBP-Liganden: von links oben zeilenweise: C2-, *t*-Bu-C2-, CyMe<sub>4</sub>-, *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-, C5-BTBP.

### 9.1.1 Spektroskopische Charakterisierung der Komplexspezies

Analog den Untersuchungen mit BTP-Liganden werden auch im Falle der BTBP-Liganden Fluoreszenzspektren bei steigender Ligandenkonzentration aufgenommen. Die Entwicklung der Fluoreszenzspektren von Cm(III) als Funktion der CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration ist in Abb. 9.3 gezeigt. In Abwesenheit von CyMe<sub>4</sub>-BTBP liegt die solvatisierte Cm(III)-Spezies in 1-Octanol vor, welche ein Emissionsmaximum bei 598.3 nm aufweist (siehe Kap. 7.1.1). Bei Zugabe von CyMe<sub>4</sub>-BTBP werden zwei Komplexspezies (Spezies 1 und 2) gebildet. Spezies 1 weist eine breite Emissionsbande mit einer Halbwertsbreite von 7.1 nm und einer Verbreiterung an der blauen Flanke auf. Ihr Emissionsmaximum liegt bei 607.2 nm. Die Fluoreszenzbande von Spezies 2 hingegen weist ein Bandenmaximum bei 618.3 nm und eine Halbwertsbreite von 6.9 nm sowie eine heiÙe Bande bei 609.2 nm auf. Die Emissionsspektren dieser Spezies sind in Abb. 9.4 zusammengefasst und mit dem Spektrum der solvatisierten Metallionenspezies verglichen.

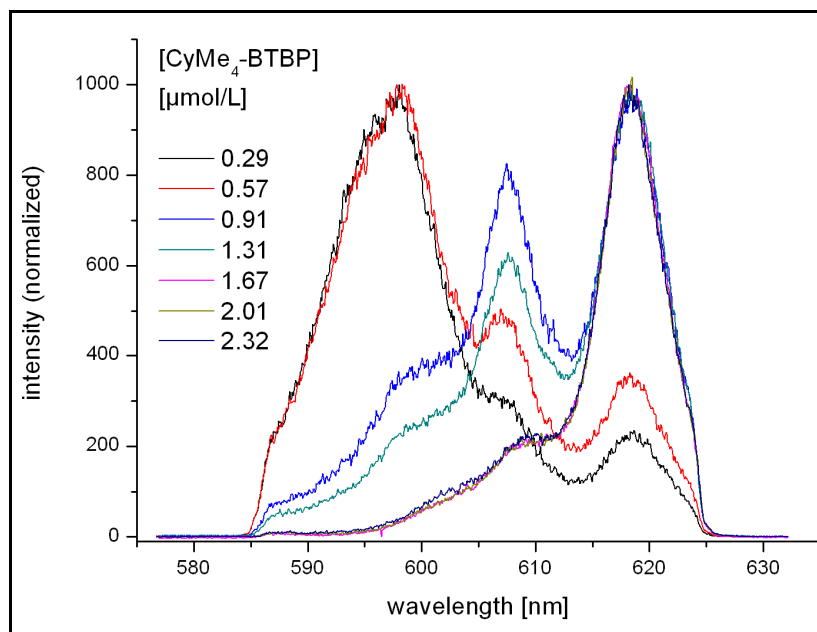


Abb. 9.3: Fluoreszenzspektren von Cm(III) in 1-Octanol in Abhängigkeit der CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration. [Cm(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>ini</sub> = 1.00·10<sup>-7</sup> mol/L.

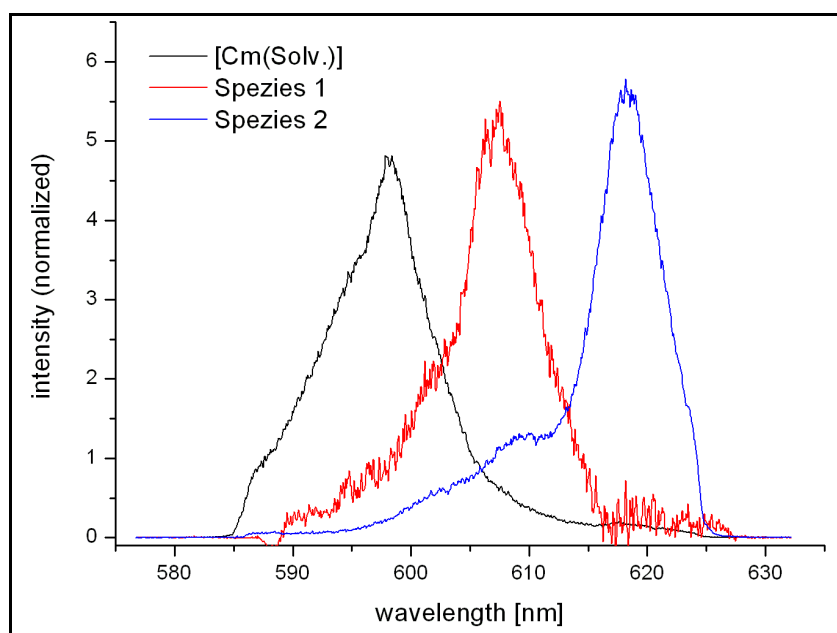


Abb. 9.4: Normierte Fluoreszenzspektren der solvatisierten Metallionenspezies aus Cm(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Spezies 1 und 2.

Die Spektren des Solvenskomplexes sowie der Spezies 2 wurden spektroskopisch erhalten, während das Fluoreszenzspektrum von Spezies 1 mittels einer iterativen Methode aus einem Summenspektrum entwickelt wurde. Die Emissionsbanden beider Komplexspezies weisen bathochrome Verschiebungen gegenüber der des Solvenskomplexes auf, was auf eine größere Ligandenfeldaufspaltung in Folge der Komplexierung mit CyMe<sub>4</sub>-BTBP hindeutet.

Die Anteile der einzelnen Spezies wurden mittels Peakentfaltung aus den Fluoreszenzspektren bei unterschiedlicher Ligandenkonzentration ermittelt. In Abb. 9.5 ist die Speziesverteilung in Abhängigkeit von der  $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ -Konzentration gezeigt. In Gegenwart steigender Ligandenkonzentrationen verschiebt sich das Gleichgewicht der Cm(III)-Spezies zugunsten von Spezies 1 und Spezies 2. Für  $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ -Konzentration größer  $0.91 \mu\text{mol/L}$  nimmt der Anteil von Spezies 1 wieder ab. Ab einer  $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ -Konzentration von  $1.67 \mu\text{mol/L}$  ist Spezies 2 die einzige Komplexspezies in Lösung.

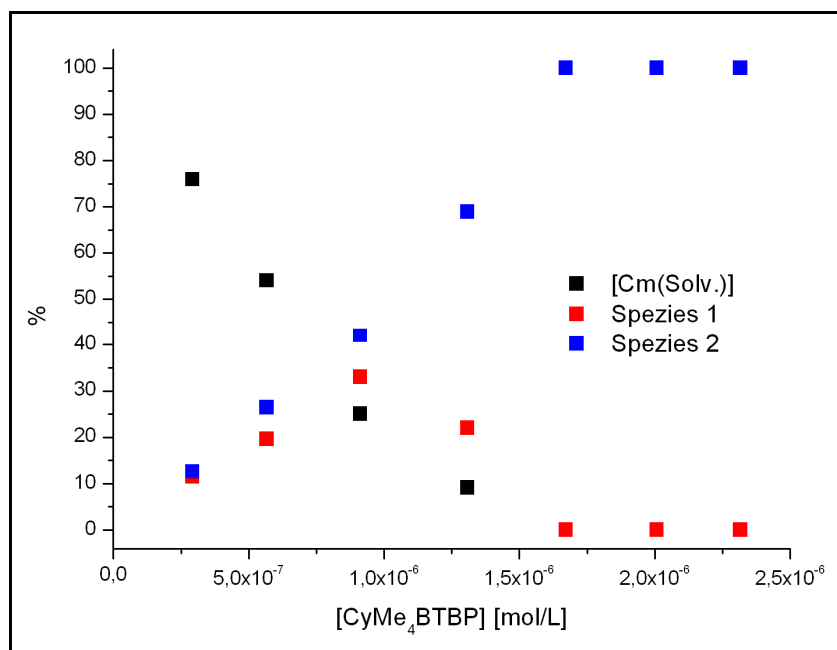


Abb. 9.5: Speziesverteilung von Cm(III) bei steigender  $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ -Konzentration in 1-Octanol, ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.

### 9.1.2 Charakterisierung der Komplexspezies

Die doppeltlogarithmische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse  $[\text{Spezies 2}] / [\text{Cm}(\text{Solv.})]$  gegen die freie  $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ -Konzentration (Abb. 9.6) weist eine lineare Korrelation mit der Steigung  $2.03 \pm 0.11$  auf. Nach Gl. 8.2 verifiziert dies die Bildung eines 1:2-Komplexes von Cm(III) mit  $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$  aus der solvatisierten Metallionenspezies.

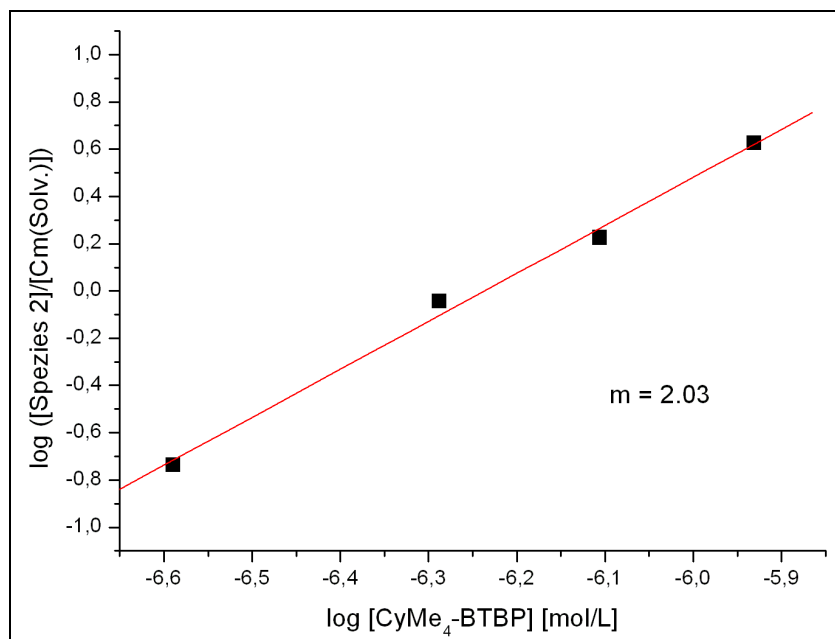


Abb. 9.6: Doppeltlogarithmische Auftragung des  $[\text{Spezies 2}]/[\text{Cm}(\text{Solv.})]$ -Verhältnis gegen die freie  $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ -Konzentration.

Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission der 1:2-Komplexspezies folgt einem monoexponentiellen Zeitgesetz mit einer Lebensdauer von 298  $\mu\text{s}$  (Abb. 9.7). Im Vergleich dazu beträgt die Fluoreszenzlebensdauer des Solvenskomplexes nur 125  $\mu\text{s}$ . Die längere Fluoreszenzlebensdauer der 1:2-Komplexspezies deutet auf eine geringere Anzahl quenchender Solvensmoleküle in der inneren Koordinationssphäre hin und steht im Einklang mit der Substitution von Solvensmolekülen durch  $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ .

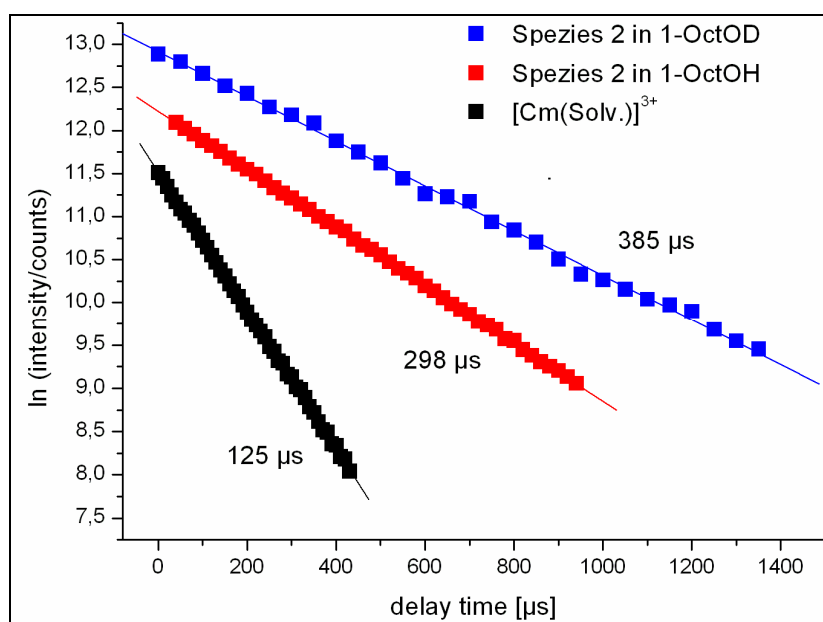


Abb. 9.7: Vergleich der Abnahme der Fluoreszenzintensitäten des Cm(III)-Solvenskomplexes und Spezies 2 in 1-Octanol sowie O-deutertem 1-Octanol in Abhängigkeit von der Delayzeit.

Wie aus der Literatur bekannt ist [For06], treten BTBPs als tetradentate Chelatliganden auf, was bedeutet, dass bei der Komplexbildung mit zwei Ligandmolekülen eine achtfach-kordinierte und somit potentiell koordinativ ungesättigte Komplexspezies gebildet wird. Zur Aufklärung, ob zusätzliche Solvensmoleküle zur koordinativen Sättigung des Metallzentrums gebunden sind, wurde die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität der 1:2-Komplexspezies in *O*-deutერიertem 1-Octanol bestimmt (Abb. 9.7). Diese weist eine Fluoreszenzlebensdauer von 385  $\mu$ s und somit eine längere Lebensdauer als in protiiertem 1-Octanol auf. Auf Grund des schwächeren Quenchens der Fluoreszenz des Cm(III)-Komplexes in deuteriertem Medium konnte die Anwesenheit eines zusätzlichen Solvensmoleküls in erster Koordinationssphäre nachgewiesen werden. Anhand dieser Ergebnisse wurde Spezies 2 als  $[\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}$ -Komplex identifiziert.

Spezies 1 tritt im Verlaufe der Untersuchung nur in relativ geringen Konzentrationen auf, weshalb keine detaillierte Charakterisierung durchgeführt werden konnte. Das Maximum ihrer Fluoreszenzbande liegt zwischen der des Solvenskomplexes und der des  $[\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}$ -Komplexes. Die Speziesverteilung in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration (Abb. 9.5) weist Spezies 1 als Zwischenprodukt bei der Bildung des 1:2-Komplexes aus, was darauf schließen lässt, dass es sich um eine 1:1-Komplexspezies handelt. Deren Bildung wurde bereits in Studien zur Komplexbildung verschiedener Ln(III) mit BTBP-Liganden anhand röntgenkristallographischer Untersuchungen nachgewiesen [For06]. Unter Annahme einer Neunfach-Koordination von Cm(III) besitzt diese 1:1-Spezies die Zusammensetzung  $[\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})(\text{OctOH})_5]^{3+}$ .

### 9.1.3 Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Anhand der spektroskopisch ermittelten Konzentrationsverhältnisse wurden nach Gl. 9.1 und Gl. 9.2 Stabilitätskonstanten der beiden Komplexspezies für die verschiedenen untersuchten Ligandenkonzentration bestimmt. Die gemittelten Konstanten  $\log K_{01}$  und  $\log K_{12}$  der schrittweisen Komplexbildung von Cm(III) mit den verschiedenen untersuchten BTBP-Liganden sind in Tab. 9.1 zusammengefasst. Die Gesamtstabilitätskonstante  $\log K_{02}$  geht additiv aus den schrittweisen Stabilitätskonstanten hervor. Die Stabilitätskonstanten beider Komplexbildungsstufen liegen zwischen 6.1 und 6.7.

Dies deutet darauf hin, dass kein kooperativer Effekt zur thermodynamischen Begünstigung des zweiten Komplexbildungsschritts vorliegt, diese jedoch auch nicht auf Grund intramolekularer Hinderung der koordinierten Liganden gehindert ist. Die resultierenden  $\log K_{02}$  liegen zwischen 12.4 und 12.9. Es treten nur geringe Unterschiede zwischen den Stabilitätskonstanten verschieden alkylierter BTBP-Liganden auf, woraus folgt, dass lediglich ein geringer Einfluss der triazingebundenen Alkylreste auf die Komplexbildungseigenschaften des Liganden besteht. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus Untersuchungen zur Basizität verschieden alkylierter Extraktionsliganden, welche die Unabhängigkeit der Basizität von der Alkylierung gezeigt hat (siehe Kap. 5). Die Basizität der Liganden wird jedoch durch Alkylierung des Pyridinrings gesteigert, was sich in den erhöhten Stabilitätskonstanten von *t*-Bu-C2-BTBP und *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP widerspiegelt.

$$K_{01} = \frac{[\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})(\text{OctOH})_x]^{3+}}{[\text{Cm}(\text{Solv.})]^{3+} \cdot [\text{CyMe}_4\text{-BTBP}]} \quad (\text{Gl. 9.1})$$

$$K_{12} = \frac{[\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}}{[\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})(\text{OctOH})_x]^{3+} \cdot [\text{CyMe}_4\text{-BTBP}]} \quad (\text{Gl. 9.2})$$

Tab. 9.1: Stabilitätskonstanten der 1:1- und 1:2-Komplexe von Cm(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit verschiedenen BTBP-Liganden in 1-Octanol.

Ligand	$\log K_{01}$	$\log K_{12}$	$\log K_{02}$
C2-BTBP	6.1±0.3	6.3±0.2	12.4±0.4
C5-BTBP	6.3±0.3	6.3±0.2	12.6±0.4
CyMe <sub>4</sub> -BTBP	6.1±0.3	6.4±0.2	12.5±0.4
<i>t</i> -Bu-C2-BTBP	6.2±0.3	6.7±0.2	12.9±0.4
<i>t</i> -Bu-CyMe <sub>4</sub> -BTBP	6.2±0.3	6.5±0.2	12.7±0.4



### 9.1.4 Bestimmung von Enthalpie und Entropie

Zur Untersuchungen der enthalpischen und entropischen Eigenschaften der Komplexbildung von  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  mit BTBP-Liganden wurden die Stabilitätskonstanten der  $[\text{Cm}(\text{BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}$ -Komplexe im Temperaturbereich von 20 °C bis 80 °C bestimmt. Die Fluoreszenzspektren für jeden Temperaturschritt wurden mittels Peakentfaltung ausgewertet und aus der resultierenden Speziesverteilung die Stabilitätskonstanten nach Gl. 9.2 berechnet. Die logarithmische Auftragung der Stabilitätskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur ist in Abb. 9.8 gezeigt. Die hieraus abgeleiteten thermodynamischen Daten der Komplexbildung sind in Tab. 9.2 zusammengefasst.

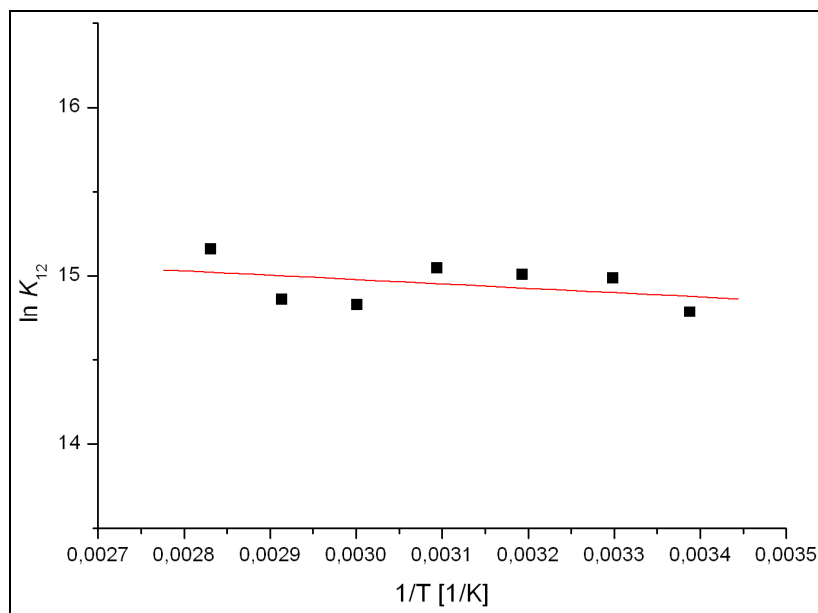


Abb. 9.8: Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten des  $[\text{Cm}(\text{CyMe}_4)(\text{OctOH})]^{3+}$ -Komplexes im Bereich von 10 °C bis 70 °C;  $[\text{Cm}(\text{III})] = 1,82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  und  $[\text{CyMe}_4\text{-BTBP}] = 2,73 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ .

Tab. 9.2: Thermodynamische Daten der Bildung des  $[\text{Cm}(\text{BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}$ -Komplexes nach Gl. 9.2 aus der Bestimmung der Stabilitätskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 20 °C bis 80 °C in 1-Octanol.  $[\text{Cm}(\text{III})] = 1,82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ;  $[\text{BTBP}] = 2,73 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ .

Ligand	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ (20 °C) [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
C2-BTBP	8	154	-37
C5-BTBP	13	167	-36
CyMe <sub>4</sub> -BTBP	2	136	-38
<i>t</i> -Bu-C2-BTBP	11	165	-37
<i>t</i> -Bu-CyMe <sub>4</sub> -BTBP	4	144	-38

Alle untersuchten BTBP-Liganden weisen bezüglich ihrer Komplexbildung mit Cm(III) positive Reaktionsenthalpien  $\Delta H$  auf. Ihre Werte liegen in einem engen energetischen Bereich von 2 bis 13 kJ/mol. Die Änderungen der Entropie  $\Delta S$  weisen ebenfalls positive Werte auf, welche je nach verwendetem Ligand zwischen 136 und 167 J·(mol·K)<sup>-1</sup> liegen. Die Ergebnisse zeigen, dass es sich bei der betrachteten Komplexbildungsreaktion um einen endothermen Vorgang handelt, dessen energetische Triebkraft die positive Änderung der Entropie ist. Die Änderungen der Freien Enthalpie  $\Delta G$  bei 20 °C der einzelnen Reaktionen wurden mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnet und liegen im Bereich von -38 bis -36 kJ/mol. Die energetischen Unterschiede für die Komplexbildung mit den einzelnen BTBP-Liganden sind somit nur sehr gering.

### 9.2 Untersuchungen zur Komplexbildung von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit BTBP-Liganden in 1-Octanol

#### 9.2.1 Untersuchungen zur Komplexbildung von Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Die Komplexbildung von Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP wurde ausgehend von einer 2.14·10<sup>-5</sup> M Lösung von Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 1-Octanol in Gegenwart steigender *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentrationen untersucht (Abb. 9.9). Bei niedriger Ligandenkonzentration wird zunächst eine 1:1-Komplexspezies [Eu(CyMe<sub>4</sub>-BTBP)(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>(3-n)+</sup> gebildet, welche in Gegenwart von 30 µmol/L *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP quantitativ vorliegt. Das Fluoreszenzspektrum des 1:1-Komplexes weist eine breite <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Bande mit einem Emissionsmaximum bei 594.9 nm auf. Der <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergang resultiert in einer breiten Bande, welche ein Emissionsmaximum bei 616.9 nm sowie eine signifikante Verbreiterung an der roten Flanke aufweist (Abb. 9.10). Das <sup>7</sup>F<sub>1</sub>/<sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Verhältnis dieser Komplexspezies beträgt 0.32. Bei steigender *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration erfolgt eine Aufspaltung der <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Bande mit Emissionsmaxima bei 593.4 nm und 598.6 nm. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite der <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Bande ab, wobei die Lage des Emissionsmaximums unverändert bleibt. Diese Veränderung des Emissionsspektrums resultiert aus der Bildung einer weiteren Komplexspezies. Das Reinspektrum dieser Komplexspezies (Spezies 4) ist ebenfalls in Abb. 9.10 gezeigt. Das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzübergänge <sup>7</sup>F<sub>1</sub>/<sup>7</sup>F<sub>2</sub> erhöht sich leicht von 0.32 auf 0.39.

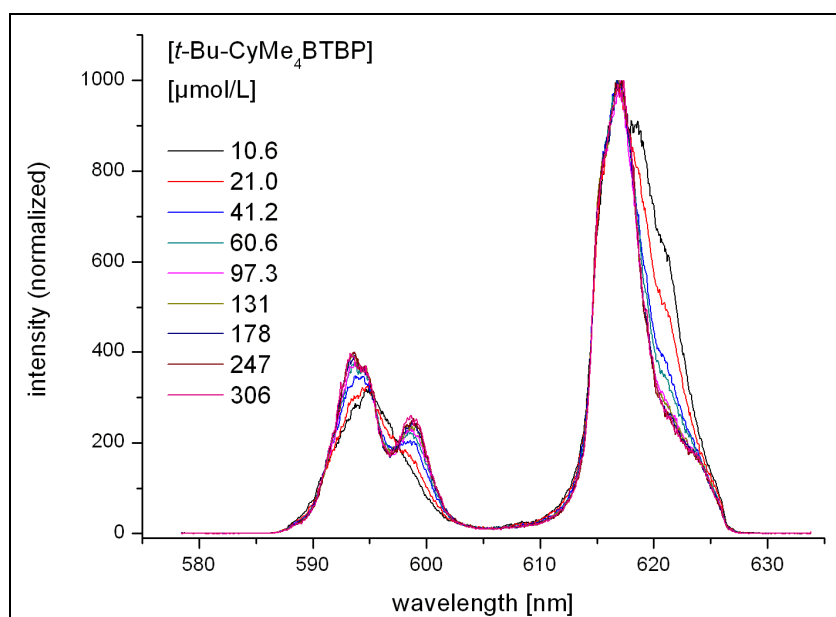


Abb. 9.9: Fluoreszenzspektren von Eu(III) in 1-Octanol in Abhängigkeit der *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration.  $[\text{Eu(III)}]_{\text{ini}} = 2.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

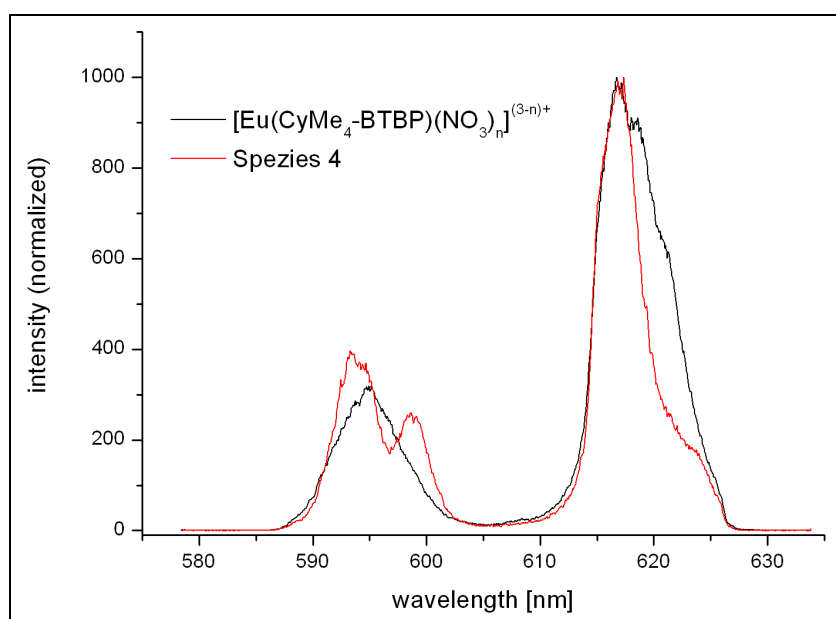


Abb. 9.10: Vergleich der Fluoreszenzspektren von  $[\text{Eu}(\text{t-Bu-CyMe}_4\text{-BTBP})_3](\text{NO}_3)_3$  und Spezies 4.

Bei steigender *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration erhöht sich der Anteil von Spezies 4 stetig. Ab einer Ligandenkonzentration von  $2.47 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  ist sie die einzige Eu(III)-Spezies in Lösung. Die Speziesverteilung der Eu(III)-Komplexe in Abhängigkeit der *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration ist in Abb. 9.11 gezeigt.

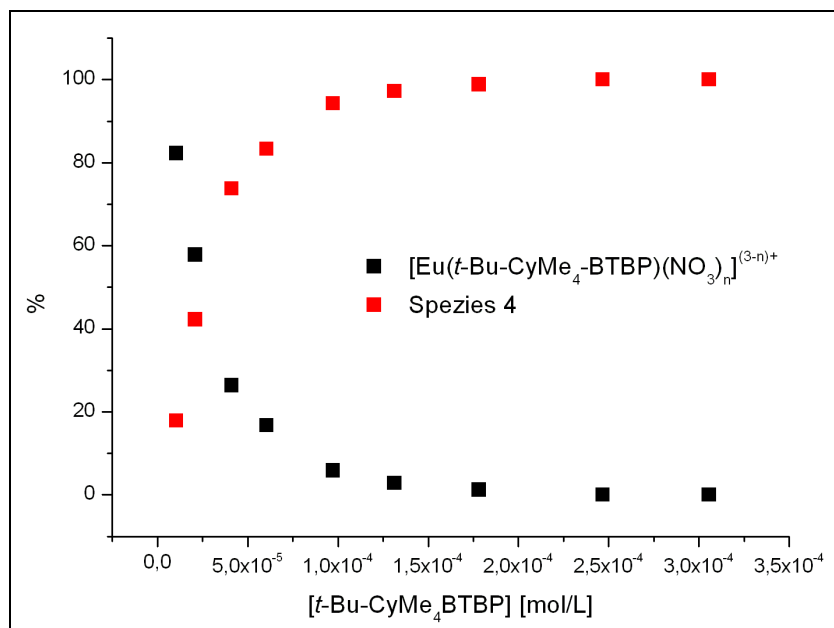


Abb. 9.11: Speziesverteilung von Eu(III) bei steigender der *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration in 1-Octanol, ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.

### 9.2.2 Identifizierung der Eu(III)-Komplexspezies

Die doppellogarithmische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse [Spezies 4] / [[Eu(*t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP)(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>(3-n)+</sup>] gegen die freie *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration (Abb. 9.12) weist eine lineare Korrelation mit der Steigung 1.06 ± 0.05 auf. Nach Gl. 8.8 verifiziert dies die Bildung einer 1:2-Komplexspezies von Eu(III) mit *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP aus dem 1:1-Komplex.

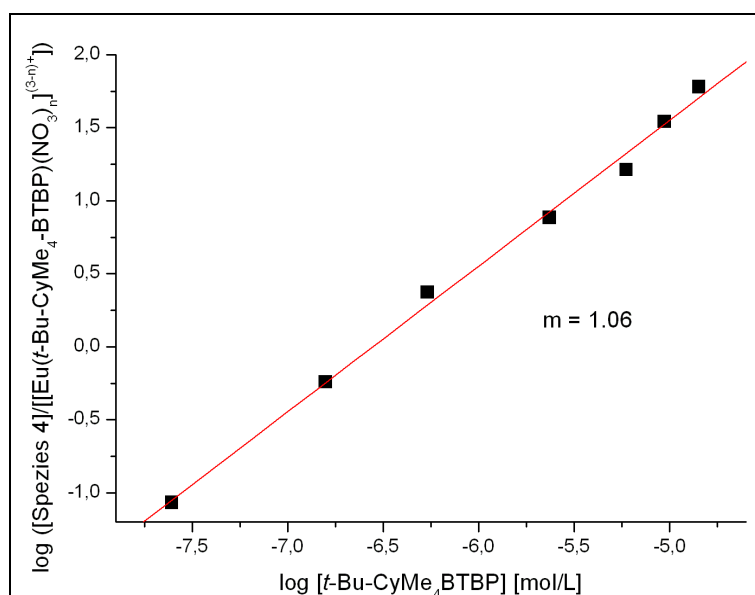


Abb. 9.12: Doppeltlogarithmische Auftragung des [Spezies 4]/[Eu(*t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP)(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>(3-n)+</sup>-Verhältnis gegen die freie *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration in 1-Octanol.

Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität des 1:2-Komplexes, welcher aus der Komplexbildung von  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  mit *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP in 1-Octanol hervorgeht, verläuft monoexponentiell und weist eine Fluoreszenzlebensdauer von 1008  $\mu\text{s}$  auf (siehe Abb. 9.13). Gemäß Gl. 2.19 kann hieraus die Anwesenheit von 0.44 Wassermolekülen in innerer Koordinationssphäre errechnet werden. Alkohole weisen jedoch ein schwächeres Quenchverhalten als Wasser auf [Kim01]. Die experimentell bestimmte Lebensdauer steht somit in guter Übereinstimmung mit einer Komplexspezies der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}$ . Zur Verifizieren der Anwesenheit eines 1-Octanol Moleküls in der inneren Koordinationssphäre wurde zudem die Fluoreszenzlebensdauer des 1:2-Komplexes in O-deutერიertem 1-Octanol bestimmt. Diese beträgt 1957  $\mu\text{s}$  (siehe Abb.9.13). Der Anstieg der Lebensdauer im Falle des O-deutერიerten 1-Octanol bestätigt eindeutig die Besetzung der neunten Koordinationsstelle durch ein Solvensmolekül.

Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission der 1:2-Komplexspezies aus  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  folgt einem monoexponentiellen Zeitgesetz mit einer Lebensdauer von 1975  $\mu\text{s}$  (Abb. 9.13) und ist nicht signifikant von der Lebensdauer des Komplexes in O-deutერიertem 1-Octanol verschieden.

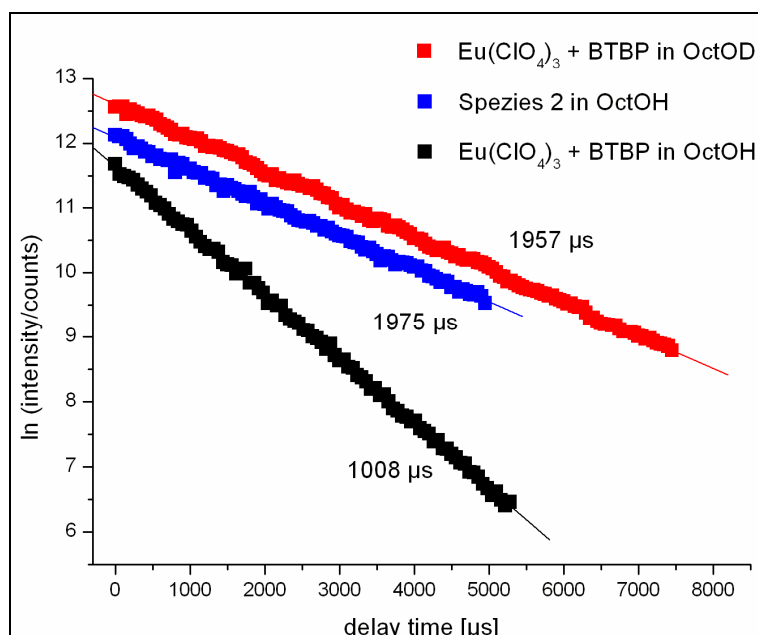


Abb. 9.13: Vergleich der Fluoreszenzintensitäten verschiedener Eu(III)-BTBP-Komplexe in 1-Octanol sowie O-deutერიertem 1-Octanol in Abhängigkeit von der Delayzeit.

Dies beweist im Falle des 1:2-Komplexes aus  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  die Abwesenheit quenchender Solvensmoleküle in der inneren Koordinationssphäre, was bedeutet, dass entweder eine achtfach-koodinierte Komplexspezies vorliegt oder die neunte

Koordinationsstelle durch ein Nitration besetzt ist, welches ein vernachlässigbares Quenchverhalten aufweist [Sch09a]. EXAFS-Untersuchungen [Den09] deuten nicht auf die Bildung einer achtfach-kooordinierten Spezies hin, weshalb die 1:2-Komplexspezies, welche in Anwesenheit von Nitrat gebildet wird, als  $[\text{Eu}(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplex identifiziert werden kann.

Die Bildung nitrathaltiger 1:2-Komplexe von An(III) und Ln(III) mit BTBP-Liganden wurde auch anhand von Hartree-Fock-Rechnungen bestätigt [Sch09a]. Eine energieoptimierte Konformation dieser Komplexspezies ist in Abb. 9.14 gezeigt.

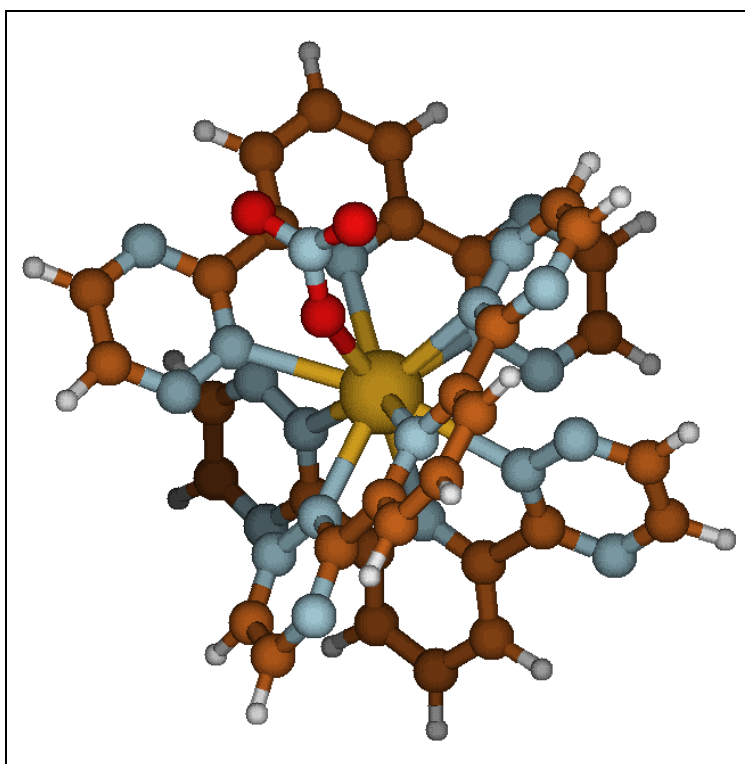


Abb. 9.14: Energieoptimierte Struktur des  $[\text{Am}(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexes [Sch09a].

In der Literatur wurden verschiedene Ln(III)-1:1-Komplexe mit BTBP-Liganden röntgenkristallographisch untersucht [For06]. Dabei wurde gezeigt, dass es sich um zehnfach-kooordinierte Ln(III)-Spezies der Zusammensetzung  $[\text{Ln}(\text{BTBP})(\text{NO}_3)_3]$  handelt, wobei alle Nitrationen bidentat in der inneren Koordinationssphäre gebunden sind. Zur Untersuchung, ob solche Komplexe auch in Lösung vorliegen, wurde die Fluoreszenzlebensdauer des 1:1-Komplexes bestimmt. In Abb. 9.15 ist die Fluoreszenzintensität des 1:1-Komplexes in 1-Octanol in Abhängigkeit der Delayzeit gezeigt und mit denen des  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Solvenskomplexes sowie des

$[\text{Eu}(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexes verglichen. Die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  der 1:1-Komplexspezies beträgt  $1585 \mu\text{s}$ , was gemäß Gl. 2.19 die Abwesenheit quencherender Solvensmoleküle bestätigt. Die Koordination eines 1-Octanolmoleküls am Metallion würde in einer wesentlich kürzeren Fluoreszenzlebensdauer resultieren ( $\approx 1000 \mu\text{s}$ , siehe Abb. 9.15). Im Falle der 1:1-Komplexe mit BTP-Liganden wurde gezeigt, dass alle drei aus Nitrationen, welche aus dem Eu(III)-Salz stammen, innersphärisch am Metallion koordiniert bleiben (siehe Kap. 8.4.4). In Analogie kann der 1:1-Komplex somit als  $[\text{Eu}(\text{BTBP})(\text{NO}_3)_3]$ -Komplex identifiziert werden, wobei keine Aussage über die Zähigkeit der Nitratliganden getroffen werden kann. Dies steht auch im Einklang mit der Festkörperstruktur des Komplexes [For06].

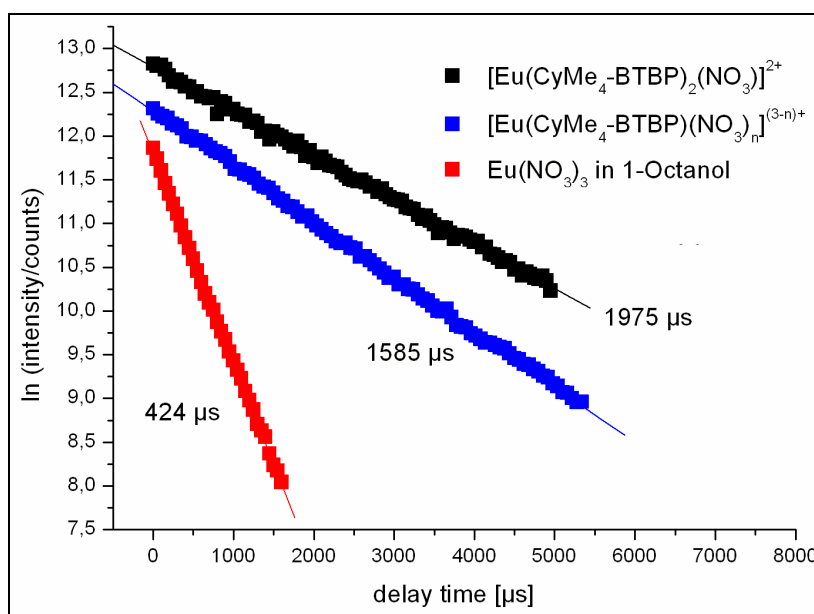


Abb. 9.15: Vergleich der Fluoreszenzintensitäten verschiedener Eu(III)Komplexe in 1-Octanol in Abhängigkeit von der Delayzeit.

### 9.2.3 Untersuchungen zur Komplexierung von $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$

Analog zu  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  wurde die Komplexierung von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  mit fünf BTBP-Liganden untersucht, welche sich bezüglich ihrer Alkylierung unterscheiden (siehe Abb. 9.2). Im Folgenden sind exemplarisch die Ergebnisse mit *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP dargestellt.

Die Fluoreszenzspektren von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  als Funktion der *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration sind in Abb. 9.16 dargestellt. In Gegenwart geringer Ligandenkonzentrationen bildet sich ein 1:1-Komplex, welcher bei einer BTBP-Konzentration von  $0.23 \mu\text{mol/L}$  quantitativ vorliegt. Das Fluoreszenzspektrum dieser Spezies weist eine breite Bande

mit einem Emissionsmaximum bei 605.5 nm und einer Halbwertsbreite von 7.1 nm auf und besitzt eine charakteristische Schulter an der blauen Flanke. Die Bildung einer 1:1-Komplexspezies in Gegenwart geringer BTBP-Konzentrationen wurde bereits in Kap. 9.1.2 gezeigt und wurde durch NMR-Untersuchungen mit Ln(III) bestätigt [For06]. Auch in Titrationsexperimenten wurde die Bildung einer 1:1-Komplexspezies mit Ln(III) in Gegenwart geringer BTBP-Konzentrationen nachgewiesen [For06].

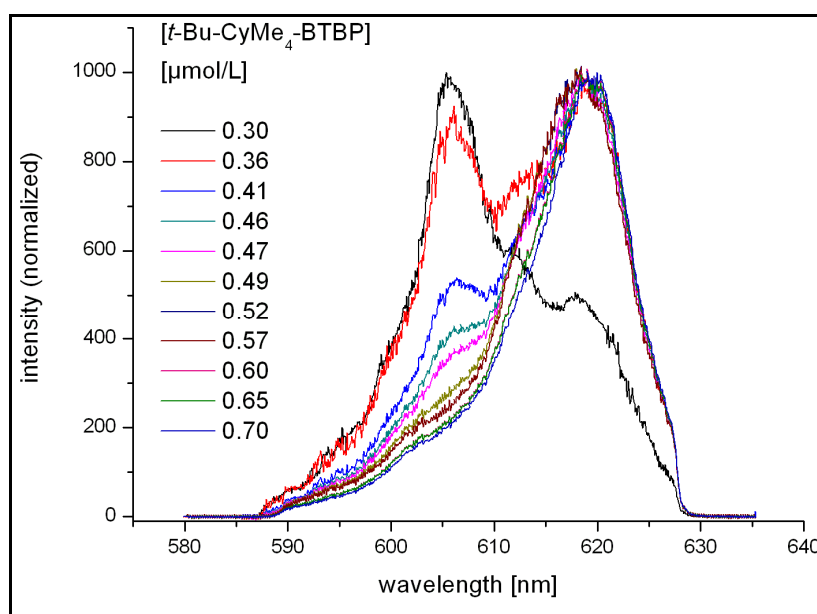


Abb. 9.16: Fluoreszenzspektren von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 1-Octanol in Abhängigkeit der t-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration. [Cm(III)]<sub>ini</sub> = 1.82 · 10<sup>-7</sup> mol/L.

Bei Erhöhung der t-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration werden drei weitere Komplexspezies (Spezies 1, 2 und 3) gebildet, deren Fluoreszenzbanden sich bezüglich Form und Lage von der des 1:1-Komplexes unterscheiden. Ihre Emissionsspektren sind in Abb. 9.17 dargestellt. Während das Spektrum von Spezies 3 spektroskopisch erhalten wurde, sind die Reinspektren von Spezies 1 und 2 aus den Summenspektren durch eine iterative Methode entwickelt worden. Ihre Emissionsmaxima liegen bei 613.2 nm bzw. 616.3 nm. Das Spektrum von Spezies 3 mit einer Halbwertsbreite von 7.9 nm weist ein Emissionsmaximum bei 620.1 nm sowie eine ausgeprägte heiße Bande bei 610.7 nm auf.



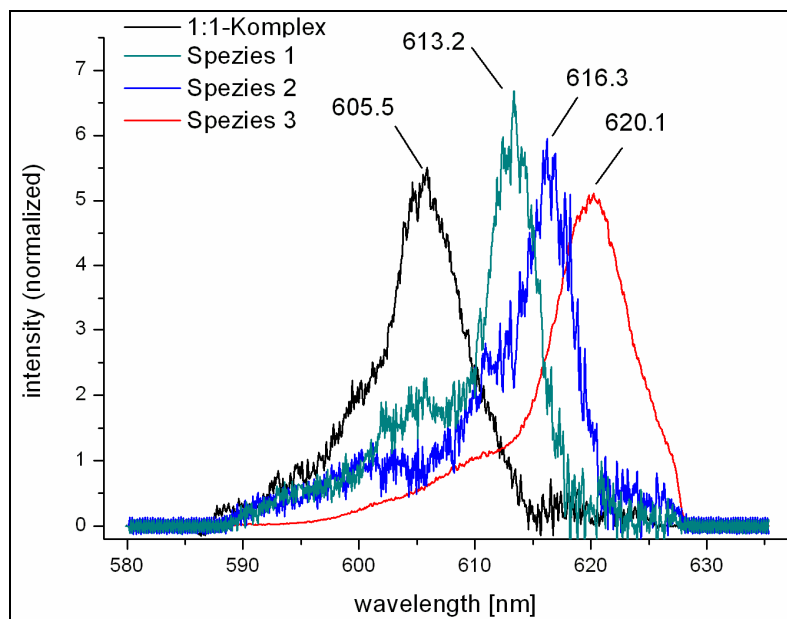


Abb. 9.17: Fluoreszenzspektren der  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$ -Komplexspezies mit  $t\text{-Bu-CyMe}_4\text{-BTBP}$  in 1-Octanol.

Spezies 2 und 3 treten nur in geringen Konzentrationen von  $< 30\%$  bzw.  $< 20\%$  auf (bei BTBP-Liganden mit aliphatischen Alkylresten sind die Anteile deutlich geringer). Vergleichbare Spezies wurden mit  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  nicht gebildet und sind aus diesem Grund auf die Komplexbildung von Nitraten zurückzuführen. Ab einer  $t\text{-Bu-CyMe}_4\text{-BTBP}$ -Konzentration von  $0.95\ \mu\text{mol/L}$  ist Spezies 4 die einzige Spezies in Lösung. Die erhaltenen Emissionsspektren in Gegenwart variierender Ligandenkonzentrationen wurden mittels Peakentfaltung ausgewertet. Die Verteilung der Komplexspezies in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration ist in Abb. 9.18 gezeigt.

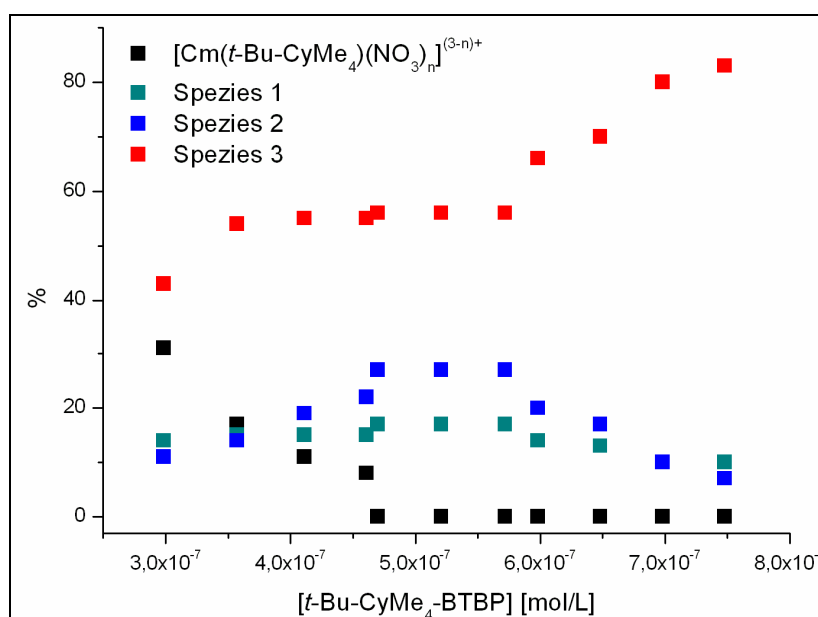


Abb. 9.18: Speziesverteilung von  $\text{Cm}(\text{III})$  bei steigender der  $t\text{-Bu-CyMe}_4\text{-BTBP}$ -Konzentration in 1-Octanol, ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.

### 9.2.4 Identifizierung der Cm(III)-Komplexspezies

Im Falle der Komplexbildung von  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  mit BTBP-Liganden wurde die Bildung eines  $[\text{Cm}(\text{BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}$ -Komplexes als alleinige Komplexspezies bei hohen Ligandenkonzentrationen gezeigt (siehe Kap. 9.1.2). Die für  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in Gegenwart hoher BTBP-Konzentrationen gebildete Spezies 3 weist bezüglich Bandenform und Verschiebung Ähnlichkeiten mit dieser Spezies auf (siehe Abb. 9.19). Es handelt sich dabei ebenfalls um eine 1:2-Spezies. Die stärkere bathochrome Verschiebung von Spezies 3 deutet jedoch auf eine stärker komplexierte Metallionenspezies im Vergleich zu  $[\text{Cm}(\text{BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}$  hin. In Analogie zu den Ergebnissen mit Eu(III) handelt es sich dabei um den  $[\text{Cm}(t\text{-Bu-CyMe}_4)_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplex.

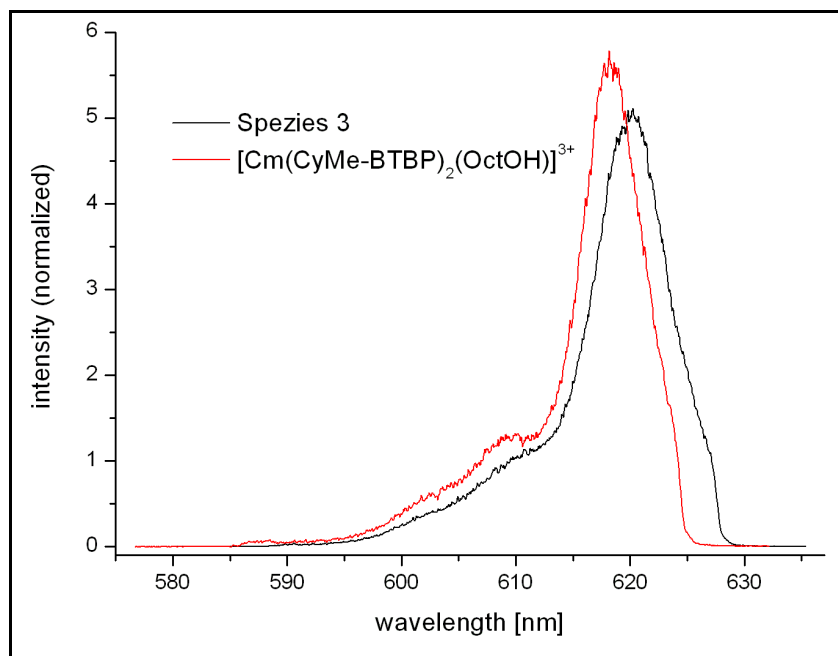


Abb. 9.19: Vergleich der Fluoreszenzspektren von Spezies 3 und  $[\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}$  in 1-Octanol.

Eine detaillierte Charakterisierung der Spezies 1 und 2 ist auf Grund der geringen Konzentrationen im Komplexbildungsgleichgewicht mittels TRLFS nicht möglich. Es könnte es sich dabei um zweikernige nitratverbrückte Komplexspezies handeln, deren Bildung in röntgenkristallographischen Untersuchungen von Ln(III)-Komplexen mit BTP-Liganden nachgewiesen wurden [Dre01]. Auch massenspektroskopische Untersuchungen von Ln(III)-Komplexen mit BTBP-Liganden deuten auf die Bildung dimerer Komplexspezies hin [Ste09].

### 9.2.5 Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Anhand der Konzentrationsverhältnisse wurden nach Gl. 9.3 Stabilitätskonstanten der Komplexe für die verschiedenen BTBP-Liganden bestimmt. Die mittleren Werte für  $K_{12}$  aller untersuchten BTBP-Liganden sind in Tab. 9.3 zusammengefasst.

$$K_{12} = \frac{[M(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}}{[M(\text{BTBP})(\text{NO}_3)_3] \cdot [\text{BTBP}]} \quad (\text{Gl. 9.3})$$

Tab. 9.3: Stabilitätskonstanten  $K_{12}$  der  $[M(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexe von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  mit verschiedenen BTBP-Liganden in 1-Octanol.

L	Cm(III)	Eu(III)
C2-BTBP	6.5±0.3	5.4±0.2
C5-BTBP	6.8±0.3	5.6±0.2
CyMe <sub>4</sub> -BTBP	6.7±0.2	5.6±0.2
<i>t</i> -Bu-C2-BTBP	6.8±0.3	5.8±0.2
<i>t</i> -Bu-CyMe <sub>4</sub> -BTBP	6.8±0.2	5.7±0.2

Die logarithmischen Stabilitätskonstanten der 1:2-Komplexe von Cm(III) liegen in einem engen Bereich von 6.5±0.3 bis 6.8±0.3. Die Unterschiede für die einzelnen BTBP-Liganden sind somit nur gering, woraus ein geringer Einfluss der triazingebundenen Alkylreste auf die Komplexstabilität folgt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen zur Basizität der verschiedenen alkylierten Extraktionsliganden, worin sich die Basizität als ebenfalls weitgehend unabhängig von der Alkylierung erwies (siehe Kap. 5). Im Vergleich zu Cm(III) weisen die entsprechenden Eu(III)-Komplexe um eine Größenordnung niedrigere Stabilitätskonstanten von 5.4±0.2 bis 5.8±0.2 auf. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Selektivität der BTBP-Liganden bei der Extraktion von An(III) gegenüber Ln(III).

### 9.2.6 Bestimmung von Enthalpie und Entropie

Die Untersuchungen der enthalpischen und entropischen Eigenschaften der Komplexbildung von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  mit BTBP-Liganden erfolgte durch Bestimmung der Stabilitätskonstanten der  $[M(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{3+}$ -Komplexe im Temperaturbereich von 20 °C bis 70 °C. Eine Auftragung der logarithmischen Stabilitäts-

konstanten gegen die reziproke absolute Temperatur ist in Abb. 9.20 gezeigt. Aus der linearen Anpassung der Daten wurden die Änderung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  sowie die Entropieänderung  $\Delta S$  erhalten. Die berechneten thermodynamischen Daten der Komplexbildung sind in Tab. 9.4 zusammengefasst.

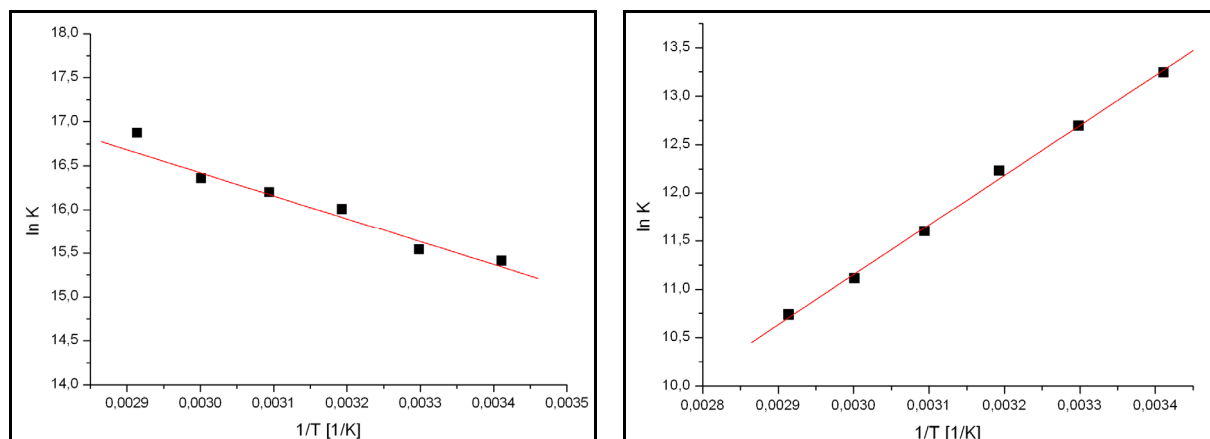


Abb. 9.20: Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten der  $[M(\text{CyMe}_4)(\text{OctOH})]^{3+}$ -Komplexe von Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts) im Temperaturbereich von 20 °C bis 70 °C.

Tab. 9.4: Thermodynamische Daten der  $[M(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) bestimmt nach Gl. 8.6 aus der Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten im Bereich von 20 °C bis 70 °C in 1-Octanol.

L	$\Delta H$ [kJ/mol]		$\Delta S$ [J/(mol·K)]		$-\Delta G_{20}$ [kJ/mol]	
	Cm	Eu	Cm	Eu	Cm	Eu
C2-BTBP	19	-56	185	-89	35	30
C5-BTBP	8	-51	157	-64	38	32
CyMe <sub>4</sub> -BTBP	9	-44	165	-51	39	29
<i>t</i> -Bu-C2-BTBP	14	-48	177	-58	38	31
<i>t</i> -Bu-CyMe <sub>4</sub> -BTBP	25	-45	211	-46	37	32

Im Falle des Cm(III) verläuft die Bildung des 1:2-Komplexes für alle untersuchten BTBP-Liganden endotherm und weist positive Reaktionsenthalpien im Bereich von 8 bis 25 kJ/mol auf bei gleichzeitiger positiver Änderungen der Entropie im Bereich von 157 bis 211 J·(mol·K)<sup>-1</sup>, welche somit die Triebkraft der Reaktion darstellt. Die bestimmten enthalpischen und entropischen Daten stehen im Einklang zu denen der Komplexbildung von Cm(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (siehe Kap. 9.1.4), was auf einen geringen Einfluss des Anions auf die Komplexbildungsreaktion hindeutet.

Im Falle des Eu(III) handelt es sich um einen exothermen Prozess mit Änderungen der Reaktionsenthalpie im Bereich von -56 bis -44 J/mol, was die Triebkraft der Reaktion darstellt. Die Änderung der Entropie dagegen ist negativ und beträgt je nach Ligand zwischen -89 und -46 J/(mol·K). Der Vergleich der thermodynamischen Daten für Cm(III) und Eu(III) deutet auf signifikante mechanistische Unterschiede in der Komplexbildung hin. Die Änderungen der Freien Enthalpie  $\Delta G$  bei 20 °C wurden mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnet. Für die Komplexierung von Cm(III) liegen diese im Bereich von -39 bis -35 kJ/mol, während sie für Eu(III) nur zwischen -29 und -32 kJ/mol liegen. Dies spiegelt die bevorzugte Extraktion von Actiniden wider und steht somit in Einklang mit den Ergebnissen aus Extraktionsuntersuchungen.

### **9.3 Untersuchungen zur Komplexierung von BTBP mit Cm(III) und Eu(III) im wässrigen Medium**

Im vorangegangenen Kapitel wurden Untersuchungen zur Komplexierung von BTBP-Liganden im organischen Medium vorgestellt. Analog den Untersuchungen zur Komplexierung von *n*-Pr-BTP in wässrigen Lösungen wurde auch die Komplexbildung von <sup>t</sup>Bu-C2-BTBP mit Cm(III) und Eu(III) in einem Wasser-Alkohol-Gemisch untersucht. Da sich die Löslichkeit von <sup>t</sup>Bu-C2-BTBP in Wasser:Methanol 1:1 als zu gering erwiesen hat, wurden alle Untersuchungen in einem Gemisch von Wasser und Isopropanol 1:1 durchgeführt.

#### **9.3.1 Spektroskopische Untersuchungen mit Cm(III)**

Die spektroskopischen Untersuchungen zur Komplexierung von *t*-Bu-C2-BTBP mit Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Wasser:Isopropanol 1:1 erfolgte analog der in Kap. 8.4.1 beschriebenen Untersuchungen mit *n*-Pr-BTP. Die Entwicklung der Fluoreszenzspektren von Cm(III) bei steigender *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentration sind in Abb. 9.21 gezeigt und dem der solvatisierten Cm(III)-Spezies in Isopropanol:Wasser 1:1 gegenübergestellt, welche ein Emissionsmaximum bei 594.3 nm aufweist (siehe auch Kap. 7.3.1).

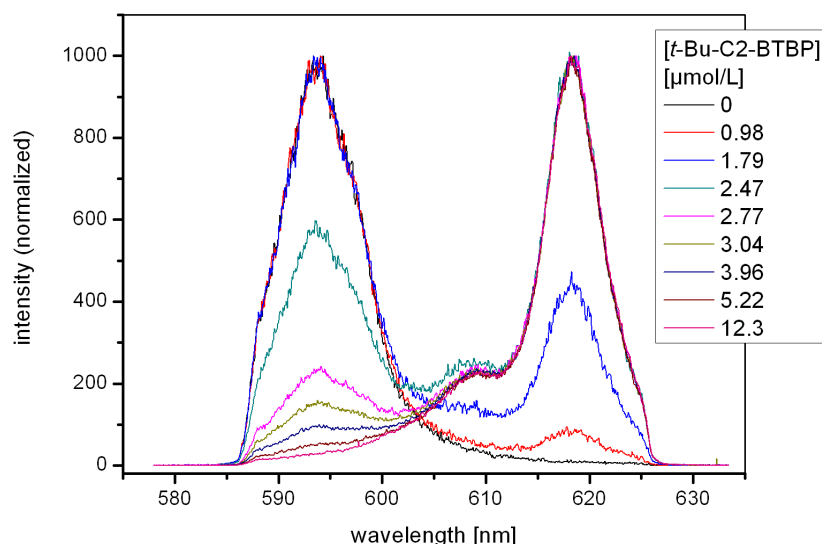


Abb. 9.21: Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Wasser/Isopropanol 1:1 in Abhängigkeit der *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

In Gegenwart von  $0.98 \mu\text{mol/L}$  *t*-Bu-C2-BTBP tritt eine Komplexspezies auf, welche eine breite Fluoreszenzbande mit einem Emissionsmaximum bei  $618.9 \text{ nm}$  sowie eine heiße Bande bei  $608.9 \text{ nm}$  aufweist. Die starke bathochrome Verschiebung dieser Komplexspezies deutet auf eine stark komplexierte Metallionenspezies hin. Der Anteil dieser Spezies steigt mit Erhöhung der Ligandenkonzentration und ist ab einer Ligandenkonzentration von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  die einzige Komplexspezies in Lösung. Der Anteil der einzelnen Spezies in Gegenwart unterschiedlicher *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentrationen wurde mittels Peakentfaltung aus den Fluoreszenzspektren ermittelt. Die hieraus erhaltene Speziesverteilung ist in Abb. 9.22 gezeigt.

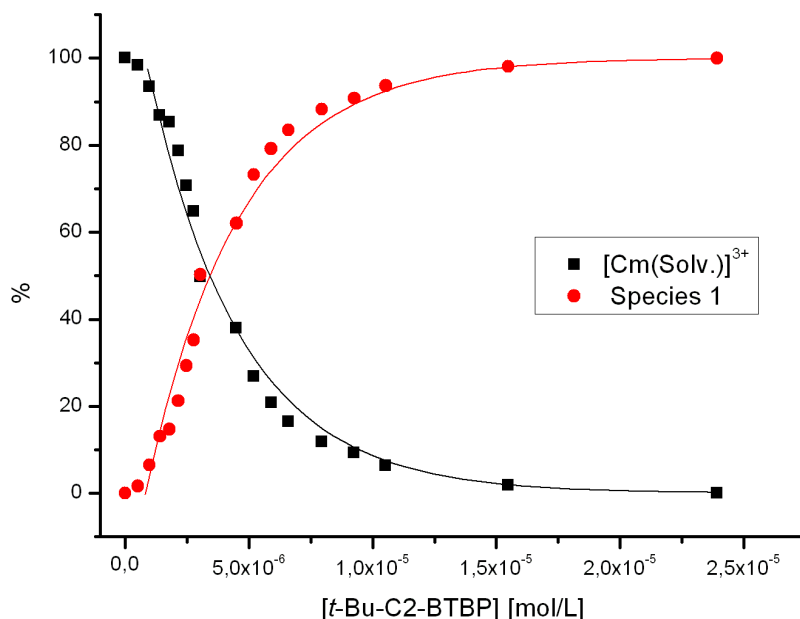


Abb. 9.22: Speziesverteilung von Cm(III) in Gegenwart steigender *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentrationen.  $[Cm(NO_3)_3]_{ini} = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L. Die Linien beziehen sich auf die berechnete Speziesverteilung mit  $\log K = 11.1$  (siehe Tab. 9.5)

### 9.3.2 Spektroskopische Untersuchungen mit Eu(III)

Analog der Untersuchung der Komplexierung von Cm(III) wurde die Speziesverteilung von Eu(III) ausgehend von einer  $2.14 \cdot 10^{-5}$  M Lösung von  $Eu(NO_3)_3$  in Wasser:Isopropanol 1:1 in Gegenwart steigender *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentrationen bestimmt. Die Entwicklung der Fluoreszenzspektren ist in Abb. 9.23 dargestellt und dem Spektrum des solvatisierten Eu(III)-Komplexes gegenübergestellt. Die Emissionsspektren der beiden Eu(III)-Spezies sind in Abb. 9.24 gezeigt.

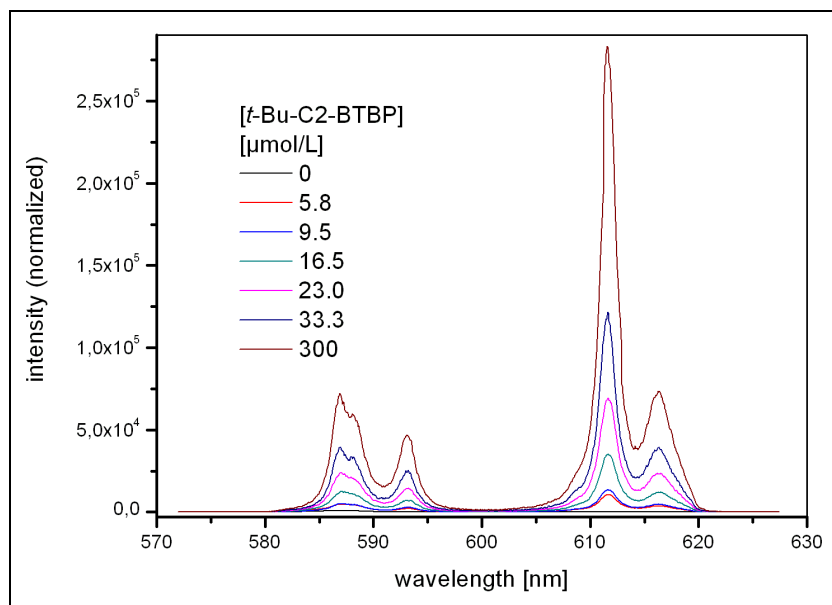


Abb. 9.23: Fluoreszenzspektrum von Eu(III) in Wasser/Isopropanol 1:1 in Abhängigkeit der *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentration bei einer anfänglichen Eu(III)-Konzentration von  $2.14 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

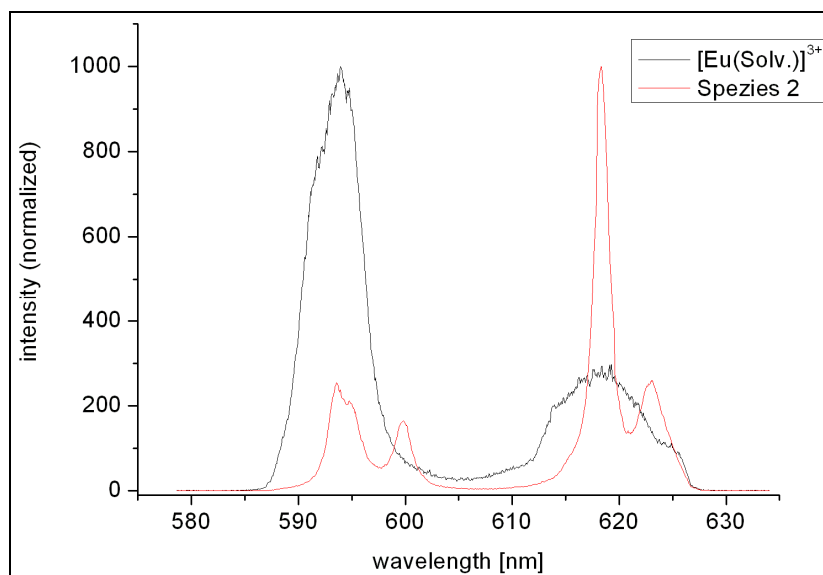


Abb. 9.24: Fluoreszenzspektrum der  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Komplexspezies mit *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP in Wasser:Isopropanol 1:1.

Das Emissionsspektrum der solvatisierten Eu(III)-Spezies zeigt für den  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergang eine breite Bande, die ein Emissionsmaximum bei 592.2 nm aufweist sowie eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum bei 616.4 nm resultierend aus dem  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang. Das Intensitätsverhältnis der  $^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ -Übergänge beträgt 3.16. In Anwesenheit von 3.8  $\mu\text{mol/L}$  *t*-Bu-C2-BTBP tritt eine zweite Komplexspezies auf. Diese weist für beide betrachteten Fluoreszenzübergänge aufgespaltene Banden auf, deren Emissionsmaxima bei 593.4 nm und 599.7 nm für den  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergang sowie 618.3 nm und 622.9 nm für den  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang



liegen. Das  ${}^7F_1/{}^7F_2$ -Verhältnis dieser Spezies beträgt 0.31. In Gegenwart von etwa  $10 \mu\text{mol/L}$  *t*-Bu-C2-BTBP ist diese Spezies die einzige detektierbare Spezies in Lösung. Ursache hierfür ist die deutlich geringere Fluoreszenzintensität der solvatisierten Metallionenspezies, weshalb die Auswertung der Emissionsspektren nach der in Kap. 8.4.4 beschriebenen Methode anhand der Fluoreszenzintensität erfolgte. Die hieraus erhaltene Speziesverteilung ist in Abb. 9.25 dargestellt.

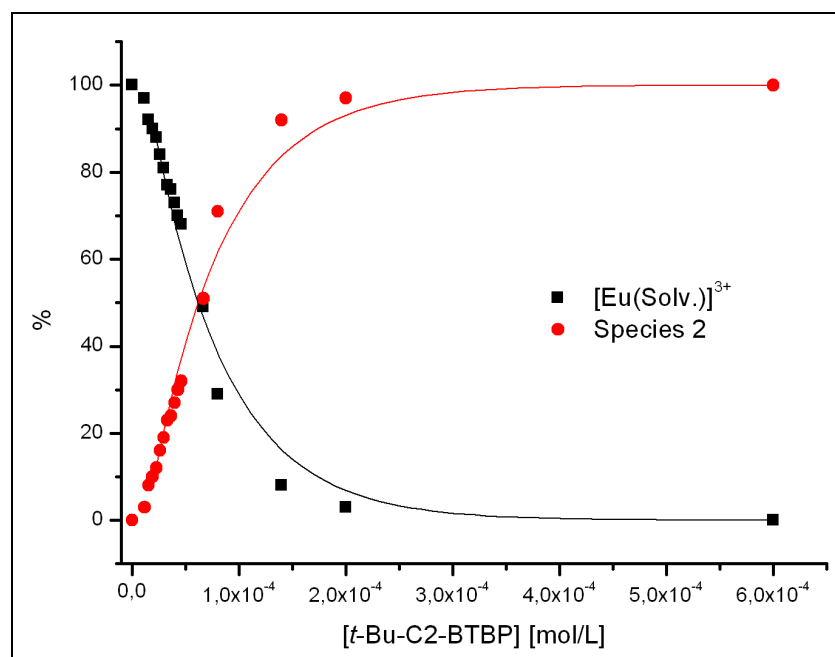


Abb. 9.25: Speziesverteilung der Eu(III)-Spezies in Gegenwart steigender *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentrationen.  $[\text{Eu(III)}]_{\text{ini}} = 2.14 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ . Die Linien beziehen sich auf die berechnete Speziesverteilung mit  $\log K = 9.0$  (siehe Tab. 9.5)

### 9.3.3 Identifizierung der Komplexspezies

Abb. 9.26 zeigt die Auftragung des Logarithmus der [Spezies 1 bzw. 2] /  $[[\text{M(Solv.)}]^{3+}]$ -Konzentrationen gegen den Logarithmus der freien *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentration. Durch lineare Anpassungen der Daten werden Steigungen von  $2.04 \pm 0.05$  für Cm(III) und  $2.05 \pm 0.06$  für Eu(III) erhalten. Entsprechend der allgemeinen Reaktionsgleichung (Gl. 9.4) handelt es sich bei den Komplexspezies um 1:2-Komplexe:



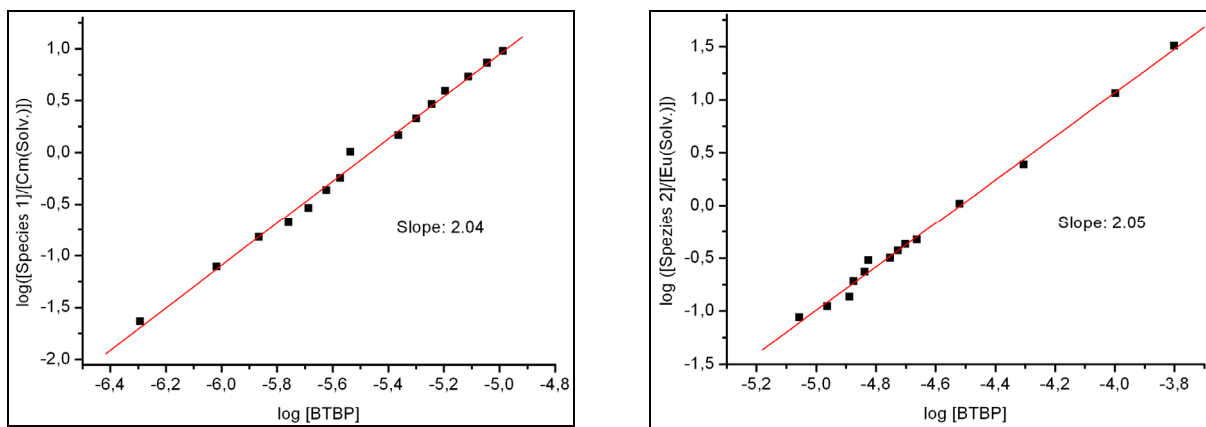


Abb. 9.26: Doppeltlogarithmische Auftragung der  $[M(\text{BTBP})_2]/[M(\text{solv.})]$ -Verhältnisse gegen die  $t$ -Bu-C2-BTBP-Konzentration für Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts).

Durch Koordination zweier tetradentater BTBP-Liganden sind acht Koordinationsstellen des zentralen Metallions besetzt. Da die Metallionen hierdurch potentiell koordinativ ungesättigt sind besteht jedoch die Möglichkeit der Koordination zusätzlicher Liganden wie Nitrat, Wasser oder Isopropanol analog der im organischen Medium gebildeten Komplexspezies (siehe auch Kap. 9.1.2 und Kap. 9.2.3). Zur Charakterisierung der Komplexe wurden die Fluoreszenzlebensdauern verschiedener Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe bestimmt. Die Zeitabhängigkeiten der Fluoreszenzintensität der Komplexe sind in Abb. 9.27 gegenübergestellt.

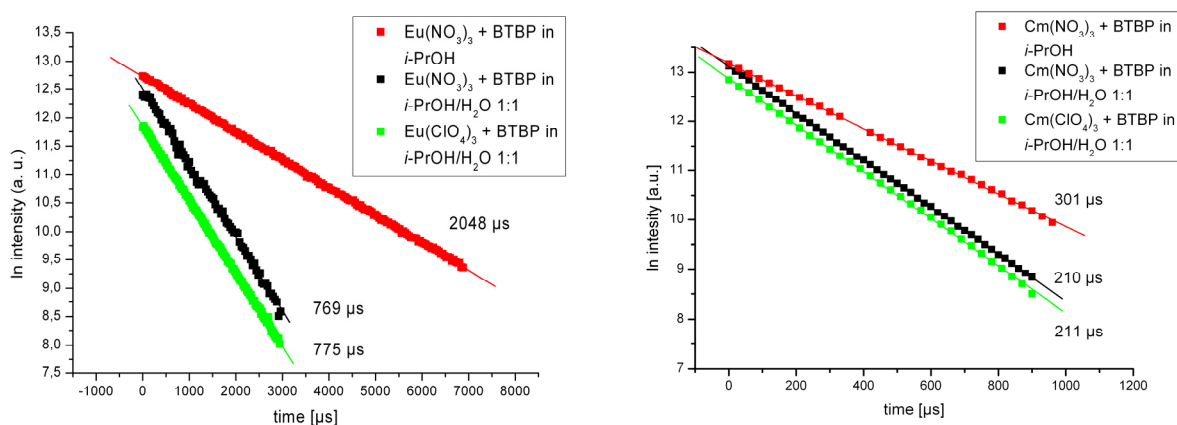


Abb. 9.27: Abnahme der Fluoreszenzintensitäten verschiedener Eu(III) (links) und Cm(III) (rechts)  $t$ -Bu-C2-BTBP 1:2-Komplexe als Funktion der Delayzeit.

Die Fluoreszenzlebensdauer des aus  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  präparierten  $\text{Eu}(\text{III})$ - $t$ -Bu-C2-BTBP 1:2-Komplexes in Wasser:Isopropanol 1:1 (in Abb. 9.27 grün dargestellt) beträgt 775  $\mu\text{s}$ . Gemäß Gl. 2.19 entspricht dies der Anwesenheit von 0.8 Molekülen Wasser in der inneren Koordinationssphäre. Der analog gebildete 1:2-Komplex präpariert aus

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  besitzt mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 769  $\mu\text{s}$  (in Abb. 9.27 schwarz dargestellt) die gleiche Anzahl quenchender Liganden. Die Ergebnisse zeigen die Anwesenheit eines Wassermoleküls und damit die Abwesenheit von Nitrationen in der inneren Koordinationssphäre, welche durch die Verdrängung von Solvensmolekülen eine Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer bewirken würden. Der analog präparierte Komplex in reinem Isopropanol weist hingegen eine Fluoreszenzlebensdauer von 2048  $\mu\text{s}$  auf (in Abb. 9.27 rot dargestellt), was die Abwesenheit quenchender Liganden in der inneren Koordinationssphäre beweist. Es ist anzunehmen, dass auf Grund der schlechten Stabilisierung von Nitrationen in alkoholischen Medien ein Nitration am Metallion koordiniert ist. Es handelt sich bei dieser Spezies somit um einen neunfach-koordinierten Komplex der Formel  $[\text{Eu}(t\text{-Bu-C2-BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ . In Gegenwart von Wasser dagegen liegt ebenfalls eine neunfach-koordinierte Komplexspezies vor, welche jedoch einen Aquoliganden trägt und somit der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(t\text{-Bu-C2-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  entspricht.

Die analog präparierten Komplexe von  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  und  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  mit  $t\text{-Bu-C2-BTBP}$  in Wasser/Isopropanol 1:1 besitzen Fluoreszenzlebensdauern von 211  $\mu\text{s}$  beziehungsweise 210  $\mu\text{s}$ . Dagegen weist die Komplexspezies präpariert aus  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in Isopropanol eine Fluoreszenzlebensdauer von 301  $\mu\text{s}$  auf. Die Bestimmung der Anzahl quenchender Liganden gemäß Gl. 2.20 ist hier nicht möglich, da zusätzliche Energietransferprozesse zwischen Zentralion und dem organischen Liganden auftreten. Dass diese im Falle des Eu(III) nicht auftreten ist auf energetische Unterschiede zwischen den emittierenden Niveaus von Cm(III) und Eu(III) zurückzuführen. Es ist jedoch ersichtlich, dass die Lebensdauern der Komplexe relativ die gleiche Tendenz wie die entsprechenden Eu(III)-Komplexe aufweisen, was darauf hindeutet, dass die Cm(III)-Komplexe den Eu(III)-Komplexen entsprechen. In Anwesenheit von Wasser konnte somit sowohl für Cm(III) als auch für Eu(III) die Zusammensetzung der Komplexe als  $[\text{M}(t\text{-Bu-C2-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  bestätigt werden.

### 9.3.4 Bestimmung der Stabilitätskonstanten

In Kap. 9.3.1 und 9.3.2 wurden die Speziesverteilung der Solvenskomplexe und  $[M(t\text{-Bu-C2-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  von Cm(III) und Eu(III) in Gegenwart unterschiedlicher Ligandenkonzentrationen gezeigt. Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten erfolgt nach Gl. 9.5.

$$K_{02} = \frac{[M(\text{BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}}{[M(\text{Solv.})]^{3+} \cdot [\text{BTBP}]^2} \quad (\text{Gl. 9.5})$$

Zum Nachweis der Anwendbarkeit von Gl. 9.5 wurden weitere Messungen mit unterschiedlichen initialen Metallionenkonzentrationen durchgeführt. Für Messungen mit Cm(III) wurden hierzu anstelle einer Cm(III)-Startkonzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L Konzentrationen von  $3.64 \cdot 10^{-7}$  mol/L beziehungsweise  $7.28 \cdot 10^{-7}$  mol/L und für entsprechende Eu(III)-Messungen anstelle einer Startkonzentration von  $2.14 \cdot 10^{-5}$  mol/L Konzentrationen von  $4.28 \cdot 10^{-5}$  mol/L bzw.  $1.50 \cdot 10^{-5}$  mol/L verwendet. Die hieraus erhaltenen Stabilitätskonstanten sind in Tab. 9.5 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die Stabilitätskonstante unabhängig von der Metallionenkonzentration ist, wodurch Gl. 9.5 verifiziert wird.

Alle bisherigen Messungen wurden in Gegenwart eines Überschusses an Nitrationen in Lösung durchgeführt, welcher aus der salpetersauren Stammlösung der Nitratsalze herrührt. Da Nitrat als potentieller Ligand einen Faktor im Massenwirkungsgesetz darstellen kann, wurde auch die Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von der Nitratkonzentration untersucht. Die Nitratkonzentration in Lösung setzt sich zusammen aus der Nitrationenkonzentration aus den eingesetzten Metallsalzen und der Salpetersäurekonzentration der Stammlösung und beträgt  $2.48 \cdot 10^{-4}$  mol/L für Cm(III) und  $2.64 \cdot 10^{-4}$  mol/L für Eu(III). Zur Variation der Nitratkonzentration wurden die präparierten Lösungen mit entsprechenden Volumina einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in Wasser:Isopropanol 1:1 versetzt. Für Messungen mit Cm(III) wurde die Nitrationenkonzentration auf  $9.92 \cdot 10^{-4}$  mol/L beziehungsweise  $17.36 \cdot 10^{-4}$  mol/L eingestellt, Messungen mit Eu(III) wurden mit Nitratkonzentrationen von  $5.28 \cdot 10^{-4}$  mol/L beziehungsweise  $7.92 \cdot 10^{-4}$  mol/L durchgeführt. Die Speziesverteilungen in Gegenwart verschiedener Nitratkonzentrationen sind in Abb. 9.28

zeigt, die Stabilitätskonstanten sind in Tab. 9.5 aufgeführt. Für die Komplexbildung beider Metallionen konnte keine Abhängigkeit der Stabilitätskonstante von der Nitratkonzentration festgestellt werden, wodurch wiederum die Komplexbildung gemäß Gl. 9.5 bestätigt wurde.

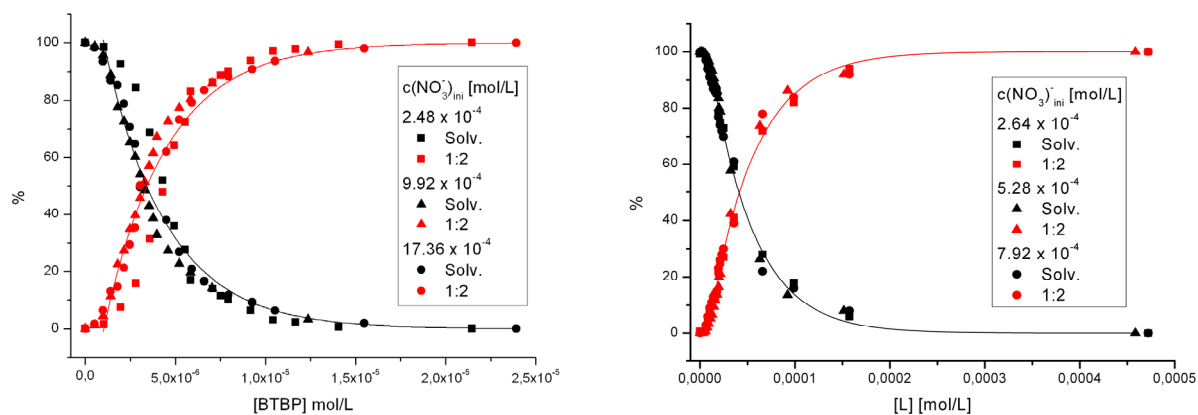


Abb. 9.28: Speziesverteilung von Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts) mit *t*-Bu-C2-BTBP bei verschiedenen Nitratkonzentrationen. Die Linien stellen berechnete Speziesverteilungen mit  $\log K_{Cm(III)} = 11.1$  and  $\log K_{Eu(III)} = 9.0$  dar (siehe Tab. 9.5)

Tab. 9.5: Stabilitätskonstanten der Cm(III) und Eu(III)  $[M(t\text{-Bu-C2-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ -Komplexe bei unterschiedlichen Metall- und Nitrationkonzentrationen.

$[Cm(III)]_{ini}$ [ $10^{-7}$ mol/L]	$[NO_3^-]_{ini}$ [ $10^{-4}$ mol/L]	$\log K_{O2}$ [ $L^2/mol^2$ ]	$[Eu(III)]_{ini}$ [ $10^{-5}$ mol/L]	$[NO_3^-]_{ini}$ [ $10^{-4}$ mol/L]	$\log K_{O2}$ [ $L^2/mol^2$ ]
1.82	2.48	11.0	1.50	1.85	9.0
3.64	4.96	11.0	2.14	2.64	8.8
7.28	9.92	11.2	4.28	5.28	9.0
1.82	9.92	11.2	2.14	5.28	9.0
1.82	17.36	10.9	2.14	7.92	9.1

Die mittlere Stabilitätskonstante  $\log K_{O2}$  der 1:2-Komplexe von Cm(III) mit *t*-Bu-C2-BTBP beträgt 11.1 und ist somit zwei Größenordnungen höher als die der entsprechenden Eu(III)-Komplexe ( $\log K_{O2} = 9.0$ ). Die höhere Stabilitätskonstante des Cm(III)-Komplexes steht in guter Übereinstimmung mit Extraktionsergebnissen und ist die Ursache der Selektivität zur Extraktion von An(III) in Gegenwart von Ln(III).

### 9.3.5 Bestimmung von Enthalpie und Entropie

Zur Untersuchung der enthalpischen und entropischen Eigenschaften der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit *t*-Bu-C2-BTBP wurden die Stabilitätskonstanten  $K_{02}$  in Wasser/Isopropanol 1:1 im Bereich von 10 °C bis 50 °C bestimmt. Die Auftragungen der natürlichen Logarithmen der Stabilitätskonstanten gegen die reziproke Temperatur sind in Abb. 9.29 gezeigt. Aus den linearen Anpassungen der Daten werden die Änderungen der Reaktionsenthalpie sowie die Entropieänderung erhalten. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 9.6 zusammengestellt.

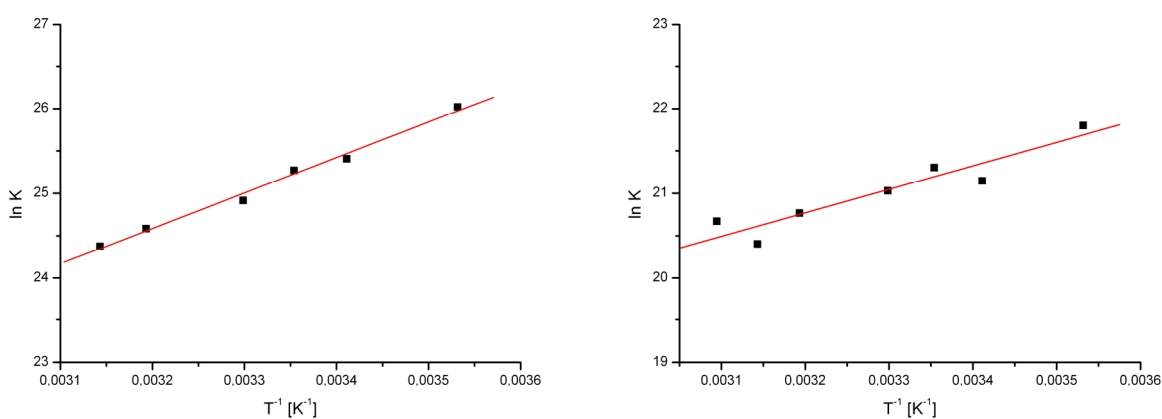


Abb. 9.29: Temperaturabhängigkeit der Komplexierungskonstanten von Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts) mit *t*-Bu-C2-BTBP im Temperaturbereich von 10 °C bis 50 °C; [Cm(III)] =  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L und [*t*-Bu-C2-BTBP] =  $9.1 \cdot 10^{-6}$  mol/; [Eu(III)] =  $2.14 \cdot 10^{-5}$  mol/L und [*t*-Bu-C2-BTBP] =  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

Tab. 9.6: Thermodynamische Daten der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit *t*-Bu-C2-BTBP in H<sub>2</sub>O/*i*-PrOH 1:1.

	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [J·(mol·K) <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ (20 °C) [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
Cm(III)	-34.7	93.4	-62.1
Eu(III)	-23.0	99.2	-52.0
$\Delta$	11.7	5.8	10.1

Die Änderung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  der Komplexierung von Cm(III) beträgt -34.7 kJ/mol und -23.0 kJ/mol für Eu(III). Wie aus den negativen Änderungen der Reaktionsenthalpien für die Komplexierung beider Metallionen ersichtlich ist, handelt es sich bei beiden Reaktionen um exotherme Vorgänge. Der Unterschied der beiden Enthalpieänderungen  $\Delta\Delta H$  beträgt 11.7 kJ/mol, wobei  $\Delta H$  für die Komplexierung von

Cm(III) stärker negative Werte aufweist. Beide Reaktionen weisen positive Entropieänderung  $\Delta S$  auf, welche im Rahmen der Messungengenauigkeit der Methode als gleich betrachtet werden können. Mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Beziehung wurden die Änderungen der Freien Enthalpien für beide Reaktionen berechnet. Für die Komplexierung von Cm(III) mit *t*-Bu-C2-BTBP bei 20 °C beträgt diese  $\Delta G = -62.1$  kJ/mol, für Eu(III)  $-52.0$  kJ/mol.

Der Differenz in den Änderungen der Freien Enthalpie  $\Delta\Delta G$  für Cm(III) und Eu(III) liegt somit bei 10.1 kJ/mol und resultiert im Wesentlichen aus dem Unterschied in der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ . In Extraktionsexperimenten zur Trennung von Am(III) und Eu(III) mit *t*-Bu-C2-BTBP wurde ein Trennfaktor von 126 bestimmt [Gei09]. Gemäß Gl. 9.6 entspricht dies einem Unterschied der Freien Enthalpien von 11.8 kJ/mol. Die Ergebnisse zeigen, dass die molekulare Ursache der Selektivität von *t*-Bu-C2-BTBP auf dem Unterschied in den Reaktionsenthalpien  $\Delta H$  für An(III) und Ln(III) beruht.

$$\Delta\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{K_{\text{Cm(III)}}}{K_{\text{Eu(III)}}} \right) \quad (\text{Gl. 9.6})$$

## 10 Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) mit Me-BBTBP

Als erster Vertreter der BBTBP-Liganden wurde Me-BBTBP (Abb. 10.1) synthetisiert. Die Syntheseroute ist in Kap. 4.2.1 beschrieben. Im Folgenden soll die Charakterisierung des Liganden bezüglich seines Extraktionsverhaltens und seiner Komplexierung von Cm(III) erfolgen.

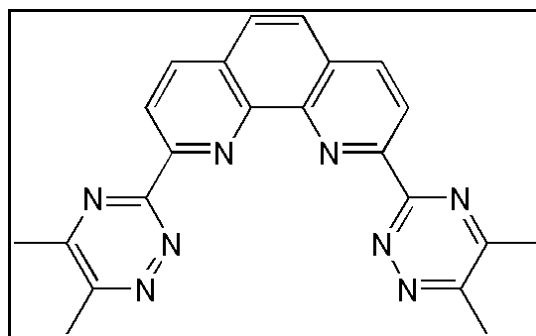


Abb. 10.1: Strukturformel von Me-BBTBP

Die Entwicklung der Emissionsspektren ausgehend von einer  $1.82 \cdot 10^{-7}$  M Lösung von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in 1-Octanol ist in Abb. 10.2 gezeigt. In Gegenwart von  $0.35 \mu\text{mol/L}$  Me-BBTBP bildet sich zunächst eine Komplexspezies mit einem Emissionsmaximum bei 605.4 nm. Auf Grund der Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) mit den strukturell verwandten BTBP-Liganden wird diese Komplexspezies als 1:1-Komplex identifiziert. Die Erhöhung der Ligandenkonzentration führt zur Bildung von drei weiteren Komplexspezies, deren Emissionsmaxima bei 614.0 nm (Spezies 1), 616.4 nm (Spezies 2) sowie 618.9 nm (Spezies 3) auftreten. Diese entsprechen bezüglich Bandenform und Verschiebungen jenen Cm(III)-Komplexspezies, welche bei Komplexierung mit BTBP-Liganden gebildet werden (siehe Kap. 9.2.3). Bei Spezies 3 handelt es sich um den  $[\text{Cm}(\text{Me-BBTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplex. Diese Annahme wird durch die Fluoreszenzlebensdauer von 319  $\mu\text{s}$  bestätigt (siehe Abb. 10.3). Ähnlich wie für die Komplexierung von BTBP-Liganden treten die Spezies 2 und 3 lediglich in geringen Konzentrationen auf, weshalb keine detaillierte spektroskopische Charakterisierung möglich ist. Eine doppeltlogarithmische Auftragung des Quotienten aus der Konzentrationen von Spezies 3 mit den Konzentrationen des  $[\text{Cm}(\text{Me-BBTBP})(\text{NO}_3)_m]^{(3-m)+}$ -Komplexes ist in Abb. 10.2 gezeigt. Die lineare Anpassung an die Daten ergibt eine Steigung von  $1.00 \pm 0.04$  und verifiziert die Bildung einer 1:2-Komplexspezies aus dem 1:1-Komplex.



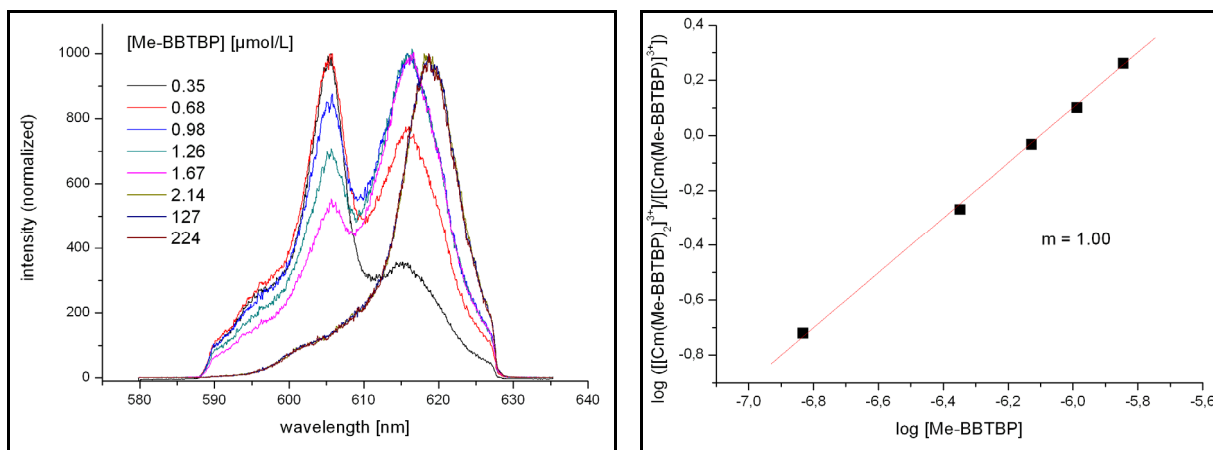


Abb. 10.2: Cm(III)-Emissionspektren in Gegenwart unterschiedlicher Me-BBTBP-Konzentrationen in 1-Octanol.  $[Cm(III)]_{ini} = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L (links). Doppellogarithmische Auftragung des Quotienten der Konzentrationen der 1:2-Komplexspezies und der 1:1-Komplexspezies gegen die freie Ligandenkonzentration (rechts).

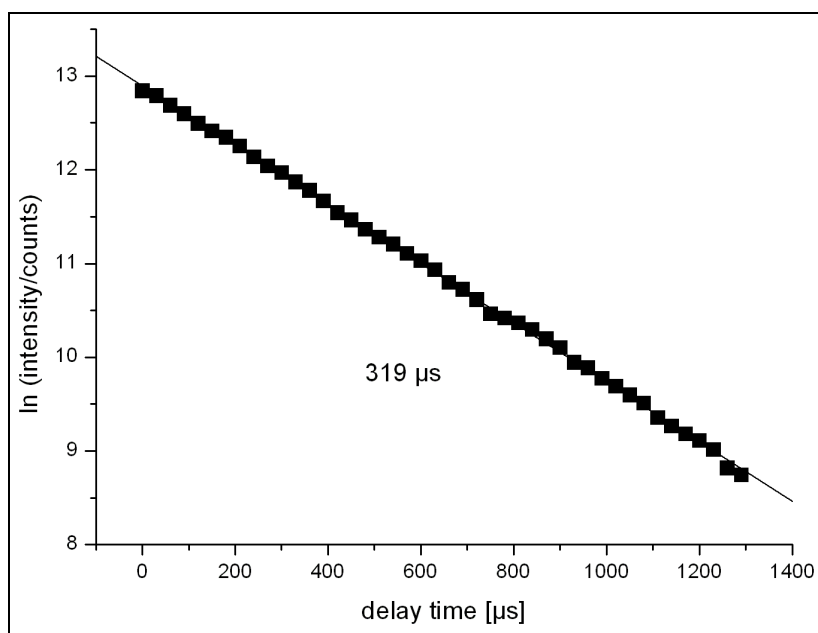


Abb. 10.3: Abnahme der Fluoreszenzintensität des  $[Cm(Me-BBTBP)_2(NO_3)_2]^{2+}$ -Komplexes in 1-Octanol als Funktion der Delayzeit.

Die Speziesverteilung in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration ist in Abb. 10.4 gezeigt. Die Erhöhung der Me-BBTBP-Konzentration führt zu einer stetigen Verringerung der  $[Cm(Me-BBTBP)(NO_3)_m]^{(3-m)+}$ -Konzentration, während der Anteil von Spezies 1 zunächst unverändert bleibt. Gleichzeitig steigen die Konzentrationen von Spezies 2 und Spezies 3 stetig an. Ab einer Ligandenkonzentration von  $1.67 \cdot 10^{-6}$  mol/L tritt im Verlauf der Messung verstärkt Streulicht auf, was auf die Bildung einer festen Phase zurückzuführen ist und zu einem Abknicken der Kurven in der Speziesverteilung bei höheren Ligandenkonzentrationen führt. Oberhalb einer

Me-BBTBP-Konzentration von  $1.67 \cdot 10^{-6}$  mol/L ist der  $[\text{Cm}(\text{Me-BBTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplex die einzige Komplexspezies in Lösung. Anhand der ermittelten Speziesverteilung wurde die Stabilitätskonstante  $\log K_{12}$  zu 6.04 bestimmt, die somit etwa eine Größenordnung geringer als die entsprechenden Stabilitätskonstanten der verwandten BTBP-Komplexe ist.

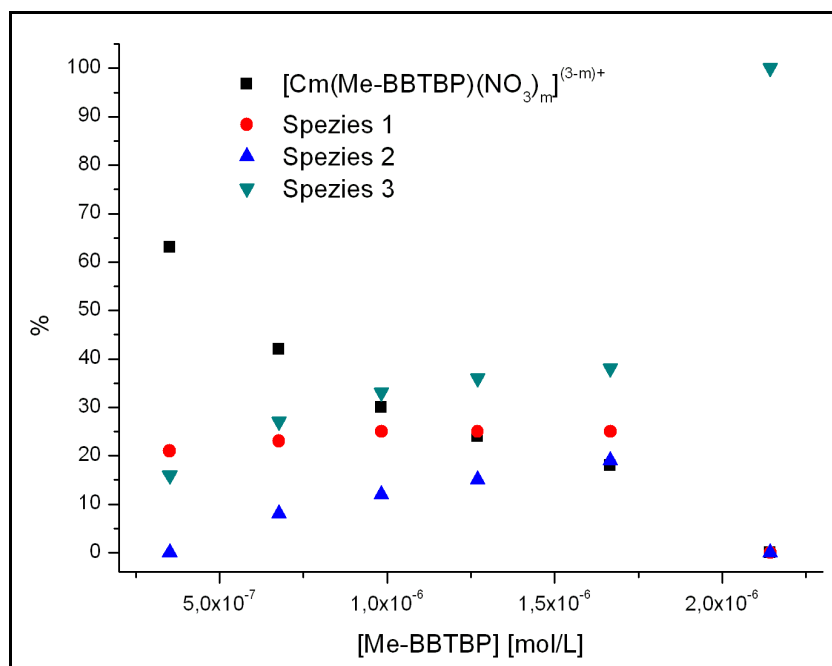


Abb. 10.4: Verteilungen der Cm(III)-Komplexspezies in Gegenwart unterschiedlicher Me-BBTBP-Konzentrationen in 1-Octanol.  $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{ini}} = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.

Zur Bestimmung der enthalpischen und entropischen Daten der Komplexbildung wurden die Stabilitätskonstanten im Temperaturbereich von 20-70 °C bestimmt. Die logarithmische Auftragung der Stabilitätskonstante gegen die reziproke absolute Temperatur ist in Abb. 10.5 gezeigt. Aus der linearen Anpassung der Daten wird die Änderung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  als 7.0 kJ/mol und die Änderung der Entropie  $\Delta S$  als 139.5 J/(mol·K) bestimmt. Bei der Bildung des 1:2-Komplexes aus dem 1:1-Komplex handelt es sich demzufolge um einen endothermen Vorgang, deren Triebkraft die Erhöhung der Entropie ist. Untersuchungen zur Komplexbildung von Eu(III) mit Me-BBTBP, konnte auf Grund der geringen Löslichkeit der gebildeten Komplexe nicht durchgeführt werden.

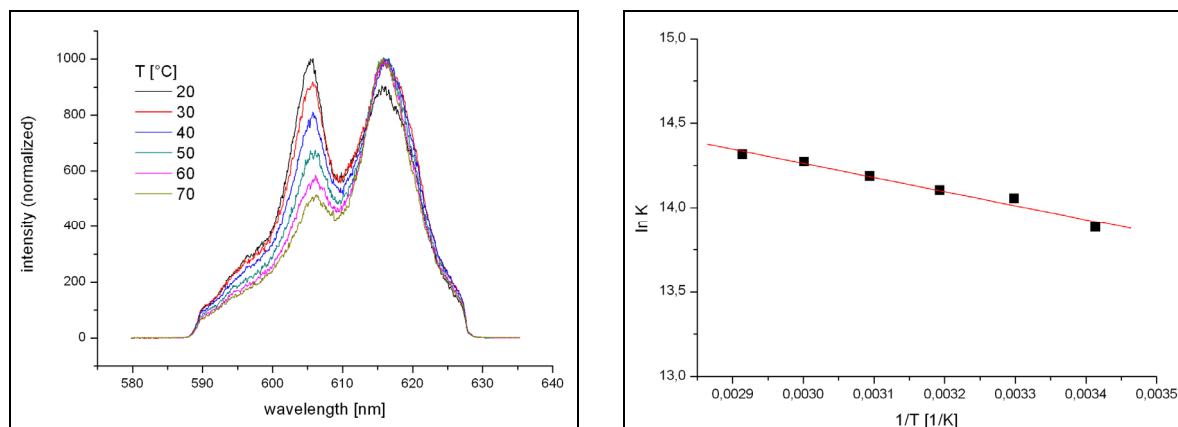


Abb. 10.5: Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Gegenwart von Me-BBTBP bei verschiedenen Temperaturen in 1-Octanol.  $[Cm(III)] = 1,82 \cdot 10^{-7}$  mol/L;  $[Me-BBTBP] = 1,09 \cdot 10^{-6}$  mol/L (links). Van't-Hoff-Diagramm der Komplexierung von Cm(III) mit Me-BBTBP in 1-Octanol im Temperaturbereich von 20 °C bis 70 °C (rechts).

### 11 Zusammenfassung der Ergebnisse

Vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit BTP- und BTBP-Liganden. Bei diesen Liganden handelt es sich um heterocyclische Stickstoff-Donor-Liganden, welche trivalente minore Actiniden selektiv in Gegenwart von Lanthaniden zu extrahieren vermögen und als potentielle Extraktionsmittel zur technischen Umsetzung des SANEX-Prozesses diskutiert werden. Die Ursache ihrer Selektivität ist bisher weitgehend unverstanden, ihr Verständnis auf molekularer Ebene ist jedoch zur Optimierung der Extraktionsmittel im Hinblick auf eine technische Anwendung unerlässlich. Ziel der Arbeit ist es, die thermodynamischen Eigenschaften der Komplexbildung von BTP- und BTBP-Liganden mit trivalenten minoren Actiniden und Lanthaniden unter prozessrelevanten Bedingungen zu untersuchen und hieraus bedeutende Erkenntnisse über die Triebkraft der Selektivität auf molekularer Ebene zu erhalten. Die Untersuchungen wurden exemplarisch mit Cm(III) und Eu(III) als Vertreter der minoren Actiniden und Lanthaniden mit hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften durchgeführt. Die spektroskopische Quantifizierung der Komplexspezies in Lösung erfolgte mittels der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), welche für beide Metallionen eine hochempfindliche und selektive Speziation ermöglicht.

Zunächst wurde die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit *n*-Pr-BTP in 1-Octanol untersucht und die gebildeten Komplexspezies charakterisiert. Aus den bei niedrigen Ligandenkonzentrationen vorliegenden  $[M(n\text{-Pr-BTP})(\text{NO}_3)_3]$ -Komplexen werden in Gegenwart steigender Ligandenkonzentrationen stufenweise zwei 1:3-Komplexspezies gebildet. Diese wurden als neunfach-koordinierte  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ - und zehnfach-koordinierte  $[M(n\text{-Pr-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexe identifiziert. Anhand der erhaltenen Speziesverteilungen wurden die Stabilitätskonstanten der Komplexe bestimmt, wobei der Cm(III)-Komplex eine um fünf Größenordnungen höhere Stabilitätskonstante aufweist als der entsprechende Eu(III)-Komplex, was die Triebkraft zur selektiven Extraktion von An(III) in Gegenwart von Ln(III) widerspiegelt.

Erstmalig wurde der Einfluss der elektronischen Struktur der Liganden auf Komplexbildung und Extraktion untersucht. Hierzu wurden derivatisierte BTP-Liganden (Cl- und OMe-BTP) synthetisiert, deren Substituenten gezielt die Elektro-

endichte des Pyridinrings beeinflussen. Der Einfluss der Substituenten auf die Basizität wurde sowohl UV/Vis-spektroskopisch als auch röntgenphotoelektronenspektroskopisch bestimmt. Ihre Komplexierung mit Cm(III) und Eu(III) in 1-Octanol wurde mittels TRLFS untersucht und mit der des nicht-derivatisierten *n*-Pr-BTP als Referenzmolekül verglichen. Die gebildeten Komplexspezies wurden charakterisiert und quantifiziert und daraus die Stabilitätskonstanten der Komplexe berechnet. Diese sind im Falle des Cm(III) um bis zu sechs Größenordnungen höher als für Eu(III). Die Ergebnisse zeigen zudem, dass mit zunehmender Elektronendichte die Stabilitätskonstanten signifikant steigen. Es treten Unterschiede im Bereich von zwei Größenordnungen zwischen den verschiedenen substituierten Liganden auf, was den Einfluss der elektronischen Struktur des Liganden auf die Komplexbildung zeigt. Die extraktiven Eigenschaften der einzelnen Liganden wurden unter prozessrelevanten Bedingungen untersucht. Hierbei traten signifikante Unterschiede bezüglich der Verteilungsverhältnisse und Trennfaktoren auf. Diese steigen mit zunehmender Basizität der Liganden in der Reihenfolge Cl-BTP < *n*-Pr-BTP < OMe-BTP an und korrelieren sehr gut mit den spektroskopisch bestimmten Stabilitätskonstanten.

Ergänzend zu den Untersuchungen im organischen Lösungsmittel wurde die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit *n*-Pr-BTP in einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Methanol untersucht. Die gebildeten Komplexspezies wurden mittels TRLFS identifiziert und quantifiziert. Die hieraus erhaltenen Stabilitätskonstanten der Cm(III)-Komplexe weisen um drei Größenordnungen höhere Stabilitätskonstanten als die entsprechenden Eu(III)-Komplexe auf. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Trennfaktor von *n*-Pr-BTP. Zur Aufklärung der Ursache der höheren Stabilitätskonstanten der Cm(III)-Komplexe wurden die enthalpischen und entropischen Daten der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit *n*-Pr-BTP im Wasser/Methanol-Gemisch bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Komplexierungen beider Metallionen mit dem chelatisierenden BTP-Liganden sowohl enthalpisch als auch entropisch begünstigt sind und unter vergleichbarer Änderung der Entropie verlaufen. Hingegen beträgt der Unterschied der Reaktionsenthalpien 10.1 kJ/mol und ist somit ursächlich für die selektive Komplexbildung von *n*-Pr-BTP mit Cm(III) in Anwesenheit von Eu(III).

Neben den BTP-Liganden wurde auch die Gruppe der BTBP-Liganden bezüglich ihrer Komplexbildung mit Cm(III) und Eu(III) untersucht. Hierzu wurden fünf exemplarische Vertreter dieser Ligandenklasse mit unterschiedlicher Alkylierung der Triazine und des Pyridinrings verwendet. In fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen wurden die gebildeten Komplexspezies charakterisiert und quantifiziert und aus den Ergebnissen die Stabilitätskonstanten der extraktionsrelevanten 1:2-Komplexe in 1-Octanol bestimmt. Die Unterschiede in den Stabilitätskonstanten der Komplexe beider Metallionen liegen im Bereich von einer Größenordnung, wobei analog zu den Ergebnissen mit BTP-Liganden die Cm(III)-Komplexe die höheren Stabilitätskonstanten aufweisen. Signifikante Unterschiede zwischen den Stabilitätskonstanten der jeweiligen Metallionenkomplexe mit verschiedenen alkylierten BTBP-Liganden traten hingegen nicht auf. Die Bestimmung der enthalpischen und entropischen Daten der Komplexbildung beider Metallionen in 1-Octanol ergab für Cm(III) positive Reaktionsenthalpien und –entropien, wohingegen für die Komplexbildung mit Eu(III) sowohl negative Entropieänderungen als auch Reaktionsenthalpien bestimmt wurden. Diese Ergebnisse zeigen, dass signifikante mechanistische Unterschiede in der Komplexbildung für An(III) und Ln(III) bestehen.

Im Vergleich dazu wurde die Komplexbildung von BTBP-Liganden in Wasser/Isopropanol mittels TRLFS untersucht und die Stabilitätskonstanten der gebildeten Cm(III)- und Eu(III)-1:2-Komplexe bestimmt. Cm(III) weist eine um ca. 2 Größenordnungen höhere Stabilitätskonstante auf, was sehr gut mit den experimentell bestimmten Trennfaktoren der Liganden korreliert. Analog den Ergebnissen zur Komplexbildung von BTP-Liganden im Wasser/Alkohol-Gemisch, verläuft die Komplexbildung beider Metallionen unter vergleichbaren Entropieänderungen. Der Unterschied in der Reaktionsenthalpie beträgt 11.7 kJ/mol. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Selektivität der BTBP-Liganden ebenfalls auf enthalpischen Unterschieden der Komplexbildungsreaktion beruht.

Extraktionen im Rahmen des SANEX-Prozesses werden aus hochaciden Lösungen durchgeführt, weshalb die verwendeten Liganden Hydrolysestabilität unter diesen Bedingungen besitzen müssen. Aus diesem Grund wurde ein neuer BTP-Ligand (CA-BTP) entwickelt und synthetisiert, welcher neben einer hohen Selektivität auch über eine hohe Hydrolysestabilität verfügt. Die Stabilität des Liganden im Kontakt mit

1 M Salpetersäure konnte für den Zeitraum von 100 Tagen bestätigt werden. Anhand von TRLFS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass CA-BTP vergleichbare Komplexierungseigenschaften besitzt, wie die bisher verfügbaren BTP-Liganden.

Darüber hinaus wurde ein erster Vertreter einer neuen Ligandenklasse (BBTBP) synthetisiert, welcher sich von der Grundstruktur der BTBP-Liganden ableitet, jedoch zentral ein Phenanthrolin- an Stelle des 2,2'-Bipyridingerüsts besitzt. Der prozesstechnische Vorteil dieser Ligandenklasse sollte in einer schnellen Massentransferkinetik liegen. Des Weiteren eignen sich diese Liganden ausgezeichnet zu mechanistischen Untersuchungen, da sie zum einen auf Grund ihres starren aromatischen Gerüsts sehr gut zu quantenchemischen Berechnungen herangezogen werden können und zum anderen Derivatisierung in größerer Vielfalt und mit höherer Chemospezifität möglich ist. Die Komplexierungseigenschaften von Me-BBTBP mit Cm(III) in 1-Octanol wurden mittels TRLFS untersucht, die gebildeten Komplexe identifiziert und quantifiziert und daraus die Stabilitätskonstanten bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals durch Untersuchungen zur bevorzugten Komplexbildung von trivalenten Actiniden im Vergleich zu Lanthaniden mit BTP- und BTBP-Liganden unter vergleichbaren, prozessrelevanten Bedingungen wichtige Informationen über die molekulare Ursache der Selektivität dieser Ligandensysteme erhalten werden, die eindeutig auf Unterschiede in der Reaktionsenthalpie zurückgeführt werden kann. Dies stellt einen bedeutenden Baustein zum Verständnis der Selektivität dieser Ligandenklassen dar und ist unverzichtbar für eine Optimierung der Extraktionsmittel im Hinblick auf die zukünftige technische Umsetzung des SANEX-Prozesses.

## 12 Anhang

### 12.1 Synthesevorschriften

#### 12.1.1 Verwendete Chemikalien

Die Synthesechemikalien wurden von VWR, Sigma-Aldrich oder Acros bezogen, die Lösungsmittel stammen von Merck und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

#### 12.1.2 Allgemeine Vorschriften

Falls nicht anders angegeben wurden die verschiedenen Verbindungen nach folgenden allgemeinen Vorschriften hergestellt.

#### Pyridin-2,6-dicarboxamide

Der entsprechende Pyridin-2,6-dicarbonsäureester (n g) wurde in konzentrierter Ammoniaklösung (10n ml) suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

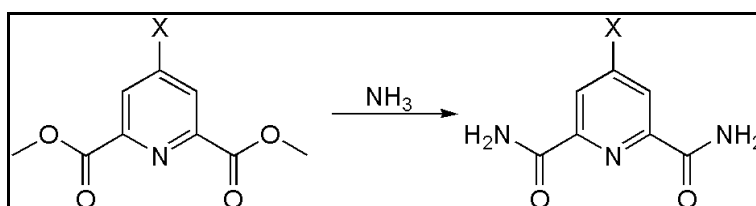


Abb. 4.6: Synthese von Picolinamiden aus Picolinestern

#### Pyridin-2,6-dinitrile

In einer Lösung aus DMF (3n ml) und Thionylchlorid (14n ml) wurde das entsprechende Pyridin-2,6-dicarboxamid (n g) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Kühlung im Eisbad zunächst mit Methanol, dann mit destilliertem Wasser solvolysiert. Falls erforderlich wurde mit weiterem destilliertem Wasser weiter verdünnt und anschließend mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Sodann wurde drei Mal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zur Trockene eingedampft. Der entstandene gelbliche Feststoff wurde bei 60 °C getrocknet.



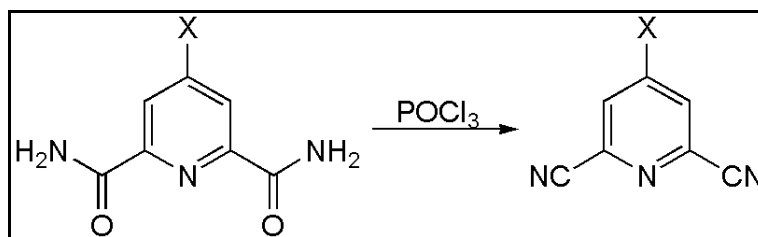


Abb. 4.7: Synthese von Picolinnitrilen aus Picolinamiden

### Pyridin-2,6-bisamidrazine

Das entsprechende Pyridin-2,6-dinitril ( $n$  g) wurde in Hydrazinhydrat ( $15n$  ml) suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei  $60$  °C getrocknet.

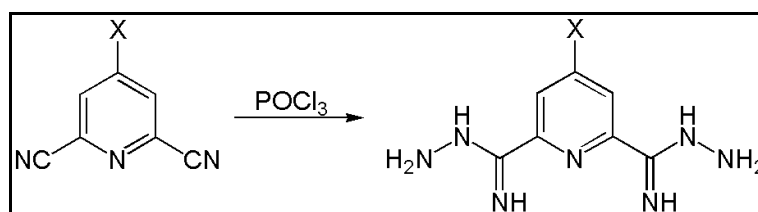


Abb. 4.8: Synthese von Pyridin-2,6-bisamidrazinen aus Picolinnitrilen

### 2,6-Bis(1,2,4-triazin-5,6-dialkyl-2-yl)pyridine

Eine Lösung des Pyridin-2,6-bisamidrazins ( $n$  g) in Ethanol ( $20n$  ml) wurde mit einem  $\alpha,\beta$ -Diketon ( $2,2n$  mmol) versetzt und drei Stunden bei  $50$  °C gerührt. Die entstandene orangefarbene Lösung wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und der entstandene Feststoff abfiltriert.

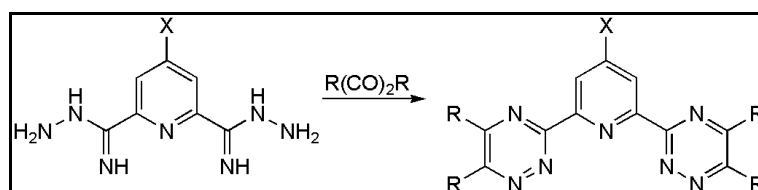


Abb. 4.9: Synthese von BTPs aus Pyridin-2,6-bisamidrazinen

### Cl-BTP

$^1\text{H}$  NMR:

$\delta$  ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) = 1.02-1.08 (m, 12 H, 3'-H, 3''-H), 1.84-1.93 (m, 8 H, 2''-H, 2'-H), 2.90 (t,  $^3J_{1',2'} = 7.5$  Hz, 4 H, 1''-H), 3.03 (t,  $^3J_{1',2'} = 7.4$  Hz, 4 H, 1'-H), 8.69 (s, 2 H, 3-H)

## ESI-MS

$m/z = 440 [M+H]^+$ ,  $457 [M+H_2O]^+$ ,  $462 [M+Na]^+$ ,  $478 [M+K]^+$ ,  $679 [3M+K]^+$ ,  
 $901 [2M+Na]^+$ ,  $917 [2M+K]^+$

OMe-BTP: $^1\text{H}$  NMR:

$\delta$  ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) = 1.02-1.09 (m, 12 H, 3'-H, 3''-H), 1.84-1.98 (m, 8 H, 2''-H, 2'-H), 2.96 (t,  $^3J_{1,2'} = 7.4$  Hz, 4 H, 1''-H), 3.07 (t,  $^3J_{1,2'} = 7.4$  Hz, 4 H, 1'-H), 4.08 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 8.32 (s, 2 H, 3-H)

## ESI-MS

$m/z = 436 [M+H]^+$ ,  $455 [2M+H+K]^+$ ,  $458 [M+Na]^+$ ,  $673 [3M+K+H]^+$ ,  $909 [2M+K]^+$

**12.1.3 Synthesevorschriften einzelner Verbindungen**4-Chloropyridin-2,6-dicarbonsäuremethylester

Chelidamsäuremonohydrat (5 g, 25.1 mmol) wurde zu einer Lösung von Thionylchlorid (17.8 ml, 250 mmol) in absolutem DMF (6 ml) gegeben und vier Stunden unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Lösung auf 40 °C abgekühlt und langsam zunächst mit Methanol, dann mit Wasser solvolysiert bis die exotherme Reaktion beendet war. Nach weiteren 15 Minuten Rühren wurde der entstandene gelbliche Feststoff abfiltriert und mit kaltem Methanol und Wasser gewaschen. Der gewünschte Ester (2.98 g, 52 %) wurde als weißer bis gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 139-141 °C erhalten.

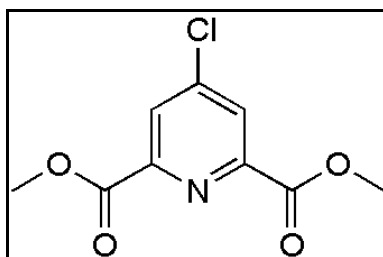


Abb. 4.10: 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuremethylester

4-Methoxypyridin-2,6-dicarbonsäuremethylester

Eine Lösung von Natriummethanolat (0.6 g Na in 13 ml absolutem Methanol) wurde zu einer Suspension von 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuremethylester (2.56 g,

11.2 mmol) in absolutem Methanol (9 ml) getropft. Die Lösung wurde sodann für 1.5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde etwa die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum entfernt und anschließend vorsichtig hydrolysiert. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, zwei Mal mit Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Es wurden 2.03 g (90 mmol, 81%) des gewünschten Esters erhalten.

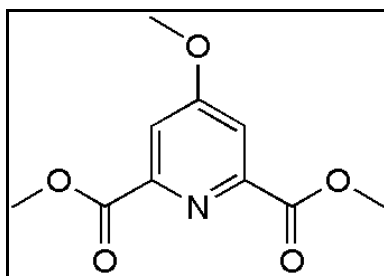


Abb. 4.11: 4-Methoxypyridin-2,6-dicarbonsäuremethylester

Bis-2,6-(5,6,7,8-tetrahydro-5,9,9-trimethyl-5,8-methano-1,2,4-benzotriazin-3-yl)pyridin (CA-BTP)

Eine Suspension von Pyridin-2,6-bisamidrazin (0.45 g, 2.33 mmol) in absolutem Ethanol (10 mL) wurde mit (±)-Campher (1 g, 5.13 mmol) versetzt und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und sodann das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde blitzchromatographisch (Kieselgel, Petrolether:Essigester 1:1) gereinigt. Es wurden 591 mg (56 % d. Th.) der gewünschten Verbindung als gelber Feststoff erhalten.

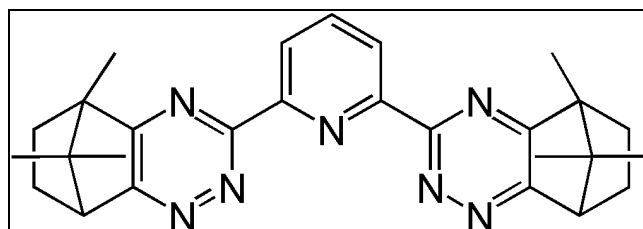


Abb. 4.12: Struktur von CA-BTP

$^1\text{H NMR}$ :

$\delta$  ( $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) = 0.67 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.12 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.49 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.02-2.16 (m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.28-2.44 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.29 (d,  $^3J = 4.1$  Hz, 2 H,  $\text{CH}$ ), 8.08 (t,  $^3J_{3,4} = 7.4$  Hz, 1 H, 4-H), 8.74 (d,  $^3J_{3/5-4} = 7.4$  Hz, 2 H, 3-H, 5-H)

ESI-MS

$m/z = 454$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $476$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ,  $907$   $[3\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $929$   $[3\text{M}+\text{Na}]^+$

### 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarboxaldehyd

In einer Lösung von Neocuproin (3 g, 12.70 mmol) in 180 mL 1,4-Dioxan und 16 mL dest. Wasser wurde Selendioxid (2.4 g, 30.40 mmol) suspendiert. Anschließend wurde die Suspension für 2 h refluxiert und der entstandene Feststoff heiß über Kieselgel abfiltriert. Beim Erkalten der Lösung auf Raumtemperatur fällt der gewünschte Aldehyd als gelber Feststoff aus. Sein Schmelzpunkt betrug 227-228 °C (Lit.: 231-232 °C [Cha81], bei einer Ausbeute von 2.57 g (76 % d. Th.).

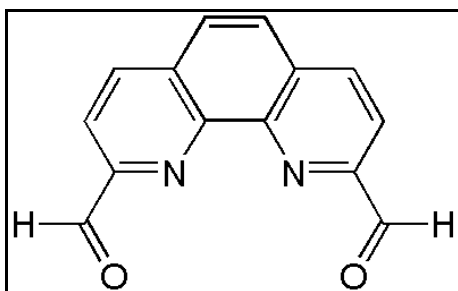


Abb. 4.13: Strukturformel von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd

### 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarboaldoxim

Zu einer Lösung von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarboxaldehyd (2 g, 6.75 mmol) in 120 mL abs. Ethanol wurde Hydroxylaminhydrochlorid (4 g, 57.6 mmol) und Pyridin (8 mL) gegeben und die entstandene Lösung 2 h refluxiert. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Dialdoxim besitzt einen Schmelzpunkt von 245-246 °C (Lit.: 243 °C (Zers.) [Cha81]) und wurde mit einer Ausbeute von 1.54 g (77 % d. Th.) als brauner Feststoff erhalten.

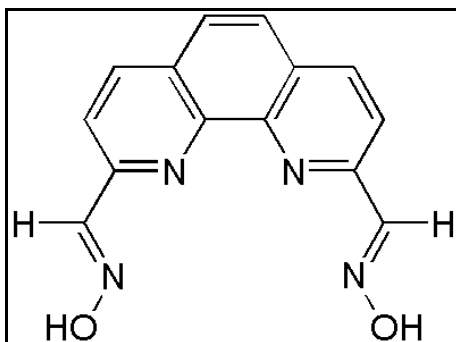


Abb. 4.14: Struktur von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarboxaldoxim

### 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbonitril

Eine Lösung von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarboxaldoxim (1 g, 3.38 mmol) in 40 mL Essigsäureanhydrid wurden in einem 100 mL Rundkolben für 2 h refluxiert. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erkalten gelassen, die Reaktionslösung auf Eis gegeben und mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Die Lösung wurde mit Dichlormethan (3 x 150 mL) extrahiert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das gewünschte Dinitril wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.56 g (72 % d. Th.) erhalten.

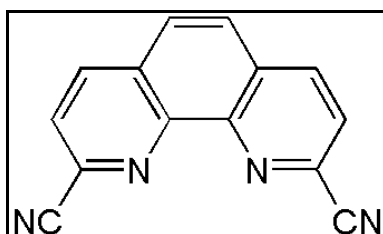


Abb. 4.15: Struktur von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbodinitril

### 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisamidrazin

Eine Suspension von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbodinitril (0.5 g, 2.17 mmol) in Hydrazinhydrat (10 mL, 205 mmol) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene schwarze Feststoff wurde abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 613 mg (96 % d. Th.).

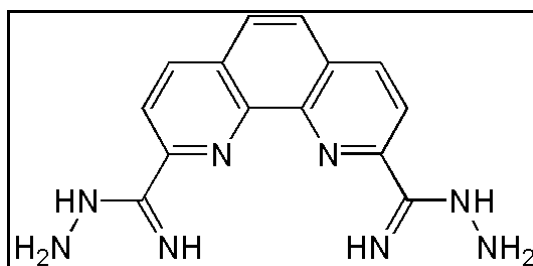


Abb. 4.16: Struktur von 1,10-Phenanthroline-2,9-bisamidrazin

### 2,9-(5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthroline

Eine Suspension von 1,10-Phenanthroline-2,9-bisamidrazin (200 mg, 0.68 mmol) in THF (80 mL) wurde mit Butan-2,3-dion (134.64 mg, 1.56 mmol) versetzt und 2 h refluxiert. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das verbliebene Öl wurde mit Chloroform (50 mL) aufgenommen und mit gesättigter NaCl-Lösung (50 mL) und mit dest. Wasser (2 x 50 mL) gewaschen. Sodann wurde das Lösungsmittel entfernt. Der gewünschte BBTBP-Ligand wird mit einer Ausbeute von 146.75 mg (56 % d. Th.) als gelber Feststoff erhalten.

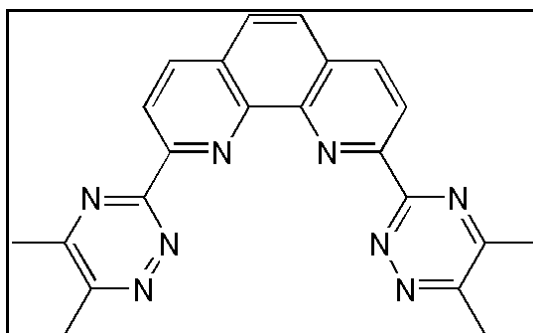


Abb. 4.17: Struktur von 2,9-(5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthroline

### ESI-MS

$m/z = 395 [M+H]^+$ ,  $417 [M+Na]^+$ ,

### Octan-4,5-dion

Eine Lösung von 4-Hydroxyoctan-5-on (3.39 g, 23.2 mmol) und  $Cu(OAc)_2$  (8.55 g, 44.7 mmol) in 70 % Essigsäure (65 mL) wurde 15 min zum Sieden erhitzt und dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Anschließend wurden 60 mL dest. Wasser zugegeben und mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit festem  $Na_2CO_3$  neutralisiert und mit ges.  $Na_2CO_3$ -Lösung

gewaschen. Anschließend wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt [Weg46]. Man erhielt 2.44 g (73 % d. Th.) eines gelben Öls, welches ohne Reinigung weiterverwendet wurde.

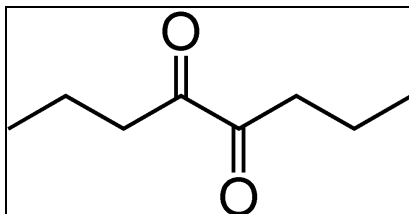


Abb. 4.18: Struktur von Octan-4,5-dion

## 12.2 Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1.1 Zeitliche Abnahme der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs aus einem Druckwasserreaktor (Anreicherung: 4.2 %  $^{235}\text{U}$ ; Abbrand: 50 GWd/t; Radiotoxizität bezogen auf Ingestion [Gei04]).  
a) Beitrag von Plutonium (Pu), den minoren Actiniden (MA) und den Spaltprodukten (FP) zur Radiotoxizität, b) Einfluss der Abtrennung der Actiniden auf den Radiotoxizitätsverlauf. Vergleichswert ist die zur Herstellung einer Tonne Brennstoffs benötigte Menge Natururan (nat. U).
- Abb. 1.2 Allgemeine Strukturformel der BTP-Liganden (links) und der BTBP-Liganden (rechts).
- Abb. 2.1 Vereinfachtes Prozessschema zur Gruppenabtrennung aus abgebrannten Kernbrennstoffen.
- Abb. 2.2 Strukturformel von DMDOHEMA
- Abb. 2.3 Strukturformeln von HDEHP (links), DTPA (rechts oben) und Milchsäure (rechts unten).
- Abb. 2.4 Strukturformeln von Terpyridin (links) und TPTZ (rechts).
- Abb. 2.5 Allgemeine Strukturformel der chlorierten Dithiophosphinsäuren
- Abb. 2.6 Struktur der BTP-Liganden
- Abb. 2.7 Struktur der An(III) und Ln(III) 1:3-Komplexe mit BTP. Das Metallion ist gelb, Stickstoffatome grün und Kohlenstoffatome grau dargestellt. Zur Übersichtlichkeit sind die Alkylreste und Wasserstoffatome nicht gezeigt. [Den05]
- Abb. 2.8 Strukturformel der BTBP-Liganden
- Abb. 2.9 Strukturformel von CyMe<sub>4</sub>BTBP
- Abb. 2.10 Schematisierte Darstellung der schalenförmigen Anpassung an die Daten der EXAFS-Messung anhand der ersten zwei Schalen [Den05, Den07].
- Abb. 2.11 Einordnung der f-Elemente in das Periodensystem der Elemente
- Abb. 2.12 Energiedifferenz zwischen den ( $f^{n-1}ds^2$ )- und ( $f^n s^2$ )-Konfigurationen der f-Elemente [Kan73]
- Abb. 2.13 Ionenradien der trivalenten Actinid- und Lanthanidionen in der Oxidationsstufe +3 [Kat86].



- Abb. 2.14 Änderung der Stabilitätskonstanten trivalenter Actiniden, Lanthaniden und Übergangsmetalle mit dem Ionenradius [Mak72, Sha76, Mar98, Mor06].
- Abb. 2.15 Absorptionsspektrum von Cm(III) ( $[Cm] = 0.06 \text{ M}$ ) in  $1.0 \text{ M HClO}_4$  [Car75].
- Abb. 2.16 Energieniveaus des Cm(III)-Aquoions unterhalb  $27000 \text{ cm}^{-1}$  [Lin06].
- Abb. 2.17 Emissionsspektrum von Cm(III) in  $1 \text{ M HClO}_4$  resultierend aus dem  ${}^6D'_{7/2} \rightarrow {}^8S'_{7/2}$ -Übergang.
- Abb. 2.18 Termschema und charakteristisches Spektrum von Eu(III). Die Emissionsbanden resultieren aus den  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -Übergängen ( $J=1-4$ ) [Car75].
- Abb. 2.19 Normierte  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ -Fluoreszenzbanden des Eu(III)-Aquoions und von  $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$  [Pla03]
- Abb. 2.20 Schematische Darstellung des Energietransfers aus dem  ${}^6D'_{7/2}$ -Niveau von Cm(III) in OH-Oberschwingungen koordinierter Wassermoleküle
- Abb. 2.23 Schematische Darstellung der Pulsfolgen in NMRD-Messungen.
- 
- Abb. 3.1 Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus des der TRLFS.
- Abb. 3.2 Aufbau des optischen Vielkanalanalysators [Spe90].
- 
- Abb. 4.1 Struktur der in 4-Position substituierten BTPs
- Abb. 4.2 Syntheseroute der substituierten BTPs. Die genauen Synthesevorschriften sind im Anhang angegeben.
- Abb. 4.3 Struktur von  $\text{Me}_4\text{BBTBP}$
- Abb. 4.4 Syntheseroute der BBTBP-Liganden. Die genauen Synthesevorschriften sind im Anhang aufgeführt.
- Abb. 4.5 Strukturformel von CA-BTP
- 
- Abb. 5.1 UV/Vis-Spektrum von *n*-Pr-BTP in Chloroform (schwarz) und der einfach protonierten Ligandspezies (rot).  $[\textit{n}\text{-Pr-BTP}]_{\text{ini}} = 1 \text{ mM}$ .

- Abb. 5.2 Absorptionsspektren von Thymolblau in Gegenwart steigender *n*-Pr-BTP-Konzentrationen in absolutem Ethanol;  $[n\text{-Pr-BTP}]_{\text{ini}} = 0.1 \text{ mmol/L}$  (links). Auftragung der Absorptionsintensitäten bei 549 nm gegen die *n*-Pr-BTP-Konzentration (rechts).
- Abb. 5.3 Strukturformeln der verwendeten Liganden.
- Abb. 7.1 Fluoreszenzspektren von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol und des Cm(III)-Aquoions.
- Abb. 7.2 Fluoreszenzintensitäten von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol sowie des Cm(III)-Aquoions in Abhängigkeit der Delayzeit.
- Abb. 7.3 Fluoreszenzspektren von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol und des Eu(III)-Aquoions.
- Abb. 7.4 Gegenüberstellung der Fluoreszenzintensitäten von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  in 1-Octanol sowie des Eu(III)-Aquoions in Abhängigkeit der Delayzeit.
- Abb. 7.5 Gegenüberstellung der flächennormierten Fluoreszenzspektren von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in 4 mM  $\text{HNO}_3$  (pH = 2.40) und in Wasser:Methanol 1:1.  $[\text{Cm(III)}] = 3.64 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  bzw.  $1.82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{NO}_3] = 2.48 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 7.6 Gegenüberstellung der Fluoreszenzintensitäten von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in 4 mM  $\text{HNO}_3$  (pH = 2.40) und  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser:Methanol 1:1 in Abhängigkeit von der Delayzeit.
- Abb. 7.7 Gegenüberstellung der flächennormierten Fluoreszenzspektren des Eu(III)-Aquoions und der solvatisierten Eu(III)-Spezies in Wasser:Methanol 1:1.  $[\text{Eu(III)}] = 4.28 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  bzw.  $2.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 7.8 Gegenüberstellung der Fluoreszenzintensitäten von Eu(III)-Aquoions und der solvatisierten Eu(III)-Spezies in Wasser:Methanol 1:1 in Abhängigkeit der Delayzeit.
- Abb. 7.9 Emissionsspektrum der solvatisierten  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$ -Spezies in Wasser:Isopropanol 1:1 im Vergleich zu  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser:Methanol 1:1 und dem Cm(III)-Aquoion.  $[\text{Cm}]^{3+} = 1.82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 7.10 Gegenüberstellung der Fluoreszenzintensitäten von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser, in Wasser:Methanol 1:1 und in Wasser:Isopropanol 1:1 in Abhängigkeit der Delayzeit.

- Abb. 7.11 Flächennormierte Fluoreszenzspektren von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  in Wasser:Isopropanol 1:1 (blau), Wasser:Methanol 1:1 (rot) und des Aquoions (schwarz).
- Abb. 7.12 Gegenüberstellung der Fluoreszenzintensitäten des Cm(III)-Aquoions (schwarz) und der solvatisierten Cm(III)-Spezies in Wasser:Methanol 1:1 (rot) und Wasser:Isopropanol 1:1 (blau) in Abhängigkeit der Delayzeit.
- Abb. 8.1 Strukturformel von *n*-Pr-BTP.
- Abb. 8.2 Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.
- Abb. 8.3 Normierte Emissionsspektren der auftretenden Cm(III)-Komplexspezies mit *n*-Pr-BTP in 1-Octanol. Die Fluoreszenzspektren des 1:1-Komplexes sowie der Spezies 3 und 4 wurden als Spektren gemessen, das Spektrum von Spezies 2 wurde mittels einer iterativen Methode aus einem Summenspektrum entwickelt.
- Abb. 8.4 Speziesverteilung von Cm(III) bei steigender *n*-Pr-BTP-Konzentration ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.
- Abb. 8.5 Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.32 \cdot 10^{-7}$  mol/L und einer *n*-Pr-BTP-Konzentration von  $9.31 \cdot 10^{-6}$  mol/L.
- Abb. 8.6 Speziesverteilung von Cm(III) bei steigender *n*-Pr-BTP-Konzentration ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.
- Abb. 8.7 Fluoreszenzspektrum des 1:1-Komplexes von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  mit *n*-Pr-BTP (links). Abnahme der Fluoreszenzintensität des Komplexes in Abhängigkeit der Delayzeit (rechts).  $[\text{Cm}(\text{III})] = 1.72 \cdot 10^{-7}$  mol/L,  $[n\text{-Pr-BTP}] = 5.17 \cdot 10^{-7}$  mol/L.
- Abb. 8.8 Doppeltlogarithmische Auftragung des  $[\text{Spezies 3}]/[\text{Cm}(\text{BTP})]$ -Verhältnis gegen die freie *n*-Pr-BTP-Konzentration.
- Abb. 8.9 Flächennormierte Fluoreszenzspektren von  $[\text{Cm}(\text{BTP})_3]^{3+}$  und Spezies 4.
- Abb. 8.10 Energetisch optimierte Struktur von  $[\text{Cm}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ . Die Kohlenstoffatome sind braun, Stickstoffatome blau und Sauerstoffatome rot dargestellt [Sch09a].
- Abb. 8.11 Normierte Fluoreszenzspektren von Eu(III) in 1-Octanol in Abhängigkeit der *n*-Pr-BTP-Konzentration bei einer anfänglichen Eu(III)-Konzentration von  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

- Abb. 8.12 Normierte Emissionsspektren der Eu(III)-Komplexspezies mit *n*-Pr-BTP.
- Abb. 8.13 Speziesverteilung von Eu(III) bei steigender *n*-Pr-BTP-Konzentration in 1-Octanol ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.  $[\text{Eu(III)}]_{\text{ini}} = 2.10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 8.14 Fluoreszenzspektrum des 1:1-Komplexes von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  mit *n*-Pr-BTP (links). Abnahme der Fluoreszenzintensität des Komplexes in Abhängigkeit der Delayzeit (rechts).  $[\text{Eu(III)}] = 2.03 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $[\textit{n-Pr-BTP}] = 6.09 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 8.15 Doppeltlogarithmische Auftragung des  $[\textit{Spezies 5}]/[\text{Eu(BTP)}]^{3+}$ -Verhältnis gegen die freie *n*-Pr-BTP-Konzentration.
- Abb. 8.16 Normierte Emissionsspektren der 1:3-Komplexe von Eu(III) mit *n*-Pr-BTP präpariert aus dem Perchloratsalz sowie dem Nitratsalz.
- Abb. 8.17 Abnahme der Fluoreszenzintensitäten verschiedener Eu(III) *n*-Pr-BTP 1:3-Komplexe als Funktion der Delayzeit.
- Abb. 8.18 Zuordnung der Atome zu den Energien in Tab. 8.2 [Sch09a, Sch09b].
- Abb. 8.19 C 1s-Spektrum des freien *n*-Pr-BTPs (Linie) und das Summenspektrum aus den nach Hartree-Fock-berechneten Energien (gestrichelt).
- Abb. 8.20 N 1s-Spektrum des freien *n*-Pr-BTPs (schwarz) und die entsprechenden nach Hartree-Fock-berechneten Spektren (blau). Die Summenkurve der berechneten Spektren ist schwarz und gestrichelt dargestellt. Die Abweichung des Summenspektrums vom gemessenen Spektrum ist in rot angegeben.
- Abb. 8.21 C 1s- (links) und N 1s-Spektren (rechts) von *n*-Pr-BTP (rot) und  $[\text{Eu}(\textit{n-Pr-BTP})_3](\text{NO}_3)_3$  (blau).
- Abb. 8.22 C 1s- (links) und N 1s-Spektren (rechts) von *n*-Pr-BTP. Die Probenpräparation erfolgte durch Auftrocknen aus *i*-PrOH auf einer Aluminiumfolie in Anwesenheit (blau) und Abwesenheit (rot) von  $\text{HNO}_3$ .
- Abb. 8.23 C 1s- (links) und N 1s-Spektren (rechts) von  $[\text{Eu}(\textit{n-Pr-BTP})_3]^{3+}$ . Die Probenpräparation erfolgte durch Auftrocknen aus *i*-PrOH auf einer Aluminiumfolie in Anwesenheit (blau) und Abwesenheit (rot) von  $\text{HNO}_3$ .
- Abb. 8.24 C 1s- (links) und N 1s-Spektren (rechts) der  $[\text{M}(\textit{n-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexe von Am(III) (grün) und Eu(III) (rot) in Gegenwart von  $\text{HNO}_3$ . Unterschiede bezüglich des Nitratpeaks sind auf die Präparation zurückzuführen.
- Abb. 8.25 Strukturformel der substituierten BTP-Liganden

- Abb. 8.26 Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit OMe-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.
- Abb. 8.27 Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit Cl-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.
- Abb. 8.28 Speziesverteilung von Cm(III)-Komplexen in 1-Octanol bei steigender BTP-Konzentration ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.  $[Cm(III)]_{ini} = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.
- Abb. 8.29 Speziesverteilung von Cm(III)-Komplexen bei hohen BTP-Konzentrationen ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.
- Abb. 8.30 Speziesverteilung von  $[Cm(OMe-BTP)_3(NO_3)]^{2+}$  und  $[Cm(OMe-BTP)_3]^{3+}$  in 1-Octanol in Abhängigkeit von der Temperatur.  $[Cm(III)] = 1.49 \cdot 10^{-7}$  mol/L;  $[OMe-BTP] = 1.24 \cdot 10^{-5}$  mol/L.
- Abb. 8.31 Normierte Fluoreszenzspektren von Eu(III) mit OMe-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Eu(III)-Konzentration von  $2.14 \cdot 10^{-5}$  mol/L.
- Abb. 8.32 Normierte Fluoreszenzspektren von Eu(III) mit Cl-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Eu(III)-Konzentration von  $2.41 \cdot 10^{-5}$  mol/L.
- Abb. 8.33 Speziesverteilung von Eu(III)-Komplexen in 1-Octanol bei steigender BTP-Konzentration aus der Peakentfaltung der Emissionsspektren.  $[Eu(III)]_{ini} = 2.41 \cdot 10^{-5}$  mol/L.
- Abb. 8.34 Abnahme der Relaxivität verschiedener Gd(III)-BTP 1:3-Komplexe als Funktion der Frequenz.  $[Gd(BTP)_3]^{3+} = 1.373$  mmol/L in Acetonitril. L = OMe-BTP (gelb), HBTP (blau), Cl-BTP (rot).
- Abb. 8.35 N 1s- (links) und C 1s-Spektrum (rechts) von OMe-BTP (blau) und Cl-BTP(rot).
- Abb. 8.36 Vergleich der N 1s- (links) und C 1s-Spektren (rechts) von OMe-BTP (blau, Linie) und Cl-BTP(rot, Linie) und der entsprechenden  $[Eu(BTP)_3](OTf)_3$ -Komplexe (Punkte, Farben wie zuvor).
- Abb. 8.37 250 MHz  $^1H$  NMR-Spektrum von OMe-BTP in  $CDCl_3$ .
- Abb. 8.38 250 MHz  $^1H$  NMR-Spektrum des 1:3-Komplexes von Yb(III) mit OMe-BTP in Acetonitril.
- Abb. 8.39 H,H-COSY von  $[Yb(OMe-BTP)_3](ClO_4)_3$  in Acetonitril.

- Abb. 8.40 Verteilungsverhältnisse der extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Phasen. Wässrige Phase: Je 1000 Bq  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  in 1 M  $\text{HNO}_3$ ; Organische Phase: 10 mM Ligand in 1-Octanol.
- Abb. 8.41 Doppeltlogarithmische Auftragung der Verteilungsverhältnisse aus der extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) mit verschiedenen BTP-Liganden. Organische Phase:  $[\text{BTP}]_{\text{ini}} = 1\text{-}10$  mmol/L in TPH/1-Octanol 7:3; Wässrige Phase: 1000 Bq/mL  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  und 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in 1 mM  $\text{HNO}_3$ .
- Abb. 8.42 Strukturformel von CA-BTP
- Abb. 8.43 Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit CA-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.
- Abb. 8.44 Normierte Emissionsspektren der Komplexe von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  mit CA-BTP in 1-Octanol.
- Abb. 8.45 Speziesverteilung der Cm(III)-Komplexspezies mit CA-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der CA-BTP-Konzentration.  $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{ini}} = 1.72 \cdot 10^{-7}$  mol/L,  $[\text{CA-BTP}]_{\text{ini}} = 5.17 \cdot 10^{-7}$  mol/L.
- Abb. 8.46 Doppeltlogarithmische Auftragung des  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_3]^{3+}/[\text{Cm}(\text{CA-BTP})(\text{NO}_3)_n]^{(3-n)+}$ -Verhältnis gegen die freie CA-BTP-Konzentration.
- Abb. 8.47 Vergleich der Emissionsspektren von  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_3]^{3+}$  und  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$  und des 1:3-Komplexes in 1-Octanol.
- Abb. 8.48 Abnahme der Fluoreszenzintensitäten des  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ - und des  $[\text{Cm}(\text{CA-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes als Funktion der Delayzeit.
- Abb. 8.49 Normierte Fluoreszenzspektren von Eu(III) mit CA-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration.  $[\text{Eu}(\text{III})]_{\text{ini}} = 2.02 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $[\text{CA-BTP}]_{\text{ini}} = 6.06 \cdot 10^{-5}$  mol/L.
- Abb. 8.50 Flächennormierte Emissionsspektren verschiedener Eu(III)-Komplexe mit CA-BTP.
- Abb. 8.51 Speziesverteilung der Eu(III)-Komplexspezies mit CA-BTP in 1-Octanol in Abhängigkeit der CA-BTP-Konzentration.  $[\text{Eu}(\text{III})]_{\text{ini}} = 2.02 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $[\text{CA-BTP}]_{\text{ini}} = 6.06 \cdot 10^{-5}$  mol/L.
- Abb. 8.52 Doppeltlogarithmische Auftragung des  $[\text{Eu}(\text{CA-BTP})_m]^{3+}/[\text{Eu}(\text{CA-BTP})(\text{NO}_3)_n]^{(3-n)+}$ -Verhältnis gegen die freie CA-BTP-Konzentration.

- Abb. 8.53 Vergleich der Fluoreszenzintensitäten des  $[\text{Eu}(\text{CA-BTP})_3]^{3+}$ - und des  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes in Abhängigkeit von der Delayzeit.
- Abb. 8.54 Vergleich der Verteilungsverhältnisse der extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) mit CA-BTP und *n*-Pr-BTP in Abhängigkeit der Kontaktzeit der Phasen. Organische Phase:  $[\text{BTP}]_{\text{ini}} = 10 \text{ mmol/L}$  in TPH/1-Octanol 7:3; Wässrige Phase: 1000 Bq/mL  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  und 1 M  $\text{HNO}_3$ .
- Abb. 8.55 Doppeltlogarithmische Auftragung der Verteilungsverhältnisse aus der extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) mit CA-BTP. Organische Phase:  $[\text{BTP}]_{\text{ini}} = 1\text{-}40 \text{ mmol/L}$  in TPH/1-Octanol 7:3; Wässrige Phase: Je etwa 1000 Bq/mL  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  und 1 M  $\text{HNO}_3$ .
- Abb. 8.56 Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit CA-BTP. Organische Phase:  $[\text{BTP}]_{\text{ini}} = 50 \text{ mmol/L}$  in TPH/1-Octanol 7:3; Wässrige Phase: 1000 Bq/mL  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  und 0.1-1 mM  $\text{HNO}_3$ .
- Abb. 8.57 Doppeltlogarithmische Auftragung der Verteilungsverhältnisse aus der extraktiven Trennung von Am(III) und Eu(III) mit CA-BTP-Liganden in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. Organische Phase:  $[\text{BTP}]_{\text{ini}} = 30 \text{ mmol/L}$  in TPH/1-Octanol 7:13; Wässrige Phase: Je etwa 1000 Bq/mL  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  in 1 M  $\text{HNO}_3$ .
- Abb. 8.58 Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Wasser:Methanol 1:1 in Abhängigkeit der *n*-Pr-BTP-Konzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 8.59 Fluoreszenzspektren der drei Komplexspezies, die mit Cm(III) in Gegenwart von *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1 gebildet werden.
- Abb. 8.60 Speziesverteilung von Cm(III)-Komplexen bei steigender BTP-Konzentration in Wasser:Methanol 1:1 ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.  $[\text{Cm}^{3+}]_{\text{ini}} = 1.82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 8.61 Vergleich der Fluoreszenzspektren von Spezies 2 in Wasser:Methanol 1:1 und  $[\text{Cm}(n\text{-Pr-BTP})_3]^{3+}$  in 1-Octanol.
- Abb. 8.62 Doppeltlogarithmische Auftragung von  $[\text{Spezies 2}]/[\text{Cm}(\text{Solv.})]^{3+}$  gegen die freie Ligandenkonzentration für die Komplexierung von Cm(III) mit *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1.
- Abb. 8.63 Fluoreszenzspektren von Eu(III) in Wasser/Methanol 1:1 in Abhängigkeit der *n*-Pr-BTP-konzentration bei einer anfänglichen Eu(III)-Konzentration von  $2.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 8.64 Fluoreszenzspektren der Komplexspezies, die mit Eu(III) in Gegenwart von *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1 gebildet werden.

- Abb. 8.65 Speziesverteilung aus der relativen Fluoreszenzintensität der Emissionsspektren der Komplexbildung von Eu(III) mit *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1. Anfängliche Eu(III)-Konzentration:  $2.14 \cdot 10^{-5}$  mol/L.
- Abb. 8.66 Vergleich der Fluoreszenzspektren von  $[\text{Eu}(n\text{-Pr-BTP})_3](\text{ClO}_4)_3$  und Spezies 3
- Abb. 8.67 Doppeltlogarithmische Auftragung von  $[\text{Spezies 3}]/[[\text{Eu}(\text{Solv.})]^{3+}]$  gegen die freie *n*-Pr-BTP-Konzentration.
- Abb. 8.68 Temperaturabhängigkeit der Komplexbildungskonstanten von Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts) mit *n*-Pr-BTP im Temperaturbereich von 10 °C bis 50 °C;  $[\text{Cm(III)}] = 1.79 \cdot 10^{-7}$  mol/L und  $[n\text{-Pr-BTP}] = 1.79 \cdot 10^{-5}$  mol/L;  $[\text{Eu(III)}] = 1.53 \cdot 10^{-5}$  mol/L und  $[n\text{-Pr-BTP}] = 3.06 \cdot 10^{-4}$  mol/L.
- Abb. 9.1 Leitstruktur der BTBP-Liganden
- Abb. 9.2 Molekülstrukturen der verwendeten BTBP-Liganden: von links oben zeilenweise: C2-, *t*-Bu-C2-, CyMe<sub>4</sub>-, *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-, C5-BTBP.
- Abb. 9.3 Fluoreszenzspektren von Cm(III) in 1-Octanol in Abhängigkeit der CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration.  $[\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3]_{\text{ini}} = 1.00 \cdot 10^{-7}$  mol/L.
- Abb. 9.4 Normierte Fluoreszenzspektren der solvatisierten Metalionenspezies aus  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$ , Spezies 1 und 2.
- Abb. 9.5 Speziesverteilung von Cm(III) bei steigender CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration in 1-Octanol, ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.
- Abb. 9.6 Doppeltlogarithmische Auftragung des  $[\text{Spezies 2}]/[[\text{Cm}(\text{Solv.})]]$ -Verhältnis gegen die freie CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration.
- Abb. 9.7 Vergleich der Abnahme der Fluoreszenzintensitäten des Cm(III)-Solvenskomplexes und Spezies 2 in 1-Octanol sowie O-deutertem 1-Octanol in Abhängigkeit von der Delayzeit.
- Abb. 9.8 Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten des  $[\text{Cm}(\text{CyMe}_4)(\text{OctOH})]^{3+}$ -Komplexes im Bereich von 10 °C bis 70 °C;  $[\text{Cm(III)}] = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L und  $[\text{CyMe}_4\text{-BTBP}] = 2.73 \cdot 10^{-6}$  mol/L.
- Abb. 9.9 Fluoreszenzspektren von Eu(III) in 1-Octanol in Abhängigkeit der *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration.  $[\text{Eu(III)}]_{\text{ini}} = 2.14 \cdot 10^{-5}$  mol/L.
- Abb. 9.10 Vergleich der Fluoreszenzspektren von  $[\text{Eu}(t\text{-Bu-CyMe}_4\text{-BTBP})_3](\text{NO}_3)_3$  und Spezies 4.



- Abb. 9.11 Speziesverteilung von Eu(III) bei steigender der *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration in 1-Octanol, ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.
- Abb. 9.12 Doppeltlogarithmische Auftragung des  $[\text{Spezies 4}]/[\text{Eu}(\textit{t}\text{-Bu-CyMe}_4\text{-BTBP})(\text{NO}_3)_n]^{(3-n)+}$ -Verhältnis gegen die freie *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration in 1-Octanol.
- Abb. 9.13 Vergleich der Fluoreszenzintensitäten verschiedener Eu(III)-BTBP-Komplexe in 1-Octanol sowie O-deutერიertem 1-Octanol in Abhängigkeit von der Delayzeit.
- Abb. 9.14 Energieoptimierte Struktur des  $[\text{Am}(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexes [Sch09a].
- Abb. 9.15 Vergleich der Fluoreszenzintensitäten verschiedener Eu(III)-Komplexe in 1-Octanol in Abhängigkeit von der Delayzeit.
- Abb. 9.16 Fluoreszenzspektren von Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 1-Octanol in Abhängigkeit der *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration.  $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{ini}} = 1.82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 9.17 Fluoreszenzspektren der Cm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Komplexspezies mit *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP in 1-Octanol.
- Abb. 9.18 Speziesverteilung von Cm(III) bei steigender der *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP-Konzentration in 1-Octanol, ermittelt durch Peakentfaltung der Emissionsspektren.
- Abb. 9.19 Vergleich der Fluoreszenzspektren von Spezies 3 und  $[\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}$  in 1-Octanol.
- Abb. 9.20 Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten der  $[\text{M}(\text{CyMe}_4)(\text{OctOH})]^{3+}$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) im Temperaturbereich von 20 °C bis 70 °C.
- Abb. 9.21 Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Wasser/Isopropanol 1:1 in Abhängigkeit der *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentration bei einer anfänglichen Cm(III)-Konzentration von  $1.82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 9.22 Speziesverteilung von Cm(III) in Gegenwart steigender *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentrationen.  $[\text{Cm}(\text{NO}_3)_3]_{\text{ini}} = 1.82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ . Die Linien beziehen sich auf die berechnete Speziesverteilung mit  $\log K = 11.1$
- Abb. 9.23 Fluoreszenzspektren von Eu(III) in Wasser/Isopropanol 1:1 in Abhängigkeit der *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentration bei einer anfänglichen Eu(III)-Konzentration von  $2.14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ .
- Abb. 9.24 Fluoreszenzspektren der Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Komplexspezies mit *t*-Bu-CyMe<sub>4</sub>-BTBP in Wasser:Isopropanol 1:1.

- Abb. 9.25 Speziesverteilung der Eu(III)-Spezies in Gegenwart steigender *t*-Bu-C2-BTBP-Konzentrationen.  $[Eu(III)]_{ini} = 2.14 \cdot 10^{-7}$  mol/L. Die Linien beziehen sich auf die berechnete Speziesverteilung mit  $\log K = 9.0$  (siehe Tab. 9.5)
- Abb. 9.26 Doppeltlogarithmische Auftragung der  $[M(BTBP)_2]/[M(solv.)]$ -Verhältnisse gegen die <sup>t</sup>Bu-C2-BTBP-Konzentration für Cm(III) (links) and Eu(III) (rechts).
- Abb. 9.27 Abnahme der Fluoreszenzintensitäten verschiedener Eu(III) (links) und Cm(III) (rechts) <sup>t</sup>Bu-C2-BTBP 1:2-Komplexe als Funktion der Delayzeit.
- Abb. 9.28 Abnahme der Fluoreszenzintensitäten verschiedener Eu(III) (links) und Cm(III) (rechts) <sup>t</sup>Bu-C2-BTBP 1:2-Komplexe als Funktion der Delayzeit.
- Abb. 9.29 Temperaturabhängigkeit der Komplexierungskonstanten von Cm(III) (links) und Eu(III) (rechts) mit *t*-Bu-C2-BTBP im Temperaturbereich von 10 °C bis 50 °C;  $[Cm(III)] = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L und  $[t\text{-Bu-C2-BTBP}] = 9.1 \cdot 10^{-6}$  mol/L;  $[Eu(III)] = 2.14 \cdot 10^{-5}$  mol/L und  $[t\text{-Bu-C2-BTBP}] = 3 \cdot 10^{-5}$  mol/L.
- Abb. 10.1 Strukturformel von Me-BBTBP
- Abb. 10.2 Cm(III)-Emissionspektren in Gegenwart unterschiedlicher Me-BBTBP-Konzentrationen in 1-Octanol.  $[Cm(III)]_{ini} = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L (links). Doppeltlogarithmische Auftragung des Quotienten der Konzentrationen der 1:2-Komplexspezies und der 1:1-Komplexspezies gegen die freie Ligandenkonzentration (rechts).
- Abb. 10.3 Abnahme der Fluoreszenzintensität des  $[Cm(Me\text{-}BBTBP)_2(NO_3)]^{2+}$ -Komplexes in 1-Octanol als Funktion der Delayzeit.
- Abb. 10.4 Verteilungen der Cm(III)-Komplexspezies in Gegenwart unterschiedlicher Me-BBTBP-Konzentrationen in 1-Octanol.  $[Cm(III)]_{ini} = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L.
- Abb. 10.5 Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Gegenwart von Me-BBTBP bei verschiedenen Temperaturen in 1-Octanol.  $[Cm(III)] = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L;  $[Me\text{-}BBTBP] = 1.09 \cdot 10^{-6}$  mol/L (links). Van't-Hoff-Diagramm der Komplexierung von Cm(III) mit Me-BBTBP in 1-Octanol im Temperaturbereich von 20 °C bis 70 °C (rechts).

**12.3 Verzeichnis der Tabellen**

- Tab. 2.1 Stabilitätskonstanten von 1:3-Komplexen verschiedener Ln(III) mit *i*-Pr-BTP [Col03].
- Tab. 2.2 Bindungslängen verschiedener An(III) und Ln(III) in Lösung. Die Abstände beziehen sich auf vier kugelsymmetrische Schalen um das Zentralion [Den05, Den07].
- Tab. 2.3 Überblick über die bekannten Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden und ihre jeweilige Elektronenkonfiguration. Die jeweils stabilste Oxidationsstufe ist durch Fettschrift hervorgehoben. [Bün89, Lie91]
- Tab. 2.4 Stabilitätskonstanten einiger Komplexe von An(III)- und Ln(III) mit vergleichbaren Ionenradien mit O- und N-Donorliganden in wässriger NaClO<sub>4</sub>-Lösung.
- Tab. 2.5 Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Kristallfeldniveaus elektronischer Zustände des Cm(III)-Ions in einer LaCl<sub>3</sub>-Matrix [Car85].
- Tab. 2.6 Experimentell bestimmte und nach Judd-Ofelt-Theorie berechnete Oszillatorstärken für die Übergänge des Cm(III)-Ions in 1.0 M HClO<sub>4</sub> [Car75].
- Tab. 2.7 Charakteristische Eigenschaften einiger Fluoreszenzübergänge von Eu(III) [Bün89].
- Tab. 2.8 Aufspaltung der J-Übergänge von Eu(III) bei verschiedenen Punktsymmetrien gegen die Quantenzahl J [Bün89].
- Tab. 5.1 pK<sub>S</sub>-Werte verschiedener partitioning-relevanter Liganden in Ethanol. Die Strukturformeln der Liganden sind in Abb. 5.3 gezeigt. Angegeben sind die pK<sub>S</sub>-Werte der konjugierten Säuren.
- Tab. 7.1 Tabellarische Zusammenfassung der fluoreszenzspektroskopischen Daten der solvatisierten Cm(III)- und Eu(III)-Komplexspezies in verschiedenen Lösungsmitteln.
- Tab. 8.1 Stabilitätskonstanten der [M(*n*-Pr-BTP)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>]-Komplexe von Cm(III) und Eu(III) gemäß Gl. 8.5.
- Tab. 8.2 Relative Bindungsenergien der C 1s- und N 1s-Elektronen von *n*-Pr-BTP [Sch09a].

- Tab. 8.3 Emissionsmaxima der einzelnen Cm(III)-Komplexspezies.
- Tab. 8.4 Stabilitätskonstanten  $K_{13}$  der  $[\text{Cm}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexe gemäß Gl. 8.5.
- Tab. 8.5 Stabilitätskonstanten  $K_{13}$  der  $[\text{Eu}(\text{BTP})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexe gemäß Gl. 8.5.
- Tab. 8.6 Chemische Verschiebungen der H-3/5- und H-1''-Protonen verschiedener BTP-Liganden in Acetonitril.
- Tab. 8.7 Verteilungsverhältnisse und Trennfaktoren der Extraktion von Am(III) und Eu(III) mittels verschiedener BTP-Liganden. Organische Phase: 5 mM BTP in TPH/1-Octanol 7:3; Wässrige Phase: Je etwa 1000 Bq/mL  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  in einer 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -haltigen 10 mM  $\text{HNO}_3$ .
- Tab. 8.8 Thermodynamische Daten der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit *n*-Pr-BTP in Wasser:Methanol 1:1.
- Tab. 9.1 Stabilitätskonstanten der 1:1- und 1:2-Komplexe von  $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  mit verschiedenen BTBP-Liganden in 1-Octanol.
- Tab. 9.2 Thermodynamische Daten der Bildung des  $[\text{Cm}(\text{BTBP})_2(\text{OctOH})]^{3+}$ -Komplexes nach Gl. 9.2 aus der Bestimmung der Stabilitätskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 20 °C bis 80 °C in 1-Octanol.  $[\text{Cm}(\text{III})] = 1.82 \cdot 10^{-7}$  mol/L;  $[\text{BTBP}] = 2.73 \cdot 10^{-6}$  mol/L.
- Tab. 9.3 Stabilitätskonstanten  $K_{12}$  der  $[\text{M}(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexe von  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  mit verschiedenen BTBP-Liganden in 1-Octanol.
- Tab. 9.4 Thermodynamische Daten der  $[\text{M}(\text{BTBP})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$ -Komplexe von Cm(III) und Eu(III) bestimmt nach Gl. 8.6 aus der Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten im Bereich von 20 °C bis 70 °C in 1-Octanol.
- Tab. 9.5 Stabilitätskonstanten der Cm(III) und Eu(III)  $[\text{M}(t\text{-Bu-C2-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ -Komplexe bei unterschiedlichen Metall- und Nitrationenkonzentrationen.
- Tab. 9.6 Thermodynamische Daten der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit *t*-Bu-C2-BTBP in  $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$  1:1.

## 12.4 Literaturverzeichnis

- [Adn05]** J.-M. Adnet, M. Miguiditchian, C. Hill, X. Heres, M. Lecomte, M. Masson, P. Brossard, P. Baron *Development of new hydrometallurgical Processes for Actinide Recovery*, Paper No. 119, Proc. Of GLOBAL 2005, Tsukuba, Japan, 9.-13. Oktober 2005
- [Atk87]** P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1978**.
- [Atk02]** P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [Ato02]** Atomgesetznovelle vom 22. April 2002.
- [Bal08]** P. Ballester, *Struct. Bond.* **2008**, 129, 127–174.
- [Bar03]** P. Baron, M. Lecomte, B. Boullis, N. Simon, D. Warin, *Proc. GLOBAL*, New Orleans, USA ,16.–20. November **2003**, S. 508.
- [Bei91]** J. V. Beitz, *Radiochim. Acta* **1991**, 52/53, 35–39.
- [Ber79]** I. Bertini, R. Drago (Hrsg.): *ESR and NMR of Paramagnetic Species in Biological and related Systems* **1979**, Kluwer Academic Publishers.
- [Ber02]** J.-C. Berthet, Y. Miquel, P. B. Iveso, M. Nierlich, P. Thuéry, C. Madic, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3265.
- [Bey98]** H. Beyer, W. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie* **1998**, Hirzel Verlag Stuttgart.
- [Bih97]** B. Bihari, H. Eilers, B. M. Tissue, *Journal of Luminescence* **1997**, 75, 1–10.

- [Bin97]** K. Binnemans, C. Görller-Walrand, *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, *250*, 326–331.
- [Ble56]** B. Bleaney, P. M. Llewellyn, D. A. Jones *Proc. Phys. Soc.* **1956**, *B69*, 858–860.
- [Bor96]** A. Borowiak-Resterna, J. Szymanowski, A. Voelkel: *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* **1996**, *208*, 75–86.
- [Bre87]** J. G. Brennan, S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 201–202.
- [Bre89]** J. G. Brennan, J. C. Green, C. M. Redfern *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *111*, 2373–2377.
- [Bre93]** P. J. Breen, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 536–540.
- [Bün79]** J.-C. G. Bünzli, J.-R. Yersin, *Fluorescence spectra and lifetime measurements of aqueous solutions of europium nitrate and perchlorate* *Inorg. Chem.*, **18**, 3, 605-607, **1979**.
- [Bün89]** J.-C. G. Bünzli and G. R. Choppin, *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice.*, Elsevier Science Publisher, North Holland, Amsterdam, **1989**.
- [Cap89]** J. A. Capobianco, P. P. Proulx, N. Raspa, D. J. Simkin, D. Krashkevich, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2856-2864.
- [Car75]** W. T. Carnall, K. Rajnak, *Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions*, *J. Chem. Phys.* **1975**, **63**, 3510–3514.
- [Car76]** P. Caro, *Structure électronique des éléments de transition*, PUF, Paris, **1976**.

- [Car79]** W. T. Carnall, *The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths*, Editors: K.A. Gschneider and L. Eyring, North Holland Publishing, Amsterdam, **1979**.
- [Car85]** W. T. Carnall, *Optical Spectra and electronic Structure of Actinide Ions in Compounds and Solutions*, Report ANL 84-90, Argonne National Laboratory, Argonne **1985**.
- [Car88]** W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana: *A systematic Analysis of the Spectra of the lanthanide-doped into Single Crystal LaF<sub>3</sub>*, Report ANL 88-8, Argonne National Laboratory, Argonne **1988**.
- [Car89]** W. T. Carnall, *A systematic analysis of the spectra of trivalent actinides chlorides in D<sub>3h</sub> site symmetry*, in *Argonne National Laboratory*, **1989**.
- [Cas03]** C. Cascales, C. Zaldo, *Journal of solid state chemistry* **2003**, 171, 262-267.
- [Cer05]** K. Cernochova, J. N. Mathur, G. R. Choppin, *Radiochim. Acta* **2005**, 93, 733–739.
- [Cha81]** C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss: *J. Heterocyclic Chem.* **1981**, 18, 599–601.
- [Cho71]** G. R. Choppin, *Pure Apl. Chem* **1971**, 27, 23–41.
- [Cho95]** G. R. Choppin, *J. Alloys and Comp.* **1995**, 223, 174–179.
- [Cho98]** Choppin, G.R., Peterman, D.R., *Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry*, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 174, 283–299.
- [Col02]** S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 7031–7041.

- [Col03]** S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2215–2226.
- [Col04]** S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6745–6751.
- [Cra83]** R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje *Organometallics* **1983**, *2*, 1573–1578.
- [Den02]** R. G. Denning, J. C. Green, T. E. Hutchings, C. Dallera, A. Tagliaferri, K. Giarda, N. B. Brookes, L. Braicovich, *J. Phys. Chem.* **2002**, *117*, 8008–8020.
- [Den05]** M. A. Denecke, A. Rossberg, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, A. Geist *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8418–8425.
- [Den07]** M. A. Denecke, P. J. Panak, F. Burdet, M. Weigl, A. Geist, R. Klenze, M. Mazzanti, K. Gompper *Comptes Rendus* **2007**, *10*, 872–882.
- [Den09]** Persönliche Korrespondenz mit Dr. Melissa Denecke,  
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung.
- [Dre01]** M. G. B. Drew, D. Guillaneux, M. J. Hudson, P. B. Iveson, M. L. Russell, C. Madic *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 12–15.
- [Dre01b]** M. G. B. Drew, D. Guillaneux, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 462–466.
- [Ede95]** N. Edelstein, *J. Alloys and Comp.*, **1995**, *223*, 197–203.
- [Ede06]** N. M. Edelstein, R. Klenze, Th. Fanghänel, S. Hubert, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 948.
- [Eil96]** H. Eilers, B. M. Tissue, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 74–78.



- [Ekb08]** C. Ekberg, A. Fermvik, T. Retegan, G. Skarnemark, M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, S. Englund, M. Nilson, *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 225–233.
- [Fau98]** M. D. Faucher, P. Sciau, J.-M. Kiat, M.-G. Alves, F. Bouree, *Journal of solid state chemistry* **1998**, *137*, 242–248.
- [Faz06]** C. Fazio, J. U. Knebel, W. Tromm, A. Geist, K. Gompper, *Nachrichten — Forschungszentrum Karlsruhe* **2006**, *38*, 37–40.
- [For05]** M. R. St. J. Foreman, M. J. Hudson, A. Geist, C. Madic, M. Weigl *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23*, 645–662.
- [For06]** M. R. St. J. Foreman, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, C. Hill, C. Madic *Dalton Trans.* **2006**, 1645–1653.
- [Fuk03]** K. Fukuda, W. Danker, J. S. Lee, A. Bonne, M. J. Crijas, *Proc. Int. Conf. Storage of Spent Fuel from Power Reactors*, 2.–6. Juni 2003, Wien.
- [Gei04]** A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, Th. Fanghänel, *Nachrichten — Forschungszentrum Karlsruhe* **2004**, *36*, 97–102.
- [Gei05]** A. Geist, M. A. Denecke, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, *Nachrichten — Forschungszentrum Karlsruhe* **2005**, *37*, 191–196.
- [Gei06]** A. Geist, C. Hill, G. Modolo, M. R. St. J. Foreman, M. Weigl, K. Gompper, M. J. Hudson, C. Madic *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 463–483.
- [Gei09]** Unveröffentlichte Ergebnisse von Dr. Andreas Geist, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung.
- [Gom05]** K. Gompper, A. Geist, G. Modolo, M. A. Denecke, P. J. Panak, M. Weigl, Th. Fanghänel, *Proc. Of GLOBAL* **2005**, 9.-13. Okt. 2005, Tsukuba Japan, paper 059.

- [Gör96]** C. Görller-Walrand, K. Binnemans, Rationalization of crystal-field parametrization, in Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth, K. A. Gschneider, L. Eyring, Editors. **1996**, Elsevier Science, 122–268.
- [Gre64]** I. Grenthe, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 283–292.
- [Gri77]** T. F. Gritmon, M. P. Goedken, G. R. Choppin, *J. Nucl. Inorg. Chem.* **1977**, *39*, 2021–2023.
- [Hel66]** A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2058.
- [Hil02]** C. Hill, D. Guillaneux, L. Berthon: *Proc. International Solvent Extraction Conference (ISEC) 2002*.
- [Hol95]** J. H. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg, Braunschweig, **1995**.
- [Hor79]** W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334–340.
- [Hor84]** W. D. Horrocks, M. Albin: *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1984**.
- [Hos05]** H. P. Nawada, K. Fukuda, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 647–651.
- [Hud06]** M. J. Hudson, C. E. Boucher, D. Braekers, J. F. Desreux, M. G. B. Drew, M. R. St. J. Foreman, L. M. Harwood, C. Hill, C. Madic, F. Marken, T. G. A. Youngs *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1171–1183.
- [Hüf78]** Hüfner, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, **1978**.

- [Iae04]** International Atomic Energy Agency, Technical reports series no. 435, Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management, IAEA, Wien, **2004**
- [Iae08]** International Atomic Energy Agency, Spent fuel reprocessing options, IAEA-TECDOC-1587, **2008**
- [Int94]** International Commission for radiological protection, Annals of the ICRP, publication 68, Pergamon Press **1994**.
- [Ive01]** P. B. Iveson, C. Rivière, M. Nierlich, P. Thuéry, M. Ephritikhine, D. Guillauneux C. Madic *Chem. Commun.*, **2001**, 1512–1513.
- [Jan02]** S. Jank, J. Hanss, H. Reddmann, H.-D. Amberger, N. Edelstein, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1355–1365.
- [Jen00]** M. P. Jensen, L. R. Morris, J. V. Beitz, D. D. Ensor, *J. Alloys Compd.* **2000**, 303/304, 137–141.
- [Jor64]** C. Jorgensen, B. R. Judd, *Mol. Phys.* **1964**, 8, 281–290.
- [Jud62]** B. R. Judd, *Phys. Rev.* **1962**, 127, 750.
- [Kal00]** N. Kaltsoyannis, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 6009–6017.
- [Kan73]** B. Kanellakopoulos in: *Transurane: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, ed. Koch. Vol. 8. **1973**.
- [Kat86]** J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, *The chemistry of the actinides; 2nd edition*, Chapman and Hall, New York, **1986**, 1133–1146.
- [Kle91]** R. Klenze, J. I. Kim, H. Wimmer *Radiochim. Acta* **1991** 52/53, 97–103.
- [Kim94]** T. Kimura, G. R. Choppin, *J. of Alloys Comp.* **1994**, 213–214, 313–317.

- [Kim96]** T. Kimura, G. R. Choppin, Y. Kato, Z. Yoshida *Radiochim. Acta* **1996** *72*, 61–64.
- [Kim01]** T. Kimura, R. Nagaishi, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 125–130.
- [Kim04]** R. Kimmich, E. Anorado *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectr.* **44**, 257 (2004).
- [Kol71]** W. Kolbe, N. M. Edelstein *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 2869–2875.
- [Kol99a]** Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17* (1), 23–32.
- [Kol99b]** Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17* (5), 1155–1170.
- [Kol08]** Z. Kolarik *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4208–4252.
- [Lav01]** V. Lavin, P. Babu, C. K. Jayasankar, I. R. Martin, V. D. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10935-10944.
- [Lav03]** V. Lavin, U. R. Rodriguez-Mendoza, I. R. Martin, V. D. Rodriguez, *Journal of Non-Crystalline solids* **2003**, *319*, 200-216.
- [Leo08]** A. Léon (Hrsg.): *Hydrogen Technology – Mobile and portable Applications* **2008**, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- [Lie91]** K. H. Lieser, *Einführung in die Kernchemie*, 3. Auflage, ed. VCH-Weinheim **1991**.
- [Lin06]** P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze, A. Eichhöfer, Th. Fanghänel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5279–5285.

- [Lün87]** U. Lüning, R. Baumstark, K. Peters, H. G. von Schnering: *Liebigs Ann. Chem.* **1990** (2), 129–143.
- [Lün90]** U. Lüning: *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 949–955.
- [Mad98]** C. Madic, M. J. Hudson *High Level liquid Waste Partitioning by Means of completely incinerable Extractants*. Final Report, European Commission Contract No. FI2W-CT91-0112, EUR 18038, **1999**.
- [Mad00]** C. Madic, M. J. Hudson, J.-O. Lilijenzin, J.-P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj, *New Partitioning Techniques for Minor Actinides*, EUR 19149 EN, **2000**.
- [Mad00a]** C. Madic: *Overview of the Hydrometallurgical and pyrometallurgical processes studied worldwide for the Partitioning of high active nuclear Wastes*, Proceedings of the Workshop on Pyrochemical Separations, Avignon, Frankreich, 14-15. März **2000**.
- [Mag08a]** D. Magnusson, B. Christiansen, J.-P. Glatz, R. Malmbeck *Investigation of the radiolytic Stability of a CyMe<sub>4</sub>-BTBP based SANEX solvent: Radiochim. Acta* **2008**.
- [Mag08b]** D. Magnusson, B. Christiansen, M. R. St. J. Foreman, A. Geist, J.-P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solv. Extr. Ion Exch.* **2008**.
- [Mak72]** T. P. Makarova, G. S. Sinitsyna, A. P. Stepanov, I. A. Shestakova, B. I. Shestakov, *Sov. Radiochem.* **1972**, 14, 555–557.
- [Mar56]** D. G. Markees, G. W. Kidder, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4130–4135.
- [Mar98]** A. E. Martell, R. M. Smith, R. J. Motekaitis *Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database Version 5.0*, **1998**, NIST Standard Reference Data Gaithersburg, MD.

- [Mas08]** W. Mascheck, X. Chen, F. Delage, A. Fernandez-Carretero, D. Haas, C. Matzerath-Boccaccini, P. Reiski, P. Smith, V. Soboev, R. Thetford, J. Wallenius, *Progr. In Nucl. Energ.* **2008**, 50, 333–340.
- [Mig03]** M. Migurditchian, Dissertation, Paris XI Universität, Orsay.
- [Mig07]** M. Migurditchian, L. Chareyre, X. Heres, C. Hill, P. Baron, M. Masson: *GANEX: Adaption of the DIAMEX-SANEX Process for the Group Actinide Separation. Proc. GLOBAL 2007*, Boise, USA, 9.-13 September, **2007**.
- [Min08]** D. M. P. Mingos, R. Vilar (Hrsg.), P. Day, X. Duan, L. H. Gade, T. J. Meyer, G. Parkin, J.-P. Sauvage: *Struct. Bond.* **2008**, 129, 127–174.
- [Mod99a]** G. Modolo, R. Odoj, P. Baron *Proc. of Global 1999*, International Conference, Jackson Hole, WY, USA, 29. August–3. September **1999**.
- [Mod99b]** G. Modolo, R. Odoj, *Solv. Extr. Ion. Exch.* **1999**, 17, 33–53.
- [Mod02]** G. Modolo, S. Seekamp, *Solv. Extr. Ion Exch.* **2002**, 20, 195–210.
- [Mod09]** G. Modolo, P. Kluxen, A. Geist, *Radiochim. Acta*, in print.
- [Mor06]** L. R. Morris, N. M. Edelstein, J. Fuger: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3. Auflage, Bd. 4, Springer Verlag Dordrecht, **2006**, S. 2524–2569.
- [Mou92]** J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. D. Sobol, K. E. Bomben: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* **1992**, Perkin Elmer Corp.
- [Mus83]** C. Musikas, P. Vitorge, D. Pattee, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC)* **1983**, p. 6.

- [Mus83a]** C. Musikas, C. Cuillardier, J. Livet, A. Forchioni, C. Chachaty, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2513–2518.
- [Mus84]** C. Musikas in: *International Symposium on Actinide/Lanthanide Separation* (Hrsg.: G. R. Choppin, J. D. Navratil, W. W. Schulz), World Scientific, Philadelphia, **1984**, 19–30.
- [Mus87]** C. Musikas, *5<sup>th</sup> Symp. Sep. Sci. Technol. For Energy Applications*, Knoxville, USA, 26.–29. Oktober **1987**.
- [Nas93]** K. L. Nash, *Solv. Extr. Ion Exch.* **1993**, *11*, 729–768.
- [Nil06a]** M. Nilsson, S. Andersson, F. Drouet, C. Ekberg, M. R. St. J. Foreman, M. J. Hudson, J.-O. Lilijenzin, D. Magnusson, G. Skarnemark *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 299–318.
- [Nil06b]** M. Nilsson, C. Ekberg, M. R. St. J. Foreman, M. J. Hudson, J.-O. Lilijenzin, G. Modolo, G. Skarnemark *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 823–843.
- [Nil07]** M. Nilsson, H. L. Nash, *Solv. Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 665–701.
- [Noa86]** F. Noack *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1986**, *18*, 171.
- [Ocz94]** G. Oczko, J. Legendziewicz, *J. of Alloys and Comp.*, **1994**, *206*, 231-236.
- [Oec99]** Actinide and fission product partitioning, status assessment report. *OECD Nuclear Energy Agency*, Paris, **1999**.
- [Oec04]** OECD – NEA No. 5427, *Nuclear Science – Pyrochemical Separations in Nuclear Applications*, A Status Report, **2004**.

- [Pan96]** P. J. Panak, *Untersuchung von intramolekularen Energie-transferprozessen in Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie*, Dissertation an der Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München, **1996**.
- [Pep91]** M. Pepper, B. E. Bursten, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 719–14.
- [Pir97]** B. Piriou, M. Fedoroff, J. Jeanjean, L. Bercis: *J. of Coll. and Interface Sci.* **1997**, *194*, 440-447.
- [Pla03]** G. Plancque, V. Moulin, P. Toulhoat, C. Moulin, *Analyt. Chim. Acta* **2003**, *478*, 11–22.
- [Rit84]** G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook: *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy Part 1*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [Riz89]** E. N. Rizkalla, J. C. Sullivan, G. R. Choppin, *Inorg.Chem.* **1989**, *28*, 909–911.
- [Sal01]** J. Saling, A. Fentiman, *Radioactive Waste Management*, 2. Auflage, Taylor & Francis Inc., **2001**.
- [Sch09a]** Persönliche Korrespondenz mit Dr. Bernd Schimmelpfennig, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung.
- [Sch09b]** Persönliche Korrespondenz mit Dr. Dieter Schild, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung.
- [Ser03]** D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, R. Malmbeck, J.-P. Glatz, P. Baron, *Proc. GLOBAL*, New Orleans, USA ,16.–20. November **2003**, S. 1920.
- [Sha76]** R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *32A*, 751–767.



- [Sil87]** H. B. Silber, M. S. Strozier *Inorg. Chim. Acta* **1987** 128, 267–271.
- [Skb98]** A. Enarsson, A. Landgren, J.-O. Lilizenzin, M. Skalberg, L. Spjut, W. Gudowski, *Partitioning and Transmutation (P&T)* **1997**, Status Report, SKB Technical Report TR-98-14.
- [Skb04]** Partitioning and Transmutation, Current Developments, **2004**. SKB Technical Report TR-04-15.
- [Ske09]** A. Skerencak, P. J. Panak, W. Hauser, V. Neck, R. Klenze, P. Lindqvist-Reis, Th. Fanghänel, *Radiochim. Acta*, in print.
- [Spe90]** Spectroscopy Instruments, Handbuch, Gilching **1990**
- [Ste71]** A. V. Stepanov, *Rus. J. Inorg. Chem.* **1971**, 16, 1583–1586.
- [Ste09]** Persönliche Korrespondenz mit Michael Steppert, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung.
- [Suz95]** H. Suzuki, T. Mori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 291–293.
- [Tac02]** S. Tachimori, Y. Sasaki, Y. Morita, S. Suzuki: *Recent Progress of Partitioning Process in JAERI: Development of amide-based ARTIST process*. OECD – NEA, Jeju, Südkorea, 14.-16. Oktober **2006**.
- [Ven05]** V. D. Venkatramu, P. Navarro-Urrios, C. K. Babu, C.K. Jayasankar, V. Lavin: *Journal of Non-Crystalline solids* **2005**, 351, 929-935.
- [Tan88]** F. Tanaka, Y. Kawasaki, S. Yamashita *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988** 84, 1083–1088.
- [Val02]** J. S. Valentine, E. B. Gralla (Hrsg.): *Copper containing Proteins: Vol. 60* **2002**, Elsevier Science, San Diego.

- [Vu08]** T. H. Vu, Dissertation: *Etudes par spectrométrie de fluorescence de la solvation et de la complexation des ion Eu(III) et Cm(III) en milieu octanol et à l'interface avec l'eau.*, CEA Marcoule **2008**.
- [Wea68]** B. Weaver, F. A. Kappelmann, *J. Inorg. And Nucl Chem.* **1968**, 30, 263–272.
- [Wed04]** G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [Weg46]** J. Wegmann, H. Dahn, *Helv. Chim. Acta* **1946**, 29, 101–113.
- [Wei06]** M. Weigl, A. Geist, U. Müllich, K. Gompper, *Solv. Extr. Ion Exch.* **2006**, 24, 845–860.
- [Wim92]** Wimmer, H., *Laser-Induzierte optische Spektroskopie zur Speziation von f-Elementen in natürlichen aquatischen Systemen*, Dissertation am Institut für Radiochemie, TU München, **1992**.
- [Yuz07]** Z. K. Yu, F. L. Zeng, X. J. Sun, H. X. Deng, J. H. Dong, J. Z. Chen, H. M. Wang, C. X. Pei: *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2306–2313.
- [Zhu96]** Y. Zhu, J. Chen, R. Jiao, *Solv. Extr. Ion Exch.* **1996**, 14, 61–68.



---

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Eggenstein-Leopoldshafen, den 2. November 2009