



Fachlicher Schlussbericht des BMWi Forschungsvorhabens "Geochemische Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen (GRaZ), Teilprojekt H"

*„Spektroskopische Speziation von Actiniden mit (zement)organischen Liganden, Förderkennzeichen **02E11415H***

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 02E11415H gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Petra J. Panak
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Physikalisch-Chemisches Institut (PCI)

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Für den Sicherheitsnachweis eines tiefeingeologischen Endlagers für wärmeentwickelnde Abfälle sind wissenschaftlich fundierte Daten hinsichtlich der Rückhaltung von Radionukliden im Nahfeld des Endlagers einschließlich eines mechanistischen Verständnisses der zugrundeliegenden Prozesse erforderlich. Das im Rahmen des AnSichT-Vorhabens für ein fiktives Endlager in Norddeutschland mit Unterkreideton als Wirtsgestein entwickelte Standortmodell NORD sieht vor, u. a. Beton und Bentonit in der geotechnischen Barriere um die Einlagerungsbehälter einzusetzen. Dabei ist von Bedeutung, dass die Poren- und Formationswässer der norddeutschen Tonsteinvorkommen mittlere bis hohe Ionenstärken aufweisen. Bei Kontakt mit diesen Formationswässern kann der Beton korrodieren und damit das geochemische Milieu im Nahfeld des Endlagers deutlich beeinflussen. Darüber hinaus können Sekundärphasen die Porosität der technischen Barriere verändern, was ebenfalls einen starken Einfluss auf die Rückhaltung von Radionukliden haben sollte. Die bei der Betonkorrosion entstehenden hyperalkalinen Lösungen können ihrerseits mit dem Bentonitpuffer sowie mit dem umgebenden Wirtsgestein reagieren und deren Rückhaltevermögen gegenüber Radionukliden stark modifizieren. Neue Betonarten, die ein spezifiziertes Abbindeverhalten sowie z. T. geringe Porositäten aufweisen und deren Porenwässer bestimmte pH-Werte nicht überschreiten (Niedrig-pH-Zemente), enthalten als Zusätze sogenannte „Superplasticizer“. Es handelt sich dabei um organische Komplexbildner, z. B. Polycarboxylatether, die in Wechselwirkung mit Radionukliden treten und diese mobilisieren können.

In der Literatur gibt es zahlreiche Studien, insbesondere aus der Schweiz und Frankreich, die sich mit der Rückhaltung von Radionukliden an Zementalterationsphasen bei niedrigen Ionenstärken beschäftigen. Auch bei den Arbeiten im Rahmen von EURATOM bzw. HORIZON 2020 liegt der Fokus auf vergleichsweise niedrigen Ionenstärken. Da kaum Arbeiten bei höheren Ionenstärken verfügbar sind, ist nicht bekannt, ob und wie diese Ergebnisse auf die für das norddeutsche Tongestein charakteristischen Ionenstärken übertragen werden können. Aus diesem Grund sollten die in diesem Verbundvorhaben durchgeführten Untersuchungen Datenlücken zur Rückhaltung von Radionukliden an Zementalterationsphasen unter dem Einfluss von mittleren bis hohen Ionenstärken sowie an Bentonit und Tongestein unter hyperalkalinen Bedingungen schließen.

Der Schwerpunkt der im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Forschungsarbeiten lag in der Untersuchung des geochemischen Verhaltens von Actiniden im natürlichen Tongestein unter dem Einfluss von Zementalterationsphasen und organischen Zementzusätzen. Die Arbeiten dieses Teilprojektes beschäftigten sich dabei mit dem Einfluss diverser Plasticizer und Superplasticizer, die in der Herstellung von Zementen zum Einsatz kommen und im Laufe der Lagerzeit freigesetzt werden können, auf den Quellterm und die Komplexbildung von tri- und pentavalenten Actiniden im Temperaturbereich bis 90 °C. Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch Arbeiten zur Wechselwirkung mit verschiedenen Modellliganden wie Dicarboxylaten, Hydroxycarboxylaten etc. Dadurch sollten wichtige thermodynamische Daten der im geochemischen Milieu im Nah- und Fernbereich eines Endlagers ablaufenden Reaktionen der Actinidionen erhalten werden, die in thermodynamische Datenbanken implementiert werden können. Das Projekt liefert somit einen entscheidenden Beitrag für eine thermodynamisch fundierte Langzeitsicherheitsanalyse eines nuklearen Endlagers. Des Weiteren sollten grundlegende Erkenntnisse bezüglich des

Komplexierungsverhaltens der trivalenten Actiniden und Lanthaniden erhalten werden, die auch in anderen wissenschaftlichen Bereichen von großer Bedeutung sein können. Alle Arbeiten wurden begleitet von der Entwicklung, Anpassung und Anwendung quantenchemischer Methoden und geochemischer Transportmodelle. Soweit erforderlich wurden experimentelle Methoden weiterentwickelt, um sie auf die zu untersuchenden Systeme anwenden zu können.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen wichtiger geochemischer Prozesse erfordert Methoden, die neben einer Konzentrationsbestimmung im Spurenbereich ($< 10^{-6}$ mol/L) auch Informationen über die chemische Umgebung, d.h. Oxidationsstufe, Bindungszustand, Komplexierungsform und physikalische Beschaffenheit des zu bestimmenden Actinidions liefern. Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) stellt eine Speziationsmethode dar, die ohne Störung des chemischen Gleichgewichts eine Charakterisierung und Quantifizierung von Actiniden im Submikromolbereich ermöglicht. Im Rahmen der grundlegenden Untersuchungen zur Aufklärung von geochemischen Prozessen im Nahfeld eines nuklearen Endlagers wurden in unserer Arbeitsgruppe (UHD-PCI) bereits vor dem Start des Verbundprojekts Speziationsuntersuchungen mit TRLFS an Cm(III)- und Eu(III)-Komplexen mit anorganischen und (ton)organischen Liganden im Temperaturbereich bis 200°C durchgeführt. Diese Untersuchungen beinhalteten eine strukturelle Charakterisierung der gebildeten Actinidkomplexe sowie eine Bestimmung der thermodynamischen Daten für die jeweiligen Komplexierungsreaktionen. Die Speziationsuntersuchungen mit TRLFS haben gezeigt, dass sich für eine Vielzahl von Liganden das Gleichgewicht der Komplexierungsreaktionen mit zunehmender Temperatur in Richtung der komplexierten Spezies verschiebt. Dabei wurde ein Anstieg der Stabilitätskonstanten um mehrere Größenordnungen beobachtet, was eine starke Änderung des geochemischen Verhaltens von Actiniden bei erhöhten Temperaturen zur Folge hat. Dadurch konnten wichtige Informationen über die Chemie der Actiniden bei erhöhten Temperaturen gewonnen werden, die von großer Bedeutung für eine fundierte Beschreibung der geochemischen Prozesse im Nahfeld eines Endlagers sind.

Aus zahlreichen Vorarbeiten zur Komplexierung von Actiniden konnte wertvolles Know-how erworben werden, welches für die Durchführung dieses Projekts von höchster Relevanz war. Insbesondere die Expertise im Bereich der spektroskopischen Speziation von Actiniden war eine wichtige Voraussetzung für das Gelingen dieses Projekts. Zusammen mit der labortechnischen und apparativen Ausstattung der Laboratorien am UHD-PCI und der engen Zusammenarbeit mit dem KIT-INE sowie der Qualifikation der beteiligten Wissenschaftler/innen waren sehr gute Erfolgsaussichten für das beantragte Projekt gegeben.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Eine belastbare Langzeitsicherheitsanalyse für ein tiefengeologisches Endlager für hochradioaktive Abfälle erfordert die Kenntnis der Wechselwirkungsprozesse, welche einen möglichen Transport von langlebigen Radionukliden zur Folge haben. Neben den natürlich vorkommenden Wirtsgesteinen spielt auch die geotechnische Barriere eine wichtige Rolle. Zement-basierte Materialien finden dabei ein

breites Anwendungsgebiet (Verschluss- / Verfüllmaterialien, etc.). Diese enthalten jedoch nicht unerhebliche Mengen an Zusatzstoffen, welche den Zementmischungen zur gezielten Beeinflussung ihrer physikalischen Eigenschaften beigegeben werden. Hierbei sind organische Additive (sog. „Plasticizer“ und „Superplasticizer“) von Interesse, die im Falle einer möglichen Freisetzung als Komplexbildner für Actiniden zur Verfügung stehen. Die Auswirkung dieser organischen Additive auf das Transportverhalten von Actiniden in zementrelevanten pH-Bereichen insbesondere für den Fall salinärer Lösungen, wie sie in den norddeutschen Tonformationen auftreten, ist bisher nicht bekannt.

Aus diesem Grund beschäftigte sich die Arbeitsgruppe der Universität Heidelberg im Rahmen dieses Teilprojekts mit dem Einfluss diverser Plasticizer und Superplasticizer auf die Löslichkeit und die Komplexierung von trivalenten Actiniden. Der Fokus lag auf Untersuchungen in salinaren Lösungen bis zu einer Ionenstärke von 3 mol/kg unter zementrelevanten pH-Bedingungen, in welchen die Ionenmatrix durch NaCl, CaCl₂ und MgCl₂ bestimmt wurde. Dabei wurde zunächst der Einfluss der organischen Zementzusätze auf den Quellterm der trivalenten Actiniden untersucht. Hierzu wurden Löslichkeitsuntersuchungen von Ln(III)/An(III) in NaCl-, CaCl₂- und MgCl₂-Lösungen in Anwesenheit von ausgewählten Plasticizern und Superplasticizern durchgeführt. Nach der Identifikation relevanter Systeme wurden diese mittels verschiedener spektroskopischer Methoden eingehend untersucht. Dabei wurden auch Studien bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, wie sie bei bestimmten Szenarien (frühes Behälterversagen) im Nahfeld eines Endlagers für wärmeentwickelnde Abfälle zu erwarten sind. Im Rahmen dieser Speziationsuntersuchungen stellen die TRLFS- (Hochtemperatur- und Tieftemperaturfluoreszenzspektroskopie), EXAFS- und NMR-Spektroskopie leistungsstarke Methoden dar, wodurch sowohl grundlegende strukturelle Informationen als auch wichtige thermodynamische Daten der jeweiligen Komplexierungsreaktionen erhalten wurden, die in bestehende Datenbasen (z. B. THEREDA, NEA-TDB) implementiert werden sollen. Diese Daten sollen eine zuverlässige Beschreibung der aquatischen Chemie von Actiniden unter geochemischen Bedingungen im Nahfeld von radioaktiven Abfällen ermöglichen und in eine thermodynamisch fundierte Sicherheitsanalyse zur Langzeitsicherheit von nuklearen Endlagern einfließen.

Das Arbeitsprogramm setzte sich aus den folgenden Arbeitspaketen zusammen:

AP1: Einfluss von organischen Zementadditiven auf den Quellterm von trivalenten Actiniden

AP2: Komplexierung von trivalenten Actiniden mit organischen Zementadditiven

AP3: Weiterentwicklung von spektroskopischen Methoden

Das Vorhaben wurde am 01.09.2015 begonnen. Nach der planmäßigen Laufzeit von drei Jahren wurde ein Antrag auf Aufstockung der Zuwendung für weitere 1,5 Jahre gestellt und bewilligt. Basierend auf den sehr erfolgreichen Arbeiten der dreijährigen Projektlaufzeit war es sinnvoll und notwendig, weitere Arbeiten durchzuführen, um den Einfluss von Zementorganik auf die Löslichkeit und die Komplexierung von Actiniden in aquatischen Systemen präziser beschreiben zu können. Im Rahmen der Verlängerung des Projekts wurde das in der ersten Projektphase etablierte Forschungskonzept weiterentwickelt. Dabei wurden in der Aufstockungsphase Aspekte untersucht, die sich aufgrund des Erkenntnisgewinns im Rahmen der ersten Projektphase ergaben. Gegenstand der Untersuchungen

innerhalb dieses Teilprojekts war weiterhin die Komplexierung von Actiniden mit niedermolekularer sowie makromolekularer Zementorganik. Der Schwerpunkt lag jedoch auf Komplexierungsuntersuchungen von Np(V). Dabei wurden Untersuchungen zur Komplexierung von Np(V) mit verschiedenen niedermolekularen Modellliganden (Oxalat, Malonat, Succinat, Lactat etc.) sowie makromolekularen Superplasticizern durchgeführt. Dadurch wurden temperaturabhängige Komplexierungskonstanten und thermodynamische Daten ($\Delta_r H_m^0$, $\Delta_r S_m^0$, $\Delta_r G_m^0$, $\Delta_r C_{p,m}^0$) für die jeweiligen Komplexierungsreaktionen erhalten. In Ergänzung dazu wurden EXAFS Untersuchungen sowie quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die wesentliche Informationen zur Struktur und den Bindungsverhältnissen in diesen Komplexen lieferten.

Insbesondere im Nahfeld eines Endlagers können Radiolyseprozesse eine wesentliche Rolle spielen. Aus diesem Grund wurden in der Aufstockungsphase die radiolytische Stabilität von verschiedenen Superplasticizern untersucht. Dafür wurden in Kooperation mit der Technischen Universität Dresden Bestrahlungsexperimente in einer Gammaquelle durchgeführt und die gebildeten Zersetzungsprodukte mittels Massenspektrometrie als Funktion der Dosis und der Bestrahlungsdauer quantifiziert.

In der Aufstockungsphase wurden somit zwei weitere Arbeitspakete bearbeitet:

AP4: Komplexierung von Np(V) mit verschiedenen Carboxylat-basierten Ligandsystemen

AP5: Untersuchungen zur radiolytischen Stabilität von verschiedenen Superplasticizern

4. Stand von Wissenschaft und Technik

Bezüglich der Endlagerung von hochradioaktivem Abfall in tiefen geologischen Formationen gibt es derzeit eine Vielzahl von nationalen und internationalen Forschungsaktivitäten mit den jeweiligen länderspezifischen Anforderungen. Aus deutscher Sicht wurden die Forschungsarbeiten in der Vergangenheit auf Salz- und Tongestein fokussiert. Die Arbeiten bezüglich Tongestein orientierten sich an Arbeiten aus der Schweiz am Untertagelabor „Mont Terri“ und Frankreich am Untertagelabor „Bure“. Im Hinblick auf ein Endlager im Tongestein in Deutschland hat die BGR geeignete Tonformationen (Unterkreidetone) im Wesentlichen in Nord- und Norwestdeutschland ausgewiesen. Die Salzgehalte der Poren- und Grundwässer dieser Tonformationen sind mit bis zu 3-4 Mol pro Liter weitaus höher als in Mont Terri und Bure. Daher war es Ziel des Verbundprojektes das geochemische Verhalten von Actiniden unter Nahfeldbedingungen aufzuklären, die für das in Norddeutschland vorkommende Wirtsgestein Ton relevant sind. Im Fall von wärmeentwickelnden Abfällen mussten zusätzlich erhöhte Temperaturen bis 90 °C berücksichtigt werden. Die diversen geochemischen Reaktionen (Sorptionsprozesse, Komplexierungsreaktionen, Bildung von Zementkorrosionsphasen und deren Rückhaltung von Radionukliden, etc.) der im Abfall enthaltenen Actiniden waren zu Beginn des Projekts unter solchen Bedingungen (Ionenstärken bis 3 m) noch nicht hinreichend bekannt und bedurften einer tiefgreifenden Untersuchung. Mit Hilfe dieser neuen Daten soll die Gültigkeit der bisherigen Modelle auf den erweiterten Ionenstärke- und Temperaturbereich überprüft und

gegebenenfalls erweitert werden. Erst dann können die Modelle für deutsche Endlagerprojekte genutzt werden. Mit der Erweiterung und Verbesserung der Datenlage können die Unsicherheiten von Modellierungen zur Sicherheitsanalyse eines Endlagers für radioaktive Abfälle erfolgreich reduziert werden.

Auch die aktuelle Wissens- und Datenlage zur Komplexierung von Actiniden mit organischen Zementadditiven war zu Beginn des Projekts gering, und eine zuverlässige Abschätzung der Auswirkung dieser Liganden auf den Quellterm der Actiniden war bisher nicht möglich. Daher wurden im Rahmen dieses Projekts Zementadditive identifiziert, welche einen Einfluss auf die Löslichkeit von Actiniden und somit deren Mobilität unter endlagerrelevanten Bedingungen zeigen. Nach erfolgreicher Identifizierung von relevanten Substanzen wurden die entsprechenden Radionuklid-Ligand-Systeme mittels spektroskopischer Methoden charakterisiert, die Wechselwirkungsmechanismen auf molekularer Ebene aufgeklärt und anhand eines detaillierten thermodynamischen Modells beschrieben. Auch hierfür waren insbesondere im Hinblick auf die salinaren Bedingungen der in Norddeutschland vorkommenden Tonformationen bisher kaum Daten vorhanden.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das gesamte Vorhaben wurde unter Zusammenarbeit der folgenden Projektpartner durchgeführt:

- **Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Radiochemie (HZDR-IRC)**
- **Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Kernchemie (UM-IKC)**
- **Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE)**
- **Technische Universität Dresden, Sachgebiet Strahlenschutz (TUD-SGSt)**
- **Technische Universität München, Fachgebiet Theoretische Chemie (TUM-FTC)**
- **Universität Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut (UHD-PCI)**
- **Universität Potsdam, Institut für Chemie-Physikalische Chemie (UPPC)**
- **Universität des Saarlandes, Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie und Anorganische Festkörperchemie (UdS-IAARC)**

Folgende Synchrotronstrahleinrichtungen wurden zur Durchführung der Arbeiten genutzt:

- **European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Frankreich**
- **Karlsruhe Research Accelerator (KARA), Karlsruher Institut für Technologie**
- **Elektronenspeicherring BESSY II, Helmholtz Zentrum Berlin (HZB)**

II. Eingehende Darstellung

1.1. Verwendung der Zuwendungen

Die Arbeiten dieses Teilprojekts beschäftigten sich mit dem Einfluss niedermolekularer sowie hochmolekularer Zementorganik auf die Löslichkeit und die Komplexbildung von tri- und pentavalenten Actiniden. Dabei wurde zunächst der Einfluss von verschiedenen organischen Zementadditiven (Melamin, Phthalat, Adipat, Citrat, Methacrylat, Ethylenglycol und Gluconat) auf den Quellterm der trivalenten Actiniden in salinaren Lösungen bis zu einer Ionenstärke von 5 mol/kg (NaCl) bzw. 3.5 mol/kg (CaCl₂) untersucht (**AP1**). Des Weiteren wurden spektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von niedermolekularer sowie hochmolekularer Zementorganik mit Lanthaniden und tri- bzw. pentavalenten Actiniden im Temperaturbereich bis 90°C durchgeführt (**AP2 und AP4**). Dabei wurden einerseits Modellliganden als Repräsentanten verschiedener Superplasticizer (Oxalat, Malonat, Succinat, Lactat, Methacrylat, Acrylat) sowie ausgewählte, kommerziell erhältliche (Glenium®51) und von Prof. J. Plank (TU München) synthetisierte Superplastifizierer (52IPEG4,5-PCE) verwendet und mittels TRIFS-, UV-Vis- und EXAFS-Spektroskopie grundlegende strukturelle Informationen sowie Komplexbildungskonstanten und thermodynamische Daten ($\Delta_r H_m^0$, $\Delta_r S_m^0$, $\Delta_r G_m^0$, $\Delta_r C_{p,m}^0$, $\epsilon(i,j)$) der jeweiligen Komplexbildungsreaktionen bestimmt, die in bestehende Datenbanken implementiert werden. Die experimentellen Daten wurden durch quantenchemische Rechnungen ergänzt, die wesentliche Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse in den gebildeten Komplexen lieferten. Im Rahmen des Arbeitspakets zur „Weiterentwicklung von spektroskopischen Methoden“ (**AP3**) wurde eine neue Hochtemperaturzelle für die Fluoreszenzspektroskopie entwickelt und gebaut, die Komplexbildungsuntersuchungen im Temperaturbereich bis 200 °C ermöglichte und auch zukünftig für weiterführende Untersuchungen zur Verfügung steht. Darüber hinaus wurde die bisher für fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen im Temperaturbereich bis 200 °C eingesetzte Hochtemperatur- und Hochdruckmesszelle für absorptionspektroskopische Messungen mit einem kommerziellen UV/Vis-Spektrometer weiterentwickelt, was eingehende Speziationsuntersuchungen von Np(V) mit zementorganischen Materialien ermöglichte. Da insbesondere im Nahfeld eines Endlagers Radiolyseprozesse eine wesentliche Rolle spielen können, wurden im Rahmen der Aufstockungsphase Untersuchungen zur radiolytischen Stabilität von verschiedenen Superplasticizern durchgeführt (**AP5**). Dafür wurden Bestrahlungsexperimente in einer Gammaquelle der Technischen Universität Dresden durchgeführt und die gebildeten Zersetzungsprodukte mittels Massenspektrometrie charakterisiert.

Die Durchführung der oben beschriebenen Arbeiten erfolgte durch fünf Postdoctoranden (Herr Dr. Daniel Fröhlich, Frau Dr. Katja Hinz, Frau Dr. Jasmin Schießl, Herr Dr. Martin Maiwald und Herr Dr. Samer Amayri). Die Postdoctoranden hatten die folgenden Aufgaben: Durchführung von Experimenten laut Arbeitsprogramm, Zusammenführung der Ergebnisse, Vorbereitung von Berichten und Veröffentlichungen, Präsentation der Ergebnisse auf nationalen und internationalen Konferenzen. Während die Löslichkeitsuntersuchungen in Anwesenheit von kommerziell verwendeten organischen Zementadditiven von Frau Dr. Hinz am Institut für Nukleare Entsorgung (KIT) durchgeführt wurden, fokussierten sich die Arbeiten von Herrn Dr. Fröhlich auf die spektroskopische Speziation von Actiniden und Lanthaniden mit niedermolekularer sowie hochmolekularer Zementorganik. Die Untersuchungen zur Wechselwirkung von Np(V) mit organischen Liganden erfolgten durch Herrn Dr. Maiwald und Frau

Dr. Schießl, während Herr Dr. Amayri die Studien zu Radiolyseprozessen in makromolekularen Superplasticizern in der Aufstockungsphase durchführte.

Da ein Teil der Experimente dieses Teilprojekts unter neutralen bis alkalischen Bedingungen durchgeführt werden mussten, wurde an der Universität Heidelberg (Institut für Radiochemie) eine Handschuhbox aus Plexiglas angeschafft und in Betrieb genommen. Diese ermöglichte eine Durchführung der Experimente unter Ausschluss von Sauerstoff und Kohlendioxid.

1.2. Erzielte Ergebnisse mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

1.2.1 Einfluss von organischen Zementadditiven auf den Quellterm von trivalenten Actiniden (AP1)

Zement und Zementmischungen kommen in einem Endlager für radioaktive Abfälle als Füllmaterial oder für bauliche Maßnahmen zum Einsatz. Sie werden mit verschiedenen Additiven versehen, um die chemischen und physikalischen Eigenschaften systematisch zu modifizieren. Im Falle eines Wasserzutritts in ein Endlager können sowohl diese organischen Zusätze als auch Degradationsprodukte davon über die Zeit aus dem Zement herausgelöst werden und abhängig von der Konzentration die Löslichkeit und Sorptionseigenschaften von Radionukliden beeinflussen. Daher war es von besonderem Interesse, die Wechselwirkungen von Actiniden mit Zementadditiven und Modellkomponenten bei mittlerer Ionenstärke zu untersuchen, um verlässliche Aussagen über das Verhalten in endlagerrelevanten Gesteinsformationen zu erhalten.

In einem ersten Schritt wurden Screeningexperimente durchgeführt, um den Einfluss ausgewählter organischer Liganden auf die Löslichkeit von trivalenten Actiniden und Lanthaniden in Abhängigkeit des pH-Werts, des Hintergrundelektrolyten, der Ligandkonzentration und der Ionenstärke zu untersuchen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden Liganden mit dem größten Einfluss ausgewählt und systematische Löslichkeitsstudien durchgeführt, um ein chemisches, thermodynamisches und Aktivitätsmodell abzuleiten und dadurch quantitative Daten im Hinblick auf das chemische Verhalten von relevanten Zementadditiven unter endlagerrelevanten Bedingungen zu erhalten.

Im Rahmen dieser Screeningexperimente wurde die Löslichkeit von Nd(III) als nicht-radioaktives Homologes der trivalenten Actiniden in Gegenwart verschiedener organischer Zementadditive oder entsprechender Modellkomponenten untersucht. Gluconat, Citrat, Adipat und Phthalat werden üblicherweise direkt als Verzögerer oder Inhibitoren in Zementmischungen verwendet, während Melamin, Methylacrylat und Ethylenglykol Struktureinheiten von häufig verwendeten Superplasticizern sind. Mit diesen Liganden wurden Screeningexperimente bei pH = 9 – 13 in NaCl-, CaCl₂- und MgCl₂-Lösungen mit mittlerer bis hoher Ionenstärke durchgeführt, um deren Einfluss auf die Löslichkeit dreiwertiger Actiniden zu untersuchen. Diese Untersuchungen wurden in direkter Kooperation mit dem Institut für Nukleare Entsorgung, Karlsruher Institut für Technologie (INE-KIT) durchgeführt. Als löslichkeitsbestimmende Festphase wurde Nd(OH)₃(s) verwendet, das durch Hydratation von kristallinem Nd₂O₃(cr) in Milli-Q Wasser über einen Zeitraum von drei Monaten unter Argonatmosphäre präpariert wurde. Die synthetisierte Festphase wurde durch Röntgendiffraktometrie (XRD) unter Verwendung eines Bruker AXS D8 Advance X-ray Pulverdiffraktometers bei $5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ mit einer Schrittweite von $0.01^\circ - 0.04^\circ$ und Messzeiten von 9 – 55 s pro Schritt charakterisiert. Die Löslichkeitsexperimente wurden aus der Untersättigung nach Equilibrierung der Festphasen in 2.63 bzw. 5.61 m NaCl Lösungen (pH_m = 9, 13), 1.03 bzw. 3.87 m MgCl₂ Lösungen (pH_m = 9) und 1.02 bzw. 3.91 m CaCl₂ Lösungen (pH_m = 9, 12) in Anwesenheit der in Abb. 1 dargestellten Liganden durchgeführt.

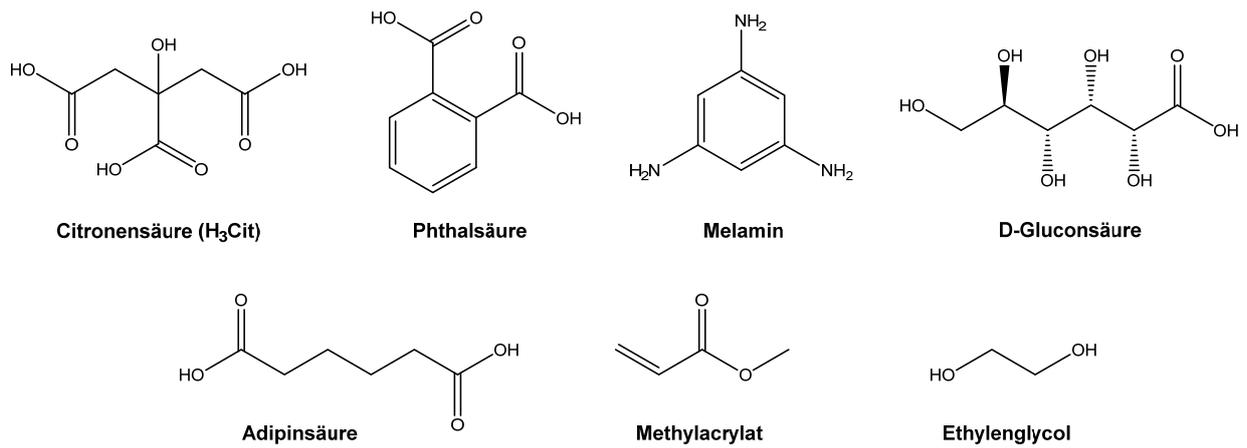


Abb. 1: Verwendete Zementadditive bzw. Modellkomponenten.

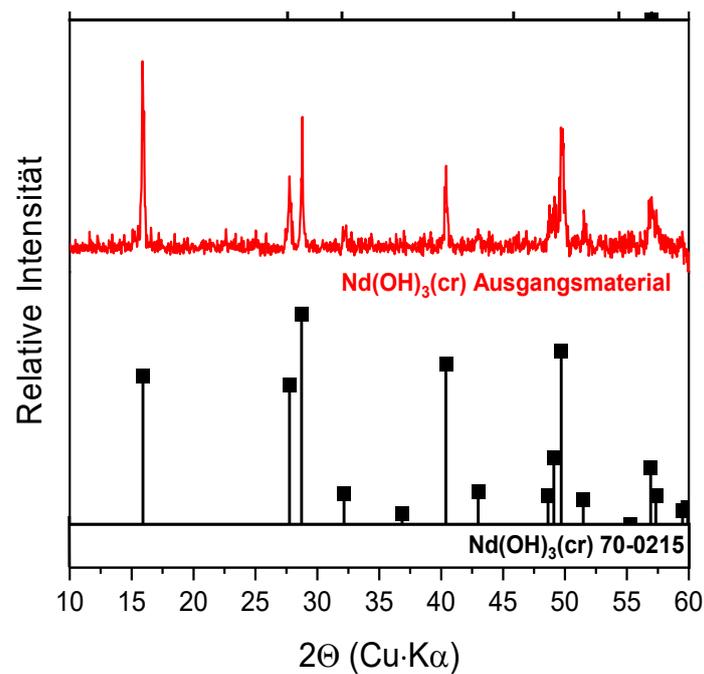


Abb. 2: XRD-Profil der Nd(OH)₃(s) Festphase synthetisiert für den Einsatz in den Löslichkeitsexperimenten. Vierecke repräsentieren die Peakpositionen und relativen Intensitäten von kristallinem Nd(OH)₃(cr) (JCPDS file no. 70-0215).

Die experimentellen Löslichkeitsdaten für Nd(OH)₃(s) in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ Lösungen in Anwesenheit der Liganden Melamin, Phthalat, Citrat, Adipat, Methylacrylat und Ethylenglycol sind in Abb. 3 dargestellt. Die Ergebnisse werden mit früheren Resultaten zu Löslichkeiten und thermodynamischen Daten für Nd(OH)₃(s) in Abwesenheit von organischen Liganden verglichen.

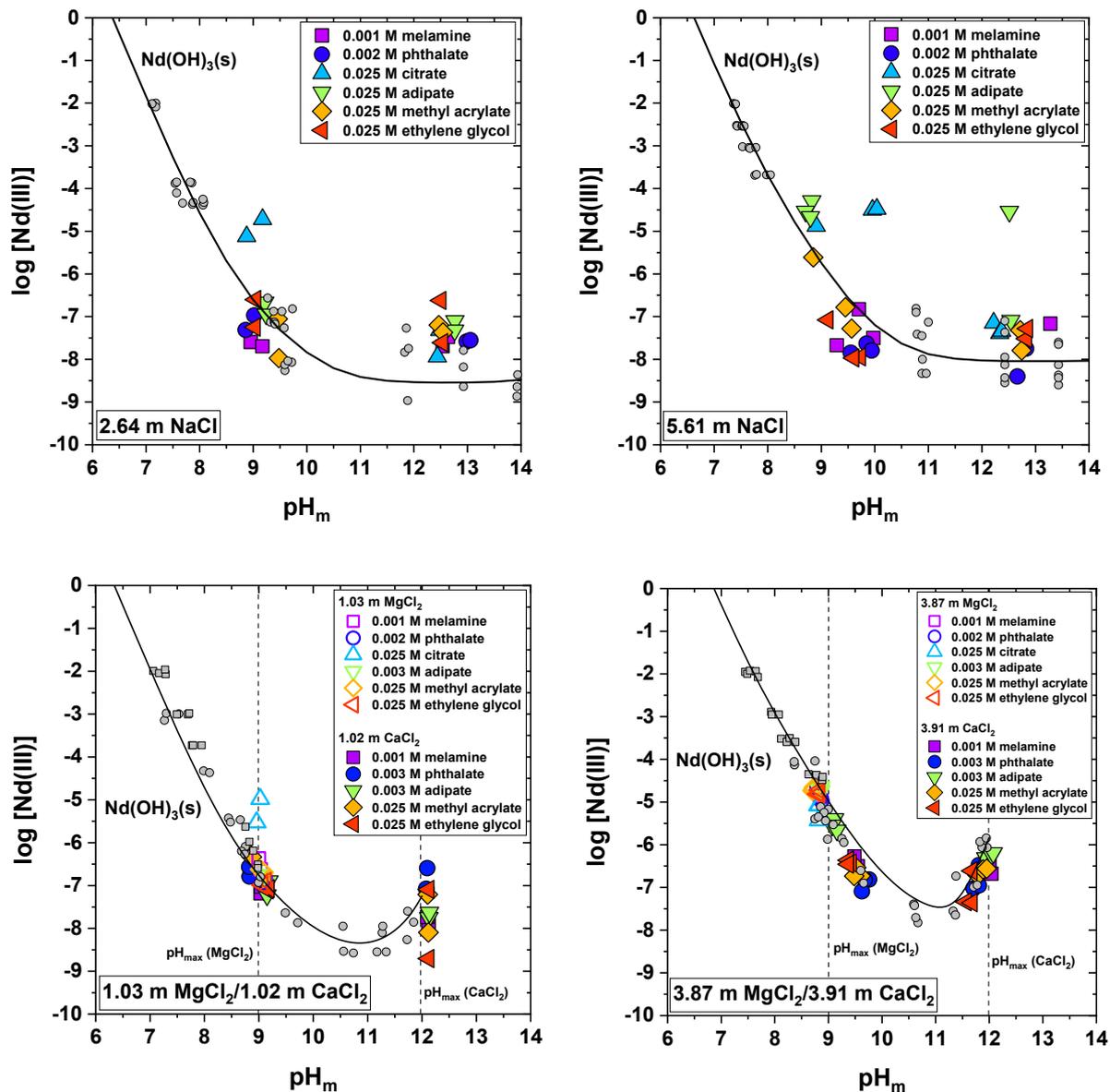


Abb. 3: Experimentelle Löslichkeitsdaten für $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ in Anwesenheit von Melamin, Phthalat, Citrat, Adipat, Methylacrylat und Ethylenglycol in NaCl (2.64 m und 5.61 m, oben), MgCl_2 (1.03 m und 3.87 m, unten) und CaCl_2 (1.02 m und 3.91 m, unten) Lösungen. Graue Symbole repräsentieren Daten für die Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ in Ligand-freien Systemen. Durchgezogene Linien beschreiben die berechnete Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ in Abwesenheit von Liganden auf der Basis des SIT Modells.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen zeigen, dass die Liganden Melamin, Phthalat, Adipat, Methylacrylat und Ethylenglycol keinen Einfluss auf die Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ in den untersuchten NaCl , CaCl_2 und MgCl_2 Lösungen haben. Obwohl aus der Literatur bekannt ist, dass Adipat und Phthalat Komplexe mit $\text{Nd}(\text{III})$ (und anderen Lanthaniden) bilden, stellt die Komplexbildung mit diesen Liganden keine Konkurrenzreaktion zu der Hydrolyse unter alkalinen und hyperalkalinen Bedingungen, die relevant für Zement-haltige Systeme sind, dar.

Citrat dagegen ist der einzige Ligand, der einen signifikanten Einfluss auf die Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ in NaCl Lösungen zeigt. Dabei wird eine Erhöhung der Löslichkeit im pH-Bereich von 9-10 beobachtet,

während bei pH 13 kein vergleichbarer Effekt auftritt. Dies ist begründet durch die unterschiedliche Speziation von Nd(III) unter diesen Bedingungen sowie die sehr starke Konkurrenzreaktion mit Hydroxid bei pH 13. Mit MgCl₂ als Hintergrundelektrolyt wird nur in 1.03 m MgCl₂ Lösungen bei pH 9 eine geringfügige Erhöhung der Löslichkeit beobachtet, während die Löslichkeit in 3.87 m MgCl₂ Lösungen nicht beeinflusst wird. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Bildung von Mg-Citrat-Komplexen, die in konzentrierten MgCl₂ Lösungen in Konkurrenz zu der Komplexbildung von Nd(III) mit Citrat stehen. Dabei reduziert die Bildung von binären Mg(cit)⁻-Komplexen die Konzentration an freiem Citrat, das für die Komplexbildung mit Nd(III) zur Verfügung steht. Dies muss auch im Rahmen einer quantitativen Evaluation der Löslichkeitsdaten von Nd(III) in MgCl₂ Lösungen in Anwesenheit von Citrat berücksichtigt werden.

In der Literatur gibt es eine Reihe von experimentellen Studien, die sich mit der Wechselwirkung von trivalenten Lanthaniden und Actiniden mit Citrat beschäftigen. Die meisten dieser Studien sind jedoch auf den sauren pH-Bereich beschränkt und enthalten keine Informationen über die Speziation unter alkalinen und hyperalkalinen Bedingungen. Obwohl es Hinweise auf ternäre Nd(III)-OH-Cit Komplexe gibt, steht der zweifelsfreie Beweis für die Bildung solcher Spezies noch aus. Eine weiterführende Diskussion von Literaturdaten findet sich in der folgenden Publikation, die bereits eingereicht wurde:

Adam, N., Hinz, K., Gaona, X., Panak, P. J., Altmaier, M., Impact of cement additives and model compounds on the solubility of Nd(III), Th(IV) and U(VI): screening experiments in alkaline NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions of elevated ionic strength, submitted to Radiochim. Acta.

Fazit: Diese Ergebnisse stellen einen Schlüsselbeitrag zu einem besseren Verständnis hinsichtlich des Einflusses von zementorganischen Additiven und deren Modellkomponenten auf eine mögliche Mobilisierung von trivalenten Lanthaniden und Actiniden in Lösungen mit mittleren bis hohen Ionenstärken dar. Diese Löslichkeitsdaten liefern zuverlässige Obergrenzen für die Löslichkeit in Anwesenheit von verschiedenen zementorganischen Liganden, die eine solide Basis für Quelltermabschätzungen unter den spezifischen geochemischen Randbedingungen für verschiedene Wirtsgesteine darstellen. Sie zeigen zudem relevante Unterschiede zu Daten, die bei niedrigen Ionenstärken erhalten wurden. Dies betrifft insbesondere Lösungen mit den Erdalkalimetallen Mg und Ca, bei denen Extrapolationen von Daten für den niedrigen Ionenstärkebereich zu höheren Ionenstärken zu signifikanten Fehlern führten.

1.2.2 Komplexierung von trivalenten Actiniden mit organischen Zementadditiven (AP2)

Ziel des zweiten Arbeitspaketes war die thermodynamische Beschreibung der Komplexierungsreaktionen von Cm(III) und Eu(III) mit verschiedenen niedermolekularen und makromolekularen zementorganischen Liganden. Dabei wurden einerseits Modellliganden als Degradationsprodukte verschiedener Superplasticizer (Oxalat, Malonat, Succinat, Lactat, Methacrylat,) sowie ausgewählte, kommerziell erhältliche (Glenium®51, Acrylat) und im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Johann Plank (TU München) synthetisierte Superplastifizierer (52IPEG4,5-PCE) verwendet, und mittels TRLFS und EXAFS-Spektroskopie grundlegende strukturelle Informationen sowie Komplexierungskonstanten und thermodynamische Daten der jeweiligen Komplexierungsreaktionen bestimmt. Eine Übersicht der untersuchten Ligandsysteme ist in Abb. 4 gegeben. Bei den Modellliganden handelt es sich um Dicarboxalate mit unterschiedlichem Kohlenstoffgrundgerüst und Hydroxycarboxylate, die mögliche Zersetzungsprodukte von Polycarboxylat-Superplasticizern darstellen. Durch die Untersuchung von einerseits sehr einfachen Modellliganden und andererseits den komplexen polymeren Superplasticizern, die sehr viel stärkere Wechselwirkung mit Actiniden zeigen, lassen sich auch Informationen über Komplexierungseigenschaften von möglichen höhermolekularen Degradationsprodukten (Oligomere) gewinnen, deren Eigenschaften zwischen denen der ausgewählten nieder- und hochmolekularen Referenzsysteme liegen sollten.

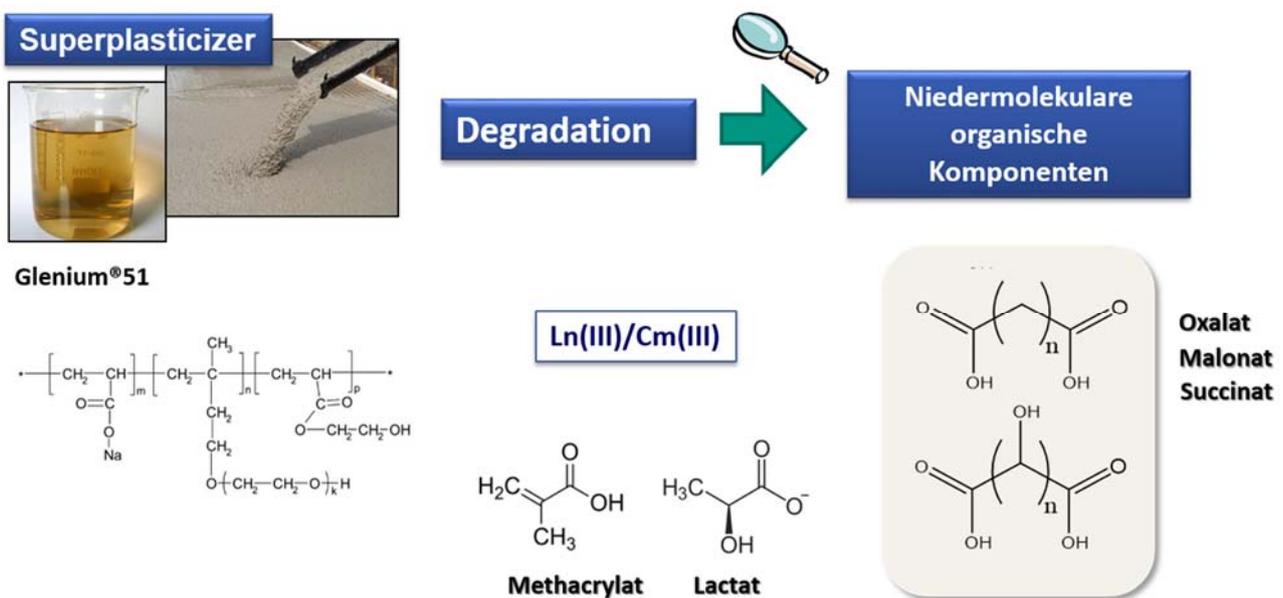


Abb. 4: Nieder- und hochmolekulare Ligandsysteme zur Untersuchung der Komplexierung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden.

1.2.2.1 Komplexierung von trivalenten Actiniden mit organischen Modellliganden

In Abb. 5 ist das allgemeine Vorgehen zur Untersuchung der Komplexierung von trivalenten Actiniden mit den verwendeten Modellliganden und der Bestimmung von thermodynamischen und strukturellen Daten gegeben. Dabei wurden zunächst zeitaufgelöste laserfluoreszenzspektroskopische Messungen in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration, Ionenstärke und Temperatur durchgeführt. Die so ermittelten konditionalen Stabilitätskonstanten ($\log K'_n(T)$) wurden mittels der „Specific Ion Interaction Theory“ (SIT) auf eine Ionenstärke von $I_m = 0$ extrapoliert, wodurch die thermodynamischen Daten ($\log K^n(T)$) erhalten wurden. Zusätzlich erfolgte die Bestimmung der binären Ion-Ion-Interaktionskoeffizienten ($\epsilon(i,k)$). Anhand der $\log K^n(T)$ Werte wurden anschließend die Standardreaktionsenthalpien ($\Delta_r H_m^0$) und Standardreaktionsentropien ($\Delta_r S_m^0$) der entsprechenden Komplexierungsreaktionen mit Hilfe der integrierten Van't Hoff Gleichung ermittelt. Für ausgewählte Systeme wurde zudem die Ionenmatrix des Hintergrundelektrolyten (NaClO_4 , NaCl , CaCl_2) variiert, um die ϵ -Werte für die Wechselwirkung der gebildeten Cm(III)-Spezies mit den entsprechenden Gegenionen des Hintergrundelektrolyten zu bestimmen. Zusätzlich zu den thermodynamischen Untersuchungen konnten durch EXAFS-Messungen sowie quantenchemische Berechnungen und molekulardynamische Modellierungen wesentliche Informationen über die Struktur der gebildeten Komplexe erhalten werden.

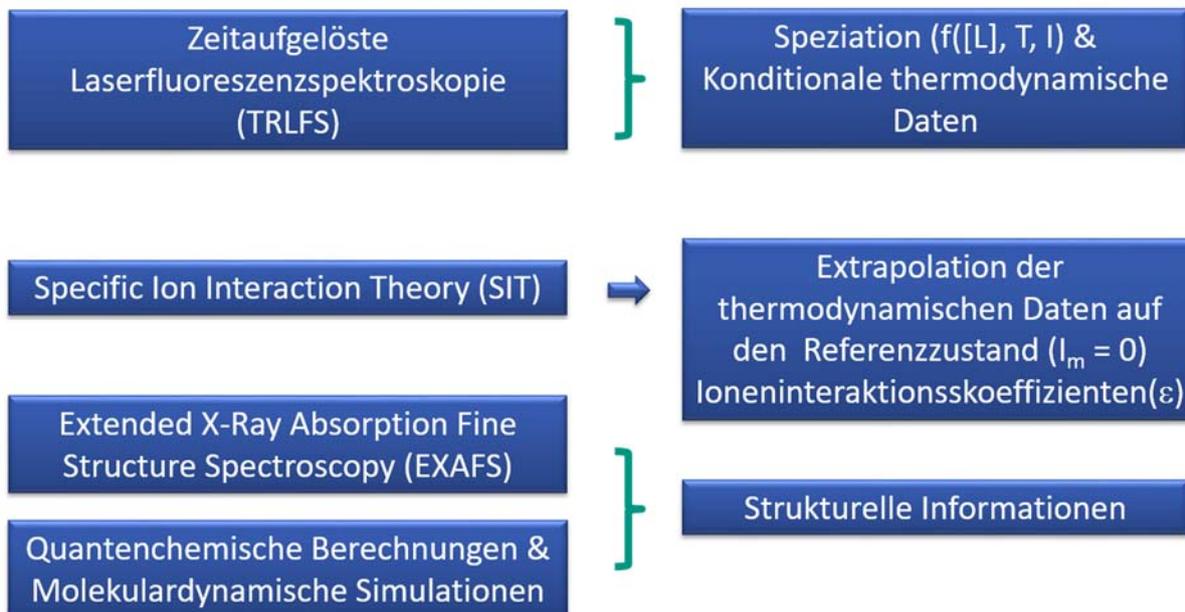


Abb. 5: Bestimmung von thermodynamischen und strukturellen Daten für die Komplexierung von trivalenten Actiniden mit organischen Modellliganden.

Die Arbeiten warden zunächst auf einfache Dicarboxylat-Liganden (Oxalat, Malonat und Succinat) fokussiert. Als Beispiel für den Einfluss der Ligandkonzentration und der Temperatur auf die

Fluoreszenzspektren von Cm(III) sind in Abbildung 6 die Fluoreszenzspektren von Cm(III) ($[Cm(III)]_{total} = 10^{-8} \text{ m}$) bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und konstanter Ionenstärke von $I_m = 2.0$ (NaCl) als Funktion der Malonatkonzentration (links) und bei konstanter Malonatkonzentration von $[Mal^{2-}]_{tot} = 10^{-2} \text{ mol/kg}$ und konstanter Ionenstärke von $I_m = 2.0$ (NaCl) als Funktion der Temperatur gezeigt. In beiden Fällen ist klar zu erkennen, dass die Emissionsbande mit steigender Ligandkonzentration und Temperatur in den höherwelligen Bereich verschoben wird. Der Grund für die Verschiebung liegt in der sukzessiven Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes hin zu höher komplexierten Cm(III)-Spezies mit steigender Temperatur und Ligandkonzentration.

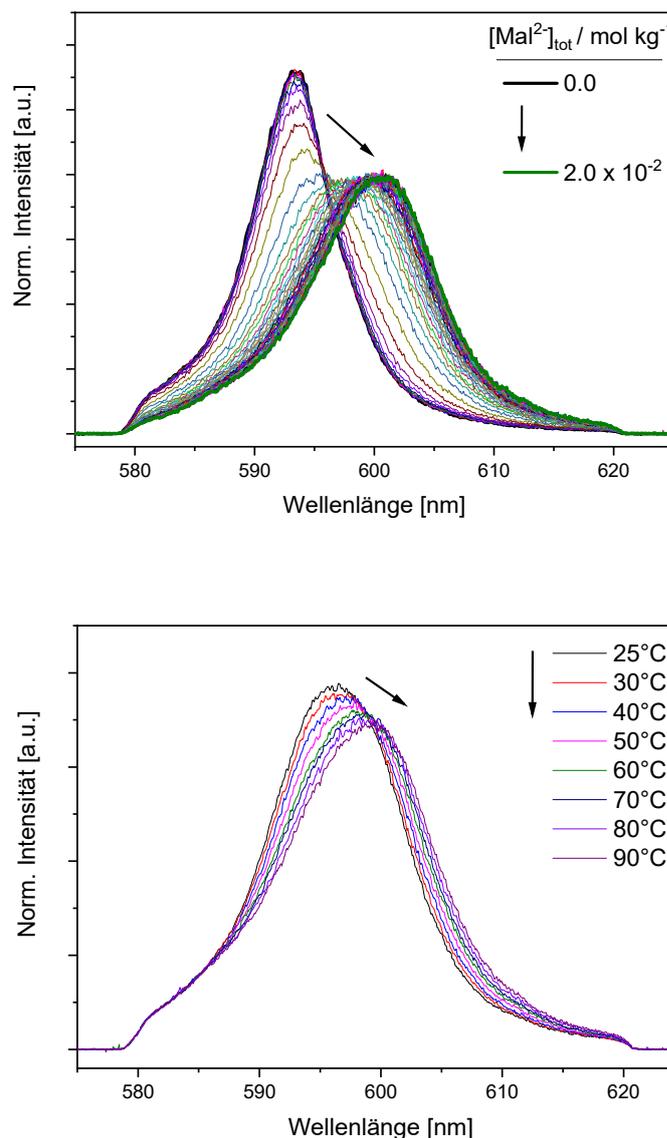


Abb. 6: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Anwesenheit von Malonat, oben: $[Mal^{2-}]_{total} = 0 - 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I_m = 2.0$ (NaCl); unten: $[Mal^{2-}]_{total} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, $T = 25 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $I_m = 2.0$ (NaCl); $[Cm(III)]_{total} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}$.

Aus den experimentellen Spektren wurden die Emissionsbanden der individuellen Cm(III)-Spezies extrahiert. Mittels dieser Daten konnten anschließend durch Entfaltung der experimentellen Fluoreszenzspektren die Molfraktionen der verschiedenen Cm(III)-Spezies in Lösung bei allen untersuchten Temperaturen (20 – 90 °C) und Ionenstärken ($I = 0.1 - 3.0 \text{ mol/kg}$) bestimmt werden. Abbildung 7 zeigt die so ermittelte Cm(III)-Speziation in 2.0 m NaCl Lösung als Funktion der totalen Malonatkonzentration bei 25 und 90 °C. Bei Raumtemperatur wird die Cm(III)-Speziation vor allem durch das Cm(III)-Aquoion und die CmMal⁺-Spezies bestimmt, erst bei $[\text{Mal}^{2-}]_{\text{tot}} \geq 0.01 \text{ m}$ spielt auch der 1:2 Komplex eine signifikante Rolle. Bei 90 °C dagegen erfolgt die Abnahme des Anteils des Aquoions mit steigender Ligandkonzentration deutlich schneller und die höheren Komplexspezies

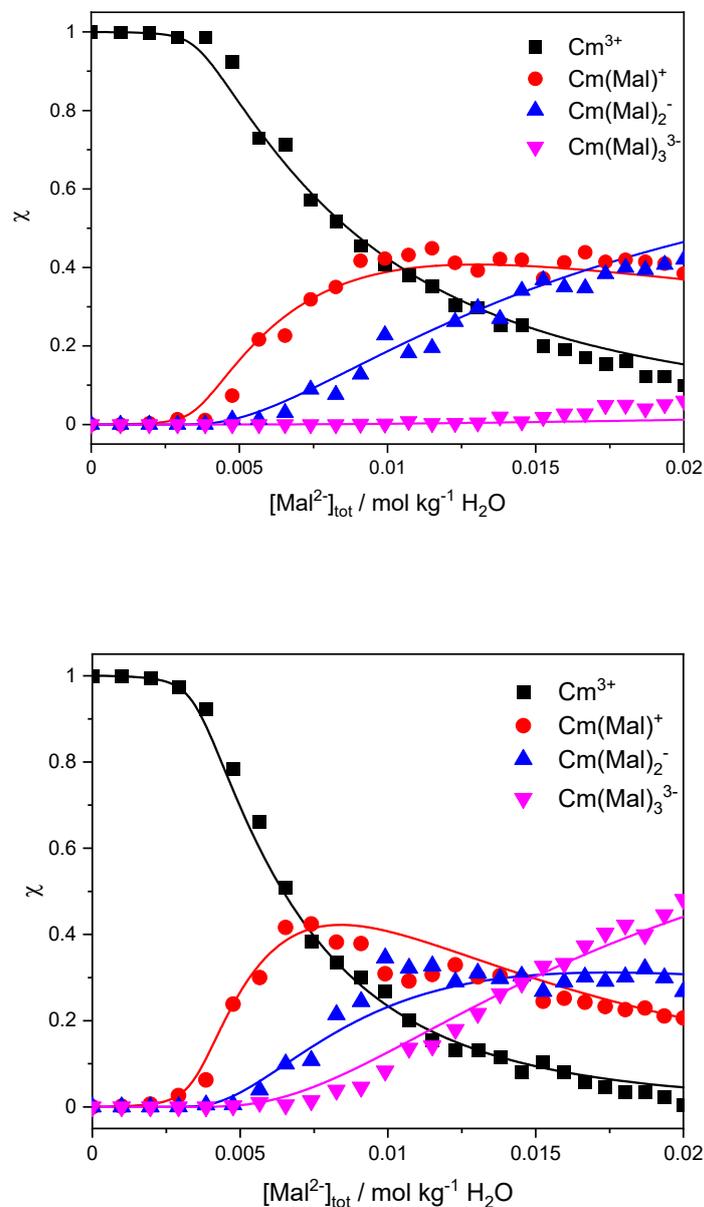


Abb. 7: Cm(III)-Speziation in 2.0 m NaCl Lösung als Funktion der totalen Malonatkonzentration bei 25 und 90 °C. $[\text{Cm(III)}]_{\text{total}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}$.

(CmMal_2^- und CmMal_3^{3-}) liegen bereits ab $[\text{Mal}^{2-}]_{\text{total}} = 0.01 \text{ m}$ in signifikanten Anteilen $> 10\%$ vor. Auch diese Ergebnisse belegen, dass sich mit zunehmender Temperatur das chemische Gleichgewicht in Richtung der komplexierten Spezies verschiebt, was in einer Zunahme der Komplexierungskonstanten resultiert und auf einen endothermen Reaktionsverlauf schließen lässt.

Die bei den verschiedenen experimentellen Bedingungen ermittelten konditionalen Stabilitätskonstanten ($\log K'_n(T)$, $n = 1-3$) wurden mittels der „Specific Ion Interaction Theory“ (SIT) auf eine Ionenstärke von $I_m = 0$ extrapoliert, wodurch die thermodynamischen Stabilitätskonstanten ($\log K^n(T)$) erhalten wurden. Wie in Abb. 8 dargestellt, steigen die $\log K^n(T)$ Werte für alle drei Komplexspezies im untersuchten Temperaturbereich von 20 – 90 °C an. Für den $[\text{Cm}(\text{Mal})^+]$ -Komplex wird ein Anstieg von $\log K^0_1(25 \text{ °C}) = 5.26$ auf $\log K^0_1(90 \text{ °C}) = 5.50$ beobachtet, während für den $[\text{Cm}(\text{Mal})_2^-]$ -Komplex $\log K^0_2(25 \text{ °C}) = 3.12$ auf $\log K^0_2(90 \text{ °C}) = 3.48$ zunimmt. Der $[\text{Cm}(\text{Mal})_3^{2-}]$ -Komplex wird erst ab Temperaturen $\geq 40 \text{ °C}$ gebildet, wobei die Stabilitätskonstante im Temperaturbereich von 40 – 90 °C eine Zunahme von 0.37 logarithmischen Einheiten erfährt. Aus der Temperaturabhängigkeit der $\log K^n(T)$ -Werte ($n = 1 - 3$) wurden mit Hilfe der integrierten Van't Hoff Gleichung Standardreaktionsenthalpien ($\Delta_r H^0_m$) und Standardreaktionsentropien ($\Delta_r S^0_m$) der entsprechenden Komplexierungsreaktionen ermittelt. Diese sind für die Komplexierung von Cm(III) mit Malonat ebenfalls in Abb. 8 gegeben. Für alle Komplexierungsstufen werden dabei schwach positive Wert für

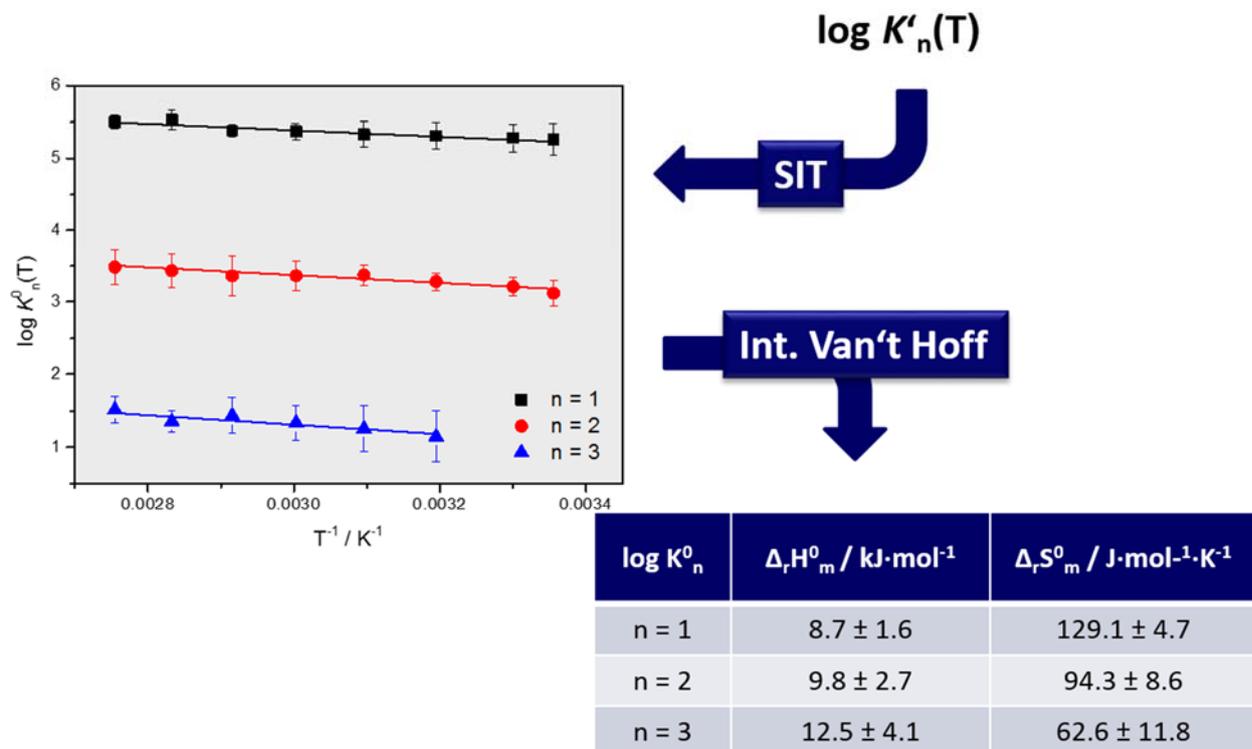


Abb 8: $\log K^n(T)$ Werte für die Bildung der Komplexspezies $[\text{Cm}(\text{Mal})_n^{3-2n}]$ mit $n = 1 - 3$ als Funktion der reziproken Temperatur im Temperaturbereich von 20 – 90 °C (links, oben) und Standardreaktionsenthalpien ($\Delta_r H^0_m$) und Standardreaktionsentropien ($\Delta_r S^0_m$) der stufenweisen Komplexierungsreaktionen (rechts, unten).

$\Delta_r H_m^0$ erhalten, was mit einem geringfügigen Anstieg der Stabilitätskonstanten $\log K_n^0(T)$ ($n = 1 - 3$) im Bereich von 0.24 – 0.37 korreliert. Die Bildung der $[Cm(Mal)_n^{3-2n}]$ -Komplexe mit $n = 1 - 3$ ist somit endotherm und entropiegetrieben.

Analoge Speziationsuntersuchungen mit Cm(III) wurden für die Modellliganden Oxalat, Succinat, Methacrylat und Lactat durchgeführt. Die dadurch ermittelten thermodynamischen Stabilitätskonstanten ($\log K_n^0(T)$) und die thermodynamischen Funktionen ($\Delta_r H_m^0$ und $\Delta_r S_m^0$) für die Bildung der 1:1- und 1:2-Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Thermodynamische Stabilitätskonstanten ($\log K_n^0(25\text{ °C})$) und Standardreaktionsenthalpien und Standardreaktionsentropien der Komplexbildungsreaktionen von Cm(III) mit verschiedenen niedermolekularen organischen Modellliganden.

T = 25 °C	$\log K_1^0$	$\log K_2^0$	ΔH_1^0	ΔH_2^0	ΔS_1^0	ΔS_2^0
Oxalate	6.86 ± 0.03	4.68 ± 0.09	-2.7 ± 0.8	10.8 ± 1.8	121.8 ± 2.9	126.0 ± 3.2
Malonate	5.26 ± 0.22	3.12 ± 0.17	8.7 ± 1.6	9.8 ± 2.7	129.1 ± 4.7	94.3 ± 8.6
Succinate	5.13 ± 0.13	2.35 ± 0.10	2.2 ± 6.7	33.7 ± 3.3	105.5 ± 21.6	159.9 ± 10.5
Methacrylate	3.23 ± 0.14	1.86 ± 0.22	7.3 ± 7.8	17.9 ± 10.3	87.0 ± 25.0	96.0 ± 33.1
Lactate	3.48 ± 0.15	2.68 ± 0.18	1.7 ± 0.9	-1.5 ± 1.1	71.2 ± 6.4	112.9 ± 7.1

Fazit:

Aus dem Vergleich der ermittelten thermodynamischen Stabilitätskonstanten ($\log K_n^0(T)$) und der thermodynamischen Funktionen ($\Delta_r H_m^0$ und $\Delta_r S_m^0$) für die Bildung der 1:1 – und 1:2-Komplexe lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

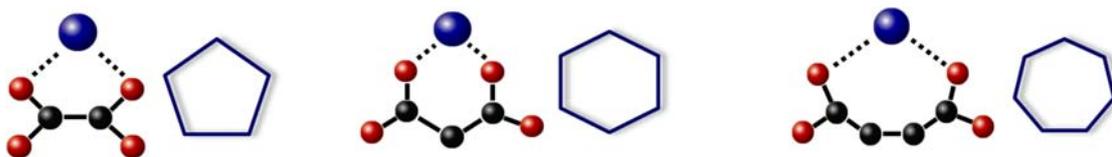
- Bei allen untersuchten Modellliganden handelt es sich um schwache bis mittelstarke Liganden, deren Stabilitätskonstanten $\log K_1^0(25\text{ °C})$ im Bereich von 3.23 bis 6.86 liegen. Die schwächsten Komplexbildungseigenschaften weist dabei das Methacrylat mit $\log K_1^0(25\text{ °C}) = 3.23$ auf. Bei diesem Liganden handelt es sich um ein Monocarboxylat mit einer Doppelbindung am benachbarten C-Atom. Da die Komplexbildung ausschließlich über die Carboxylgruppe erfolgen kann, sollte die Stabilitätskonstante mit denen der Monocarboxylsäuren, die im Rahmen des Vorgängerprojekts zur Wechselwirkung von An(III) mit tonorganischen Liganden untersucht wurden, vergleichbar sein. Der Vergleich mit den Stabilitätskonstanten für Cm(III)-Acetat ($\log K_1^0(25\text{ °C}) = 3.18 \pm 0.34$) und Cm(III)-Propionat ($\log K_1^0(25\text{ °C}) = 3.24 \pm 0.17$) zeigt eine exzellente Übereinstimmung, was zudem bedeutet, dass die Doppelbindung in α -Position keinen Einfluss auf die Komplexbildungseigenschaften dieses Monocarboxylat-Ligandens hat.

- Hydroxycarboxylate, wie das Lactat, weisen dagegen höhere Stabilitätskonstanten, sowohl für den 1:1- als auch den 1:2-Komplex auf. Dies resultiert aus der Beteiligung der α -Hydroxy-Gruppe an der Bindung unter Ausbildung eines Chelatringes. Dies korreliert mit den deutlich weniger positiven Reaktionsenthalpien ($\Delta_r H^0_m$), die für den zweiten Komplexierungsschritt sogar einen negativen Wert annimmt, was auch für andere Chelatliganden beobachtet wurde. In diesem Falle ist die Reaktion weniger stark endotherm, jedoch stellt die Zunahme der Entropie nach wie vor die Triebkraft der Komplexierungsreaktionen dar.
- Die höchsten Stabilitätskonstanten werden für die Dicarboxylate erhalten, wobei sich der folgende Trend ergibt:



Der Vergleich der Stabilitätskonstanten zeigt, dass mit abnehmender Kettenlänge des Kohlenstoffgerüsts von vier (Succinat), über drei (Malonat) auf zwei (Oxalat) eine Zunahme der Konstante für die 1:1-Komplexe von mehr als 1.5 Größenordnungen erfolgt. Im Falle der 1:2-Komplexe ist diese Zunahme sogar noch stärker ausgeprägt.

- Dicarboxylate können entweder über zwei Sauerstoffatome einer Carboxylgruppe (end-on) oder über jeweils ein Sauerstoffatom beider Carboxylgruppen (side-on) an das Cm(III) koordinieren. Die strukturellen Untersuchungen mittels EXAFS sowie die quantenchemischen Berechnungen haben gezeigt, dass für alle drei untersuchten Dicarboxylate (unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette) eine Side-on Koordination vorliegt. Damit sind beide Carboxylgruppen in die Bindung involviert, was in einer Ausbildung von Chelatkomplexen resultiert. Wie nachfolgend gezeigt, variiert dabei die Ringgröße dieser Chelatsysteme. Die Stabilitätskonstanten korrelieren mit der Stabilität der Ringe, wobei der Fünfring (Oxalat) die größte und der Siebenring (Succinat) die geringste Stabilität aufweist.



Side-on Koordination der Dicarboxylate Oxalat (links), Malonat (mittig) und Succinat (rechts) an trivalente Actiniden und die zugehörigen Chelatringe.

- Die Reaktionsenthalpien ($\Delta_r H^0_m$) weisen für alle untersuchten Ligandsysteme nur geringe absolute Werte auf, was eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der betrachteten Komplexierungsreaktionen bedeutet. Dies ist von großer Bedeutung für das Komplexierungsverhalten der Liganden unter Nahfeldbedingungen eines Endlagers, wo je nach Wirtsgestein deutlich erhöhte Temperaturen erwartet werden. Eine signifikante Zunahme der Komplexierungsstärke aufgrund der erhöhten Temperatur unter diesen Bedingungen kann auf Basis der erhaltenen thermodynamischen Funktionen ausgeschlossen werden.

Weitere Details zu der Ermittlung der thermodynamischen Daten, der Bestimmung der binären Ioneninteraktionskoeffizienten ($\epsilon(i,k)$) für die Wechselwirkung der gebildeten Cm(III)-Spezies mit den entsprechenden Gegenionen verschiedener Hintergrundelektrolyten sowie zu den strukturellen Untersuchungen mittels EXAFS und quantenchemischer Rechnungen können folgenden Publikationen entnommen werden:

- *Skerencak-Frech, A., Maiwald, M., Trumm, M., Fröhlich, D. R., Panak, P. J., Inorganic Chemistry 54, 1860-1868 (2015). → Oxalat*
- *Skerencak-Frech, A., Trumm, M., Fröhlich, D., Panak, P. J., Inorg. Chem. 56, 10172-10180 (2017). → Malonat*
- *Fröhlich, D. R., Trumm, M., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., Inorg. Chem. 55, 4504-4511 (2016). → Succinat*
- *Skerencak-Frech, A., Taube, F., Zanonato, P. L., Acker, M., Panak, P. J., Di Bernardo, P., Thermochemica Acta. 679, 178316 (2019). → Lactat*
- *Fröhlich, D. R., Skerencak-Frech, A., Kaplan, U., Koke, C., Rossberg A., Panak, P. J., J. Synchrotron Rad, 22, 1469-1474 (2015). → Lactat*
- *Fröhlich, D. R., Panak, P. J., Applied Geochemistry 92, 104-109 (2018). → Methacrylat*

1.2.2.2 Komplexierung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden mit makromolekularer Zementorganik

Im Hinblick auf die Wechselwirkungen von Actiniden und Lanthaniden mit makromolekularer Zementorganik spielen insbesondere Polycarboxylat-Ether-basierte Superplasticizer (PCE-SP) eine wesentliche Rolle. Es handelt sich dabei um Kammpolymere, die eine Vielzahl von Carboxylatgruppen aufweisen und dadurch eine starke Wechselwirkung mit den Actinid- und Lanthanidionen ermöglichen. Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden zum einen die Komplexierungseigenschaften des kommerziell erhältlichen Polycarboxylat-Superplasticizer Glenium® 51 und zum anderen von Prof. Johann Plank (TU München, Lehrstuhl Bauchemie) synthetisierte Superplastifizierer (52IPEG4,5-PCE) untersucht. Dabei wurden mittels TRLFS und EXAFS-Spektroskopie grundlegende strukturelle Parameter sowie Komplexierungskonstanten und thermodynamische Daten ($\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$) der jeweiligen Komplexierungsreaktionen bestimmt und dadurch wesentliche neue Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse in den gebildeten Komplexen erhalten.

Darüber hinaus wurde auch das Komplexierungsverhalten dreiwertiger Lanthaniden und Actiniden mit einfachen makromolekularen Polycarboxalat-Liganden eingehend untersucht. Dafür wurden Polyacrylate mit unterschiedlicher Kettenlänge ($M_w = 2100$ und 5100 g/mol) als Referenzsubstanzen verwendet, die im Gegensatz zu den Polycarboxylat-Ether-basierten Superplasticizern (PCE-SP) keine Poly(ethylenglykol)-Ketten aufweisen. Dadurch sollte geklärt werden, welchen Einfluss diese Poly(ethylenglykol)-Seitenketten auf die Stabilität der gebildeten Komplexe und somit auf das Komplexierungsverhalten der zementorganischen Makromoleküle haben.

Komplexierung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden mit Glenium® 51

Bei Glenium® 51 handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Produkt, das von der BASF vertrieben wird. Dabei gibt es für diesen Polycarboxylat-Ether-basierten Superplasticizer keine Angaben zur Zusammensetzung und Kettenlängen der darin enthaltenen Polymere, was die Charakterisierung und Quantifizierung möglicher Komplexspezies mit Actiniden und Lanthaniden erschweren könnte. Auch ist nicht bekannt, ob weitere Additive zugesetzt wurden. Wie in Abb. 9 gezeigt, handelt es sich bei Glenium® 51 um eine braune Flüssigkeit mit einer Dichte von 1.10 ± 0.02 g cm⁻³, einem pH-Wert von 6.5 und einem Chloridgehalt < 0.1%. Die Protonenaustauschkapazität wurde im Arbeitskreis von Prof. Johann Plank (TU-München) bestimmt und beträgt 2366 meq g⁻¹ in 0.1 M NaOH.

Speziation und Thermodynamik

Für dieses Ligandsystem wurden Speziationsuntersuchungen mit Cm(III) und Eu(III) als Funktion der Ligandkonzentration und der Temperatur im Temperaturbereich von 20-90 °C durchgeführt. Dabei wurden unter Anwendung des sog. „Ladungsneutralitätsmodells“ temperaturabhängige

Stabilitätskonstanten sowie thermodynamische Daten ($\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r G_m$) bestimmt. Diese Ergebnisse wurden dann mit den entsprechenden thermodynamischen Daten für Fulvatkomplexe verglichen, die im Rahmen des Vorgängerprojekts (Wechselwirkung von Actiniden mit (ton)organischen Liganden) erstmals als Funktion der Temperatur ermittelt wurden. Dieser Vergleich ist von besonderem Interesse, da es sich bei den Fulvinsäuren ebenfalls um makromolekulare Polycarboxylat-Liganden handelt. Darüber hinaus erfolgten strukturelle Untersuchungen an den Komplexen von Gd(III) und Tb(III) mit Glenium® 51 mittels EXAFS um grundlegende Informationen über Stöchiometrie und Koordinationsverhältnisse in diesen Komplexen zu erhalten.

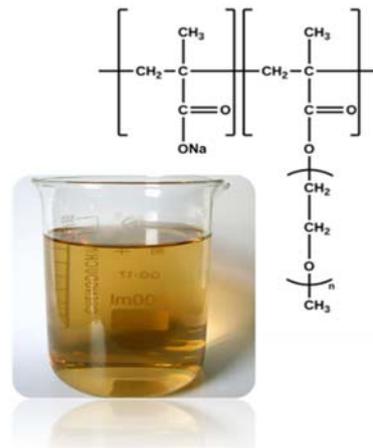


Abb. 9: Darreichungsform und Strukturformel des kommerziellen Superplasticizers Glenium® 51.

Abbildung 10 zeigt die flächennormierten Fluoreszenzspektren von Cm(III) ($[\text{Cm(III)}]_{\text{total}} = 5 \times 10^{-9} \text{ m}$) und Eu(III) ($[\text{Eu(III)}]_{\text{total}} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$) als Funktion der Glenium® 51-Konzentration in 0.1 m NaCl Lösung bei Raumtemperatur.

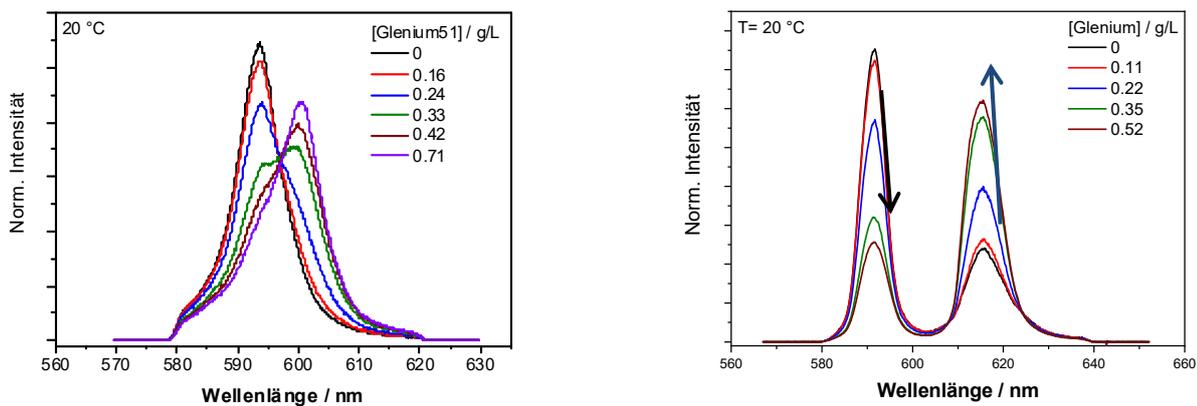


Abb. 10: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) ($[\text{Cm(III)}]_{\text{total}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$) (links) und Eu(III) ($[\text{Eu(III)}]_{\text{total}} = 10^{-6} \text{ m}$) (rechts) als Funktion der Glenium® 51-Konzentration bei $T = 20 \text{ °C}$ ($I_m = 0.1 \text{ m (NaCl)}$; $[\text{H}^+] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}$).

Es ist zu erkennen, dass sich die Fluoreszenzspektren sukzessive mit steigender Ligandkonzentration ändern. Im Falle des Cm(III) erfolgt mit steigender Glenium® 51-Konzentration eine Verschiebung der Emissionsbande hin zu höheren Wellenlängen. Im Falle des Eu(III) ergibt sich ein relativer Anstieg der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Bande (615 nm) sowie eine relative Abnahme der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ Bande (592 nm). Die Erhöhung der Temperatur hat dabei keine sichtbare Veränderung der Aufspaltung der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Bande zur Folge. Für alle untersuchten Systeme wurden nur zwei Spezies identifiziert, das Cm(III)- bzw. Eu(III)-Aquoion und eine Cm(III)- bzw. Eu(III)-Glenium® 51-Komplexspezies. In Abbildung 11 ist die Cm(III)- und Eu(III)-Speziation als Funktion der Glenium® 51-Konzentration in 0.1 m NaCl Lösung bei Raumtemperatur dargestellt.

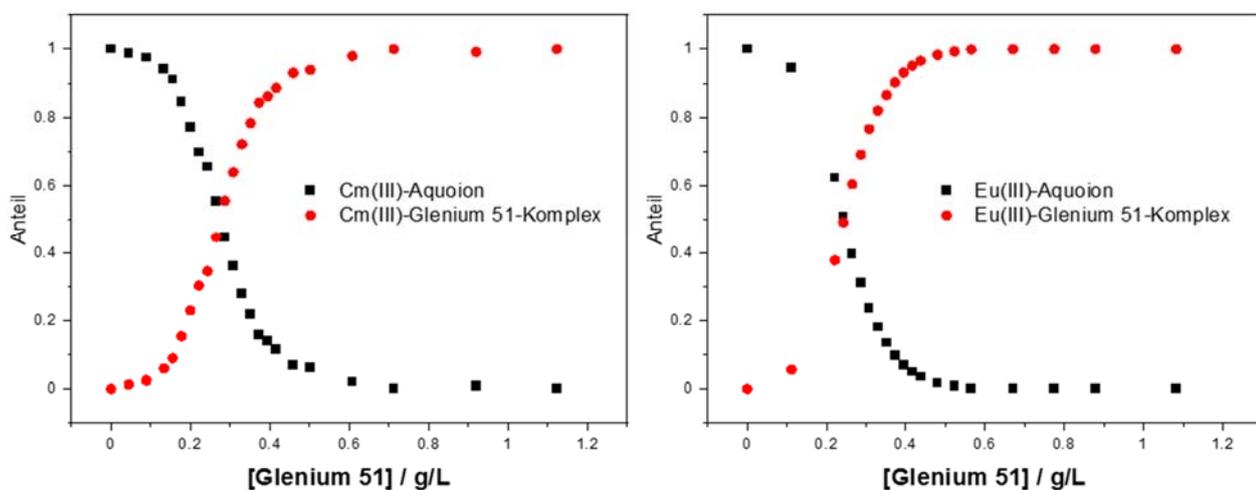


Abb11: Cm(III)- und Eu(III)-Speziation als Funktion der Ligandkonzentration (Glenium® 51) in 0.1 m NaCl Lösung bei Raumtemperatur.

Die Daten zeigen eine nahezu vollständige Komplexierung bei $[Glenium® 51] = 0.5 \text{ g/L}$. Zur Verifizierung des zugrunde gelegten Komplexierungsmodells werden Steigungsanalysen durchgeführt. Dabei werden die Konzentrationsverhältnisse der komplexierten und nicht komplexierten Cm(III)- bzw. Eu(III)-Spezies in doppeltlogarithmischer Form als Funktion der Ligandkonzentration aufgetragen, und für die unterschiedlichen Temperaturen die Steigungen der Geraden bestimmt. Daraus lassen sich wesentliche Informationen über die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe erhalten. In Abb. 12 sind die Ergebnisse der Steigungsanalysen für die Komplexierung von Eu(III) mit Glenium® 51 gezeigt. Die Auswertung der Daten für $\log([EuGle]_{eq}/[Eu(III)]_{eq})$ vs. $\log([Gle]_{eq})$ ergibt für alle untersuchten Temperaturen einen linearen Zusammenhang mit einer Steigung von 1. Dies bedeutet, dass die Koordination des Eu(III) durch ein sog. „Ladungsäquivalent“ des Liganden unter Bildung eines 1:1-Eu(III)-Glenium® 51-Komplexes erfolgt. Dabei sollte erwähnt werden, dass die funktionellen Gruppen zur Koordination des Eu(III) nicht notwendigerweise nur einem einzigen Makromolekül angehören müssen. Ein Vergleich der Daten bei den unterschiedlichen Temperaturen zeigt zudem, dass der Einfluss der Temperatur auf die Speziation nur sehr gering ist.

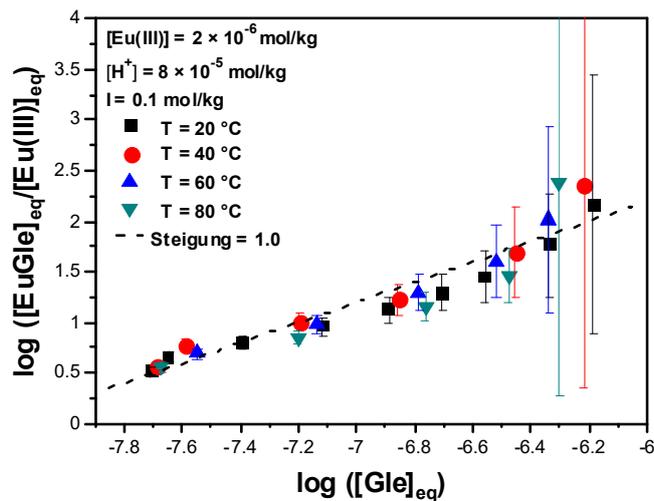


Abb. 12: Steigungsanalysen für die Bildung des Eu(III)-Glenium® 51-Komplexes in 0.1 mol kg⁻¹ NaCl-Lösung ($[H^+]_{total} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$) bei 30, 40, 60 und 80 °C.

Auf der Grundlage der experimentell bestimmten Speziation für Eu(III) wurden erstmals mit Hilfe des Ladungsneutralisationsmodells (J. I. Kim, K. R. Czerwinski: *Complexation of metal ions with humic acid: Metal ion charge neutralization model. Radiochimica Acta, 1996, 73, 5-10.*) die konditionalen Stabilitätskonstanten in 0.1 mol/kg NaCl Lösung als Funktion der Temperatur ($\log \beta'(T)$) für den Temperaturbereich von 20 - 80 °C abgeleitet. Diese sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Konditionale Stabilitätskonstanten ($\log \beta'(T)$) für die Bildung des Eu(III)-Glenium® 51-Komplexes in 0.1 mol/kg NaCl Lösung als Funktion der Temperatur ($T = 20 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

T	$\log \beta'(T)$
20	7.52 ± 0.33
30	7.56 ± 0.43
40	7.50 ± 0.36
50	7.63 ± 0.64
60	7.42 ± 0.29
70	7.50 ± 0.40
80	7.68 ± 0.50
90	7.86 ± 0.65
$\Delta_r H_m / \text{kJ/mol}$	2.7 ± 13.3
$\Delta_r S_m / \text{J}/(\text{K} \times \text{mol})$	152 ± 42

Log $\beta'(T)$ zeigt einen geringfügigen Anstieg von 7.5 auf 7.9 (β in kg/mol·eq) mit steigender Temperatur (20 - 90 °C), was in sehr guter Übereinstimmung mit dem sehr geringen Einfluss der Temperatur auf die Speziation (siehe Abb. 12) steht.

Durch Auftragung der temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten als Funktion der reziproken Temperatur entsprechend der Van't Hoff Gleichung (siehe Abb. 13) lassen sich aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden die thermodynamischen Konstanten $\Delta_r H'_m$ und $\Delta_r S'_m$ bestimmen (siehe Tabelle 2). Wie in Abb. 13 gezeigt ist die Komplexierungsreaktion schwach endotherm und im Wesentlichen entropiegetrieben ($\Delta_r H'_m$ und $\Delta_r S'_m > 0$). Eine Untersuchung des Komplexierungsverhaltens von Glenium® 51 mit Eu(III) bei neutralen pH-Werten lieferte ähnliche Ergebnisse für die entsprechenden temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten wie unter schwach sauren Bedingungen. Dabei war jedoch die Ladungskapazität des Polycarboxylats deutlich erhöht und bei 90 °C sogar quantitativ, was die Ermittlung der freien Ligandkonzentration erschwerte.

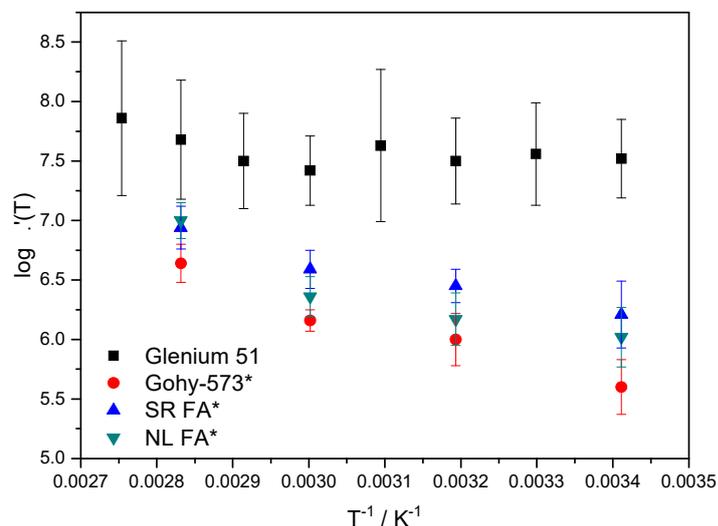


Abb. 13: Temperaturabhängige Stabilitätskonstanten ($\log \beta'(T)$) für die Bildung des Eu(III)-Glenium® 51-Komplexes in 0.1 mol/kg NaCl Lösung als Funktion der reziproken Temperatur im Vergleich zu den entsprechenden Konstanten für Eu(III)-Fulvatkomplexe .

In Abb. 13 sind zudem entsprechende temperaturabhängige Konstanten für die Bildung verschiedener Eu(III)-Fulvatkomplexe gezeigt. Ein Vergleich mit diesen Daten ist von besonderem Interesse, da es sich bei den Fulvinsäuren ebenfalls um makromolekulare Polycarboxylatliganden handelt, die entsprechend des Ladungsneutralitätsmodells vergleichbare 1:1 Komplexe bilden. Der Vergleich zeigt jedoch, dass die Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Eu(III) mit Glenium®51 um 1 - 2 Größenordnungen höher sind als die der Fulvatkomplexierung. Dafür ist die Temperaturabhängigkeit der Komplexierungsreaktion mit Glenium®51 deutlich geringer, was im Hinblick auf das Komplexierungsverhalten unter Nahfeldbedingungen eines Endlagers, wo je nach Wirtsgestein deutlich erhöhte Temperaturen erwartet werden, von großer Bedeutung ist.

Strukturelle Untersuchungen

Im Rahmen einer einwöchigen Synchrotronstrahlzeit an der KMC-2 Beamline (BESSY II, Berlin) wurde die Wechselwirkung von Gd(III) und Tb(III) mit dem Polycarboxylat-Superplasticizer Glenium® 51 untersucht, um grundlegende Informationen über Stöchiometrie und Koordinationsverhältnisse in den gebildeten Komplexen zu erhalten (siehe Abb. 14).

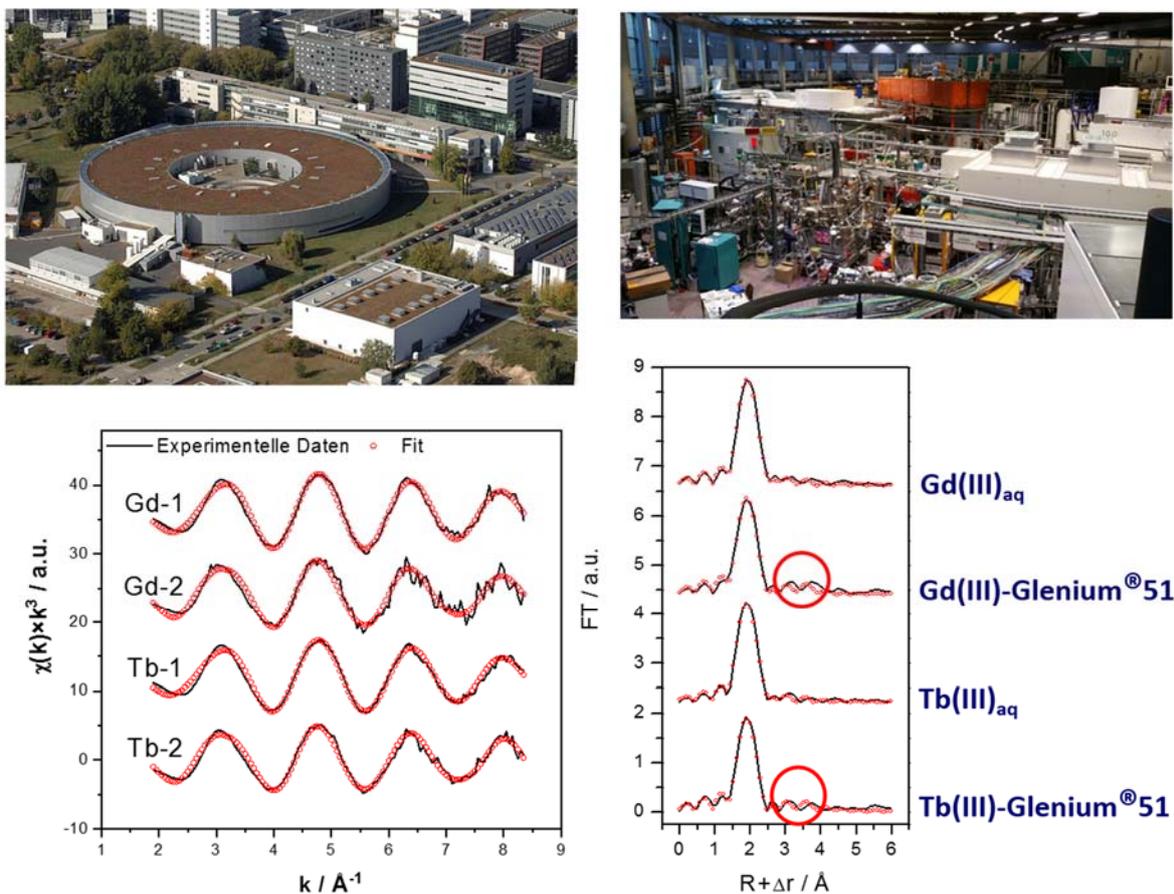


Abb 14: EXAFS-Untersuchung der Gd(III)- und Tb(III)- Glenium® 51-Komplexe an der KMC-2 Beamline (BESSY II, Berlin).

In Abb. 14 sind die EXAFS-Spektren sowie die jeweiligen Fouriertransformationen der Gd(III)- und Tb(III)-Glenium® 51-Komplexe gezeigt. Zusätzlich wurden als Referenzproben die Aquoionen des Gadoliniums und des Terbiiums untersucht. Die Fit-Parameter der k^3 -gewichteten EXAFS-Spektren sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die EXAFS Messungen zeigen im Falle der Komplexbildung von Gd(III) und Tb(III) mit dem Polycarboxylat-Superplasticizer Glenium® 51 einen deutlichen Einfluss des Polycarboxylats auf die Koordinationssphäre der dreiwertigen Lanthaniden. Während in Abwesenheit

des Glenium® 51 lediglich 10 Sauerstoffnachbarn in einem Abstand von 2.40 - 2.41 Å beobachtet wurden, konnten in Anwesenheit des Liganden zudem 3 Kohlenstoffnachbarn bei 2.72 - 2.73 Å nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass das dreiwertige Metallion in beiden Fällen von drei Carboxylgruppen koordiniert wird, die mehrheitlich bidentat koordinieren. Eine monodentate Koordination würde in signifikant längeren Kohlenstoffabständen resultieren. Diese Ergebnisse decken sich hervorragend mit den thermodynamischen Untersuchungen zur Komplexierung von Eu(III) mit Glenium® 51 und der Annahme des Ladungsneutralisationsmodells, dass die drei positiven Ladungen des Metallions durch eine entsprechende Anzahl an negativ geladenen funktionellen Gruppen des Liganden kompensiert werden.

Tabelle 3: Fit-Parameter der k^3 -gewichteten EXAFS-Spektren (L_{III} -Kante) der Gd(III)- und Tb(III)-Aquoionen und der Gd(III)- und Tb(III)-Glenium® 51-Komplexe

Probe		Gd-1	Gd-2	Tb-1	Tb-2
pH		1.4	5.8	0.6	5.7
O	N	10.4 (4)	10.2 (1,4)	10.2 (3)	9.7 (8)
	R / Å	2.40 (1)	2.41 (1)	2.39 (1)	2.41 (1)
	σ^2 / Å ²	0.0089 (5)	0.0089 (26)	0.0095 (5)	0.0084 (16)
C_{coord}	N	-	2.6 (9)		2.8 (4)
	R / Å	-	2.72 (6)		2.73 (3)
C_{dist}	R / Å	-	4.37 (5)		4.30 (3)
ΔE_o / eV		2.9 (2)	4.3 (5)	1.8 (2)	4.4 (3)
k-Bereich / Å ⁻¹		1.90-8.35			

Die hier beschriebenen Untersuchungen stellen die ersten thermodynamischen und strukturellen Studien zur Wechselwirkung von dreiwertigen Metallionen mit einem Polycarboxylat-basierten Superplasticizer dar. Da Lanthaniden allgemein als Surrogate für trivalente Actiniden verwendet werden, können diese Ergebnisse auch auf das geochemische Verhalten von Pu(III) und Am(III) übertragen werden. Des Weiteren zeigt das sehr schwach endotherme Komplexierungsverhalten, dass keine starke Zunahme des Einflusses dieser Art von Zementzusätzen auf die aquatische Speziation von trivalenten Actiniden bei erhöhten Temperaturen im Nahfeld eines Endlagers zu erwarten ist.

Weitere Details hinsichtlich der Bestimmung von thermodynamischen Daten zur Komplexierung von Eu(III) mit Glenium® 51, der Anwendung des Ladungsneutralisationsmodells sowie der strukturellen Charakterisierung der Ln(III)-Glenium®51-Komplexe können der folgenden Publikation entnommen werden:

- Fröhlich, D. R., Maiwald, M. M., Taube F., Plank, J., Panak, P. J., Dalton Trans. 46, 4093-4100 (2017)
→ **Glenium® 51.**

Komplexierung von trivalenten Lanthaniden mit synthetisch hergestellten Polycarboxylat-Ether-basierten Superplasticizern

In Ergänzung zu den Untersuchungen mit dem kommerziell erhältlichen Produkt Glenium® 51 wurden Studien zur Wechselwirkung von verschiedenen Lanthaniden mit einem gut charakterisierten, im Arbeitskreis von Prof. Johann Plank (TU München) synthetisch hergestellten Fließmittel (52IPEG4,5-PCE) durchgeführt. Die für Eu(III) mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) in Kombination mit dem Ladungsneutralisationsmodell gewonnenen thermodynamischen Daten im Temperaturbereich von 20 - 80 °C wurden durch EXAFS-Messungen zur Auflösung der molekularen Struktur der gebildeten Komplexe ergänzt. Die Struktur des verwendeten Superplasticizers ist in Abb. 15 gezeigt.

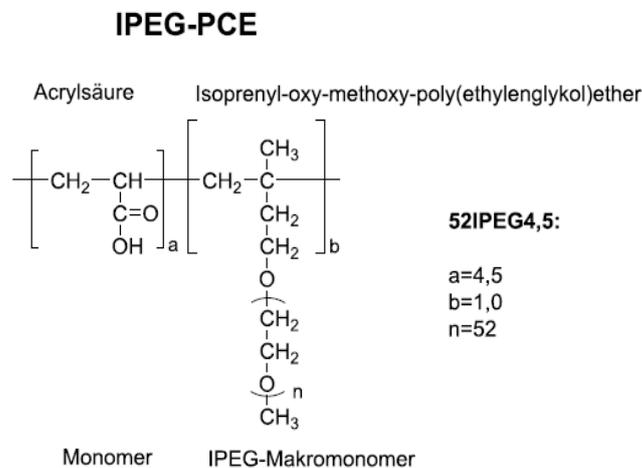


Abb. 15: Struktur des synthetisch hergestellten Superplasticizers 52IPEG4,5-PCE

Das anionische Fließmittel auf Isoprenoetherbasis 52IPEG4,5 wurde durch wässrige radikalische Kopolymerisation mit dem Initiatorsystem Ammoniumpersulfat (APS) und dem Kettenübertragungsmittel Natriummethylsulfonat (SMAS) hergestellt. Die molekularen Eigenschaften von 52IPEG4,5 wurden mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) analysiert. Das Spektrum ist in Abb. 16 dargestellt. Für das synthetisierte IPEG-PCE-Polymer (Peak 2) wurde ein Molekulargewicht von ~69.000 g/mol abgeleitet, was im erwarteten Bereich lag.

Zusätzlich zu der Polymerfraktion wurde eine sehr geringe Menge an Polyacrylsäure (< 0,1%) beobachtet (Peak 1). Der Polydispersitätsindex (PDI) von ~2.5 sowie der Makromonomer-Umsatz von ~88 % repräsentieren ein Polymer mit gleichmäßiger Kettenlänge und einem geringen Anteil an nicht umgesetztem Makromonomer (Peak 3).

Der Feststoffgehalt der PCE-Lösung wurde mit einer Infrarot-Waage (Sartorius, Deutschland) ermittelt. Zur Bestimmung der Ionenladung des synthetisierten Polymers wurde eine pH-Titration durchgeführt. Dabei wurden 10 mL der Probenlösung gegen eine 0.001 N Lösung von PolyDadmac® (Polydiallyldimethylammoniumchlorid) titriert, bis der isoelektrische Punkt erreicht war.

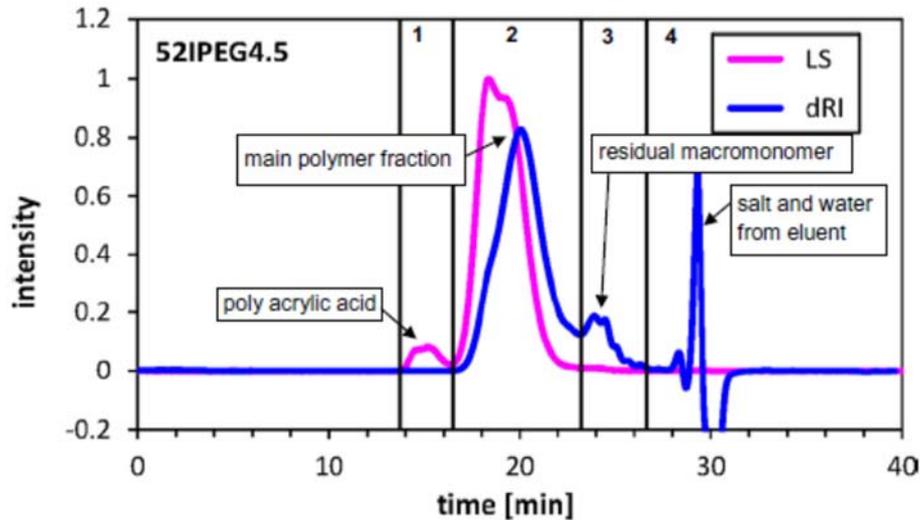


Abb. 16: SEC Spektrum von 52IPEG4.5 und Zuordnung der Polymerfraktionen

Speziation und Thermodynamik

Temperaturabhängige TRLFS Untersuchungen zur Komplexierung von Eu(III) mit diesem synthetischen Acrylsäure-verknüpften Polycarboxylatsuperplasticizer wurden im Temperaturbereich von 20 bis 80 °C bei einer Ionenstärke von 0.1 mol/kg NaCl ($[H^+]_{total} = 1 \times 10^{-4}$ mol/kg) durchgeführt. Die Fluoreszenzspektren von Eu(III) bei 20 °C sind als Funktion der IPEG-PCE-Konzentration in Abb. 17 dargestellt. Mit zunehmender Ligandkonzentration nimmt die relative Intensität der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Emissionsbande kontinuierlich zu, während die relative Intensität der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Bande abnimmt, was auf einer kontinuierlichen Verschiebung der wässrigen Eu(III)-Speziation in Richtung komplexierter Spezies basiert. Bei höheren Temperaturen ist dieser Effekt bei einer gegebenen Ligandkonzentration sogar noch stärker ausgeprägt.

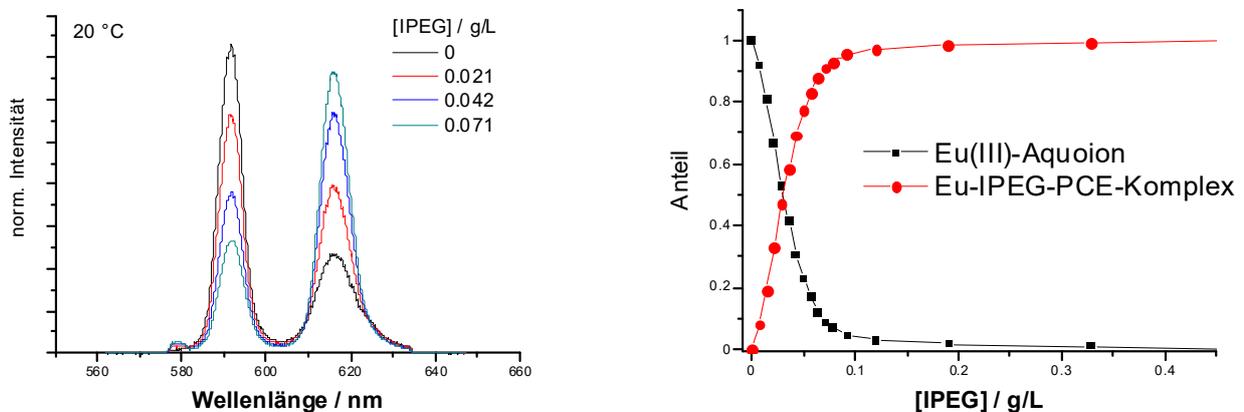


Abb. 17: Fluoreszenzspektren und Speziation von Eu(III) als Funktion der IPEG-PCE-Konzentration bei 20 °C ($I = 0.1$ mol/kg NaCl; $[H^+]_{total} = 1 \times 10^{-4}$ mol/kg, $[Eu] = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/kg).

Wie auch im Falle des kommerziellen Glenium® 51 wurde nur eine Komplexspezies beobachtet. Die Daten zeigen ein nahezu vollständige Komplexierung bei $[IPEG-PCE] = 0.1 \text{ g/L}$. Die Verifizierung des zugrunde gelegten Komplexierungsmodells erfolgte auf Basis von Steigungsanalysen. Dabei werden die Konzentrationsverhältnisse der komplexierten und nicht komplexierten Eu(III)-Spezies bei den untersuchten Temperaturen in doppeltlogarithmischer Form als Funktion der Ligandkonzentration aufgetragen. Aus den daraus ermittelten Geradensteigungen können wesentliche Informationen über die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe erhalten werden. In Abb. 18 sind die Ergebnisse der Steigungsanalysen für die Komplexierung von Eu(III) mit IPEG-PCE im Temperaturbereich von 20 – 80 °C gezeigt. Die Auswertung der Daten für $\log([EuGle]_{eq}/[Eu(III)]_{eq})$ vs. $\log([Gle]_{eq})$ ergibt für alle untersuchten Temperaturen einen linearen Zusammenhang mit einer Steigung von 1. Dies bedeutet, dass auch im Falle des synthetischen Superplastizizers IPEG-PCE eine Koordination des Eu(III) durch ein sog. „Ladungsequivalent“ des Liganden unter Bildung eines 1:1 Eu(III)-IPEG-PCE-Komplexes erfolgt. Auch hier müssen die funktionellen Gruppen zur Koordination des Eu(III) nicht notwendigerweise nur einem einzigen Makromolekül angehören. Ein Vergleich der Daten bei den unterschiedlichen Temperaturen zeigt zudem, dass kein wesentlicher Einfluss der Temperatur auf die Speziation zu verzeichnen ist.

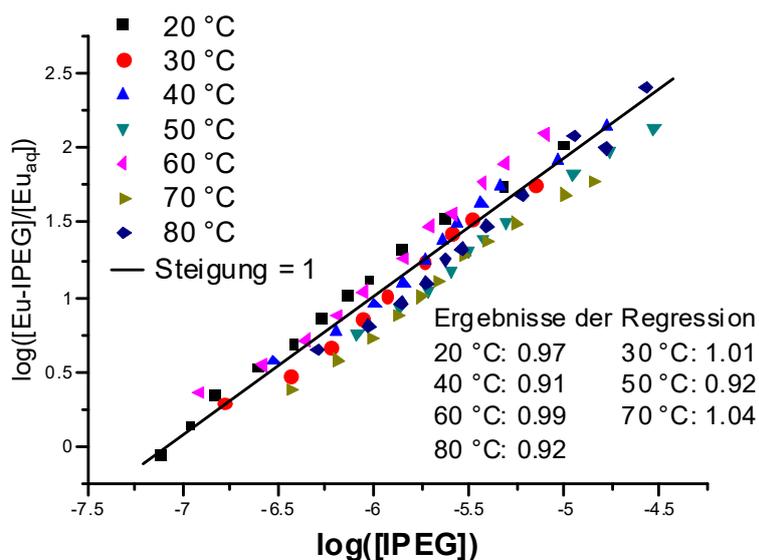


Abb. 18: Steigungsanalysen für die Bildung des Eu(III)–IPEG-PCE-Komplexes in 0.1 mol/kg NaCl-Lösung ($[H^+]_{total} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$) im Temperaturbereich von 20 - 80 °C.

Durch Anwendung des Ladungsneutralisationsmodells (J. I. Kim, K. R. Czerwinski: Complexation of metal ions with humic acid: Metal ion charge neutralization model. *Radiochimica Acta*, 1996, **73**, 5-10.) konnten auch für die Bildung des Eu(III)–IPEG-PCE-Komplexes die konditionalen Stabilitätskonstanten in 0.1 mol/kg NaCl Lösung als Funktion der Temperatur ($\log \beta'(T)$) bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 4 aufgelistet. Tendenziell nimmt $\log \beta'(T)$ mit steigender Temperatur ab, jedoch ist die Änderung der konditionalen Stabilitätskonstante $\log \beta'(T)$ nur gering und variiert zwischen 5.9 und 6.5. Die Reaktionsenthalpie ($\Delta H'_r$) und Reaktionsentropie ($\Delta S'_r$) wurden unter Verwendung der Van't Hoff-

Gleichung abgeleitet. Die durch lineare Regression bestimmten Werte für $\Delta H'_r$ und $\Delta S'_r$ betragen -17.6 ± 4.9 kJ / mol bzw. 63.9 ± 15.7 J / (K·mol). Damit ist die Komplexierungsreaktion leicht exotherm, was im Gegensatz zu den Ergebnissen für die Komplexierung von Eu(III) mit Glenium® 51 steht. Im letzteren Fall war die Komplexierungsreaktion leicht endotherm, und die entsprechenden Stabilitätskonstanten waren mit $\log \beta'(T)$ im Bereich zwischen 7.5 und 7.7 für $T = 20 - 80$ °C etwas größer. Die in dieser Studie für IPEG-PCE bei niedrigen Temperaturen ermittelten Stabilitätskonstanten liegen eher im Bereich der Werte für verschiedene Fulvinsäuren ($\log \beta'(20 \text{ °C}) = 5.6 - 6.2$), die natürlich vorkommende polycarboxylische Makromoleküle darstellen. Allerdings zeigen die Fulvinsäuren ein wesentlich stärker endothermes Verhalten bei der Komplexierungsreaktion mit Eu(III). Dabei führt eine Erhöhung der Temperatur bis 80 °C zu einem Anstieg von $\log \beta'(T)$ um eine Größenordnung. Im Hinblick auf die sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Komplexierungsreaktionen im Falle der untersuchten Superplasticizer und die dadurch relativ großen individuellen Fehler in den Stabilitätskonstanten sollte der endotherme/exotherme Charakter der Komplexierungsreaktionen nicht überinterpretiert werden.

Tabelle 4: Konditionale Stabilitätskonstanten ($\log \beta'(T)$) für die Bildung des Eu(III)–IPEG-PCE-Komplexes in 0.1 mol/kg NaCl Lösung als Funktion der Temperatur ($T = 20 - 80$ °C).

T (°C)	$\log \beta'(T)$ *
20	6.54 ± 0.10
30	6.21 ± 0.14
40	6.25 ± 0.26
50	5.86 ± 0.36
60	6.22 ± 0.14
70	6.00 ± 0.14
80	5.90 ± 0.18

* β in kg/mol eq

Strukturelle Untersuchungen

Ergänzend zur Bestimmung der thermodynamischen Daten für die Komplexbildungsreaktion von Eu(III) mit 52IPEG4,5 wurde die EXAFS-Spektroskopie verwendet, um die molekulare Struktur des gebildeten Komplexes zu untersuchen. Dabei wurden für die Lanthaniden Eu(III), Gd(III), und Tb(III) jeweils zwei Proben (Aquoion und Komplexspezies) hergestellt. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Im Falle der Aquoionen sind alle drei Lanthanidionen von einer Sauerstoffschale aus 9 - 11 Atomen umgeben. Im Allgemeinen betragen die absoluten Fehler der durch EXAFS bestimmten Koordinationszahlen ca. 20 %. Daher stehen diese Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für die Aquoionen der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden. Der interatomare Abstand zwischen dem Metallion und den Sauerstoffnachbarn verringert sich mit zunehmender Ordnungszahl von 2.44 Å für Eu (III) auf 2.41 Å für Gd(III) und 2.39 Å für Tb(III), was im Einklang mit der Änderung des Ionenradius aufgrund der Lanthanidenkontraktion steht.

In Anwesenheit des Polycarboxylats sind die Koordinationszahlen und die interatomaren Abstände in Bezug auf den Sauerstoff mit denen der Aquoionen identisch. Dabei führt jedoch die Einbeziehung von zwei Kohlenstoffschalen zu einer sichtbaren Verbesserung der Anpassung, was in einem geringeren reduzierten Fehler resultiert. In allen Fällen sind dabei die Lanthanidionen von drei Kohlenstoffnachbarn im Abstand von 2.73 - 2.68 Å umgeben. Diese Abstände zeigen deutlich, dass die Carboxylfunktionen des Polycarboxylats bidentat an das Metallion gebunden sind. Eine monodentate Bindung würde zu deutlich längeren Abständen führen. Dies lässt sich durch einen Vergleich mit Strukturdaten bekannter Am(III)-Komplexe mit kleinen organischen Liganden (Formiat, Acetat, Lactat), die unterschiedliche Koordinationsmodi aufweisen, verdeutlichen. Während im Falle der Am(III)-Formiat-Komplexe der Am-C-Abstand von 3.4 Å eindeutig auf eine monodentate Koordination hinweist, ist das Acetat bidentat an Am(III) gebunden, wobei der Am-C-Abstand zwischen 2.78 und 2.84 Å liegt. Im Falle von Lactat wird ein Chelatkomplex über die Carboxylfunktion und die α -Hydroxyfunktion gebildet, was sich sowohl in den experimentell ermittelten Koordinationszahlen als auch in den Abständen widerspiegelt (Am-C: 3.41 - 3.43 Å).

Wie auch bei den Ln-O-Abständen erfolgt mit Abnahme des Ionenradius entlang der Lanthanidenreihe eine leichte Abnahme des interatomaren Ln-C-Abstands. Ein zweiter distaler Kohlenstoffnachbar befindet sich bei 4.50 - 4.57 Å, wobei die Unsicherheit dieser Abstände mit 0.06 und 0.07 Å relativ groß ist. Die Tatsache, dass jedes Metallion von drei Kohlenstoffnachbarn koordiniert wird, steht in hervorragender Übereinstimmung mit der Annahme des Ladungsneutralisationsmodells (siehe oben), d.h. jede Ladung des Metallions wird durch eine Carboxylgruppe mit entgegengesetzter Ladung neutralisiert. Darüber hinaus stimmen die vorliegenden Ergebnisse hervorragend mit denen der Komplexbildung von dreiwertigen Lanthaniden mit dem kommerziellen Zementzusatzmittel Glenium® 51 überein. Obwohl kommerzielle Zusatzmittel auch andere Bestandteile als das Polymer enthalten, waren die Komplexbildungseigenschaften der untersuchten Polycarboxylat-Superplasticizer nahezu identisch. Auch verschiedene Estergruppen innerhalb der Poly(ethylenglykol)-Ketten sowie der Wechsel von Acrylat- zu Methacrylat-Einheiten haben offensichtlich keinen Einfluss auf die Wechselwirkung mit den dreiwertigen Metallionen.

Tabelle 5: Fit-Parameter der k^3 -gewichteten EXAFS-Spektren (L_{III} -Kante) der Eu(III)-, Gd(III)- und Tb(III)-Aquoionen und der Eu(III)-, Gd(III)- und Tb(III) – IPEG-PCE –Komplexe.

Sample		Eu-1	Eu-2	Gd-1	Gd-2	Tb-1	Tb-2
O	N	9.9 (4)	9.8 (1.6)	10.5 (5)	8.9 (3)	8.9 (3)	8.9 (1.4)
	R / Å	2.44 (1)	2.44 (1)	2.40 (1)	2.41 (1)	2.39 (1)	2.39 (1)
	σ^2 / Å ²	0.0079 (8)	0.0070 (30)	0.0102 (10)	0.0066 (24)	0.0074 (8)	0.0071 (27)
C_{coord}^*	N	-	3.3 (1.2)	-	2.9 (1.2)	-	3.0 (1.1)
	R / Å	-	2.73 (7)	-	2.68 (6)	-	2.68 (6)
C_{dist}^{**}	R / Å	-	4.56 (7)	-	4.57 (7)	-	4.50 (7)
ΔE_0 / eV		3.5 (2)	3.1 (6)	2.2 (3)	4.2 (5)	3.3 (3)	2.6 (5)

Weitere Details hinsichtlich der Bestimmung von thermodynamischen Daten zur Komplexierung von Eu(III) mit IPEG-PCE, der Anwendung des Ladungsneutralisationsmodells sowie der strukturellen Charakterisierung der Ln(III)-IPEG-PCE-Komplexe können der folgenden Publikation entnommen werden:

Fröhlich, D. R., Koke, C., Maiwald, M. M., Chomyn, C., Plank, J., Panak, P. J., Spectrochim. Acta A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy 207, 270-275 (2018). → IPEG-PCE

Komplexierung von trivalenten Lanthaniden und Actiniden mit Polyacrylat

Um das Komplexierungsverhalten der Polycarboxylat-Superplasticizer besser charakterisieren zu können, wurden TRIFS Untersuchungen zur Wechselwirkung von Cm(III) und Eu(III) mit Polyacrylat als Modellschubstanz für komplexe Polycarboxylate durchgeführt. Diese Referenzsubstanz besteht aus einer einfachen carboxylischen Polymerkette und weist im Gegensatz zu den Polycarboxylat-Ether-basierten Superplasticizern (PCE-SP) keine Poly(ethylenglykol)-Ketten auf (siehe Abb. 19). Dadurch sollte geklärt werden, welchen Einfluss diese Poly(ethylenglykol)-Seitenketten auf die Stabilität und die Thermodynamik der gebildeten Komplexe und somit auf das Komplexierungsverhalten von zementorganischen Makromolekülen haben. Für diese Untersuchungen wurde eine Natrium(polyacrylat)-Stammlösung mit einer Konzentration von 5 g/kg verwendet, die durch Auflösen des Feststoffs (Sigma Aldrich) hergestellt wurde. Das mittlere molare Gewicht betrug ~ 2.100 g/mol und die Protonenaustauschkapazität 0.0106 eq/g.

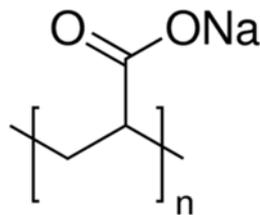


Abb. 19: Strukturformel von Polyacrylat

Ähnlich wie bei der Komplexierung mit Glenium® 51 und IPEG-PCE nimmt im Falle des Eu(III) die relative Intensität der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Emissionsbande mit zunehmender Ligandkonzentration kontinuierlich zu, während die relative Intensität der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Bande aufgrund der kontinuierlichen Verschiebung der wässrigen Eu(III)-Speziation hin zu komplexierten Spezies abnimmt. Für Cm(III) verschiebt sich die Emissionsbande von 593.5 nm auf 600.6 nm. Ähnliche Verschiebungen im Bereich von 599 bis 601 nm wurden in der Literatur für die Komplexierung von Cm(III) mit verschiedenen Huminstoffen berichtet, die natürliche Polycarboxylat-Liganden darstellen. Der isosbestische Punkte, der in den Cm(III)-Spektren auftritt, zeigt deutlich, dass nur zwei Spezies vorhanden sind: das Cm(III)-Aquoion und eine Cm(III)-Polyacrylat-Komplexspezies. Sowohl für das Eu(III)- als auch für das Cm(III)-System sind die Änderungen der spektralen Eigenschaften bei einer gegebenen Ligandkonzentration bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägt. Um zu bestätigen, dass für Cm(III) und Eu(III) jeweils nur eine Komplexspezies gebildet wird, werden Steigungsanalysen durchgeführt. Das Auftragen von $\log([M(III)Lig]_{eq} / [M(III)]_{eq})$ vs. $\log([Lig]_{eq})$ sollte in diesem Falle eine Steigung von 1 ergeben. Je nach Metallion und Temperatur liegen die Steigungen zwischen 0.81 und 1.25, was eine Stöchiometrie von 1:1 bestätigt. Wie auch bei der Koordination mit Glenium® 51 und IPEG-PCE bezieht sich die Stöchiometrie von 1:1 darauf, dass das Metallion durch ein Ladungsäquivalent des Liganden koordiniert wird. Im Fall von dreiwertigen Metallionen erfolgt die Koordination durch drei Carboxylgruppen, die nicht unbedingt zu einer einzigen Polymerkette gehören müssen.

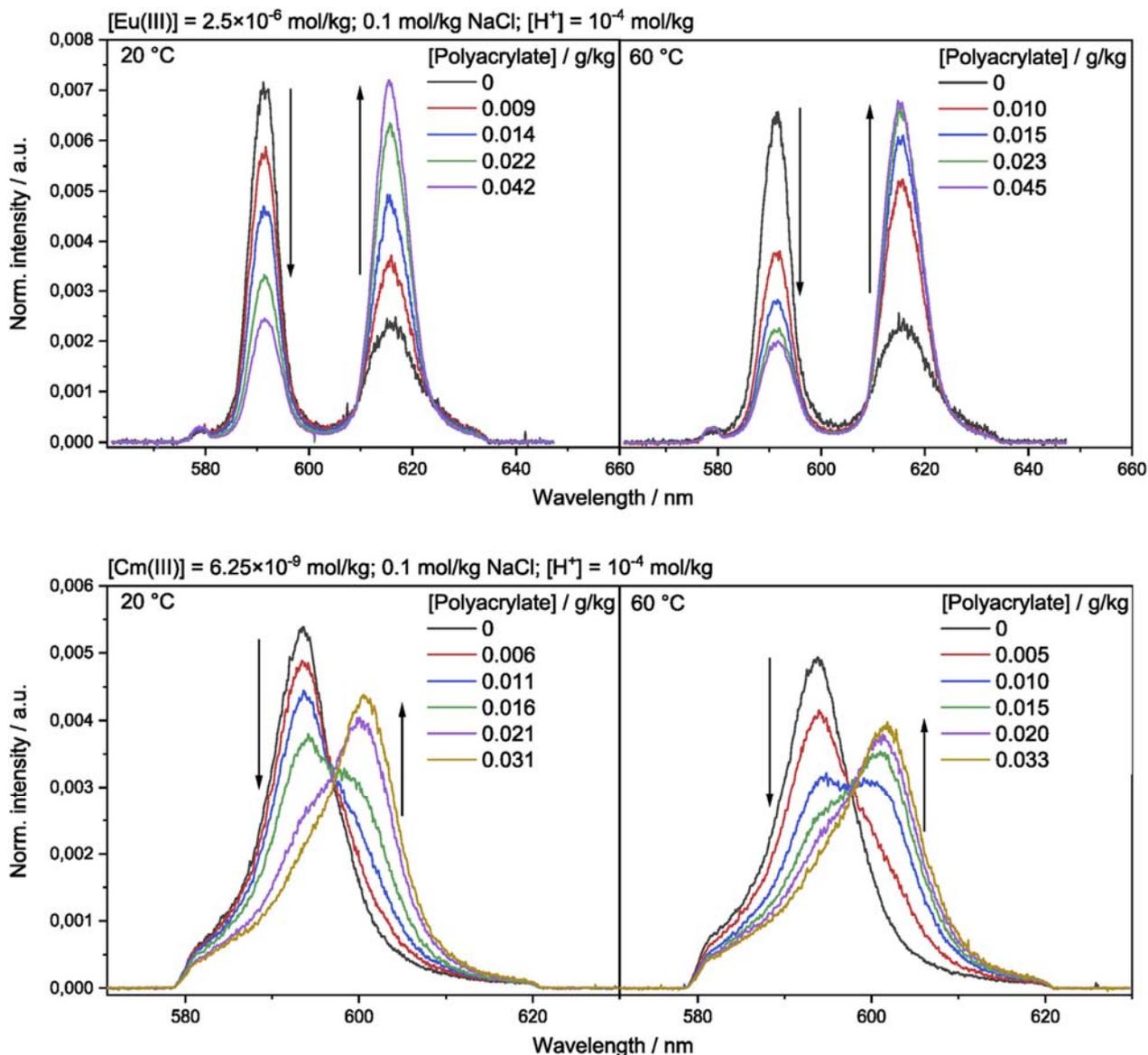


Abb. 20: Emissionsspektren von Eu(III) ($[\text{Eu(III)}] = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/kg}$) (oben) bzw. Cm(III) ($[\text{Cm(III)}] = 6.25 \cdot 10^{-9} \text{ mol/kg}$) (unten) in Abhängigkeit von der Polyacrylatkonzentration in 0.1 mol/kg NaCl-Lösung ($[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ mol/kg}$) bei 20 °C (links) und 60 °C (rechts).

Durch Anwendung des Ladungsneutralisationsmodells (J. I. Kim, K. R. Czerwinski: Complexation of metal ions with humic acid: Metal ion charge neutralization model. *Radiochimica Acta*, 1996, **73**, 5-10.) wurden für die Bildung der Cm(III)- und Eu(III)-Polyacrylat-Komplexe die konditionalen Stabilitätskonstanten in 0.1 mol/kg NaCl Lösung als Funktion der Temperatur ($\log \beta'(T)$) bestimmt. Diese erwiesen sich im Bereich von 20-60 °C für beide Metallionen als unabhängig von der jeweiligen Temperatur und schwankten zwischen 5.8 - 5.9. Der endotherme Effekt auf die Komplexbildungsreaktion, der in den Emissionsspektren beobachtet wurde, resultiert demnach aus der Deprotonierung des koordinierenden Liganden. Dies spiegelt sich auch in der Zunahme der Beladungskapazität mit steigender Temperatur wider. Während die hier aktuell ermittelten

thermodynamischen Konstanten am unteren Ende der bereits publizierten Daten für verschiedene Polycarboxyliat-Liganden (einschließlich Huminstoffe und Zementzusätze) liegen, befinden sie sich jedoch noch innerhalb des Erwartungsbereichs für makromolekulare carboxylische Liganden, die keine Chelatkomplexe bilden. Die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Komplexierungsstudien von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden zeigen, dass die Komplexierungsreaktionen mit Polycarboxylaten eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen. Im Falle von Polyacrylat ist dieser Temperatureffekt noch schwächer ausgeprägt. Dies könnte auf die einfache Struktur ohne Seitenketten und zusätzliche funktionelle Gruppen zurückzuführen sein.

Weitere Details hinsichtlich der Bestimmung von thermodynamischen Daten zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit Polyacrylat, der Anwendung des Ladungsneutralisationsmodells sowie der Vergleich mit Literaturdaten sind in der folgenden Publikation gegeben:

Fröhlich, D. R., Panak, P. J., Appl. Geochem. 92, 166-170 (2018) → Polyacrylat.

Wesentliche Erkenntnisse aus den Komplextierungsuntersuchungen von trivalenten Actiniden und Lanthaniden mit makromolekularen Polycarboxylaten

Neben der Bedeutung kleiner organischer Liganden in Endlagerszenarien sind auch detaillierte Kenntnisse der geochemischen Wechselwirkungsprozesse mit komplexeren Liganden für ein fundiertes Gesamtbild der Radionuklidgeochemie im Kontext der nuklearen Endlagerung und der damit verbundenen Sicherheitsbewertung unabdingbar. Die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Studien liefern umfassende thermodynamische und strukturelle Daten für die Komplextierung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit makromolekularen Zementadditiven.

Aus dem Vergleich der ermittelten thermodynamischen Stabilitätskonstanten ($\log \beta'_n(T)$) und der thermodynamischen Funktionen ($\Delta_r H'_m$ und $\Delta_r S'_m$) für die Bildung der jeweiligen Komplexe mit den verschiedenen makromolekularen Polycarboxylaten lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Im Falle aller untersuchter makromolekularer Polycarboxylate wurde nur eine definierte Komplexspezies gebildet. Dies ist umso erstaunlicher, da insbesondere im Falle des kommerziell erhältlichen Fließmittels Glenium® 51 auch andere Bestandteile neben dem Polymer enthalten sein sollten. Durch Anwendung von Steigungsanalysen wurde eine 1:1 Stöchiometrie dieser Komplexe bestimmt. Dies bedeutet, dass die Koordination der dreiwertigen Metallionen durch ein sog. „Ladungsequivalent“ des Liganden unter Bildung eines 1:1-Komplexes erfolgt. Dabei sollte erwähnt werden, dass die funktionellen Gruppen zur Koordination der Metallionen nicht notwendigerweise nur einem einzigen Makromolekül angehören müssen.
- Bei allen untersuchten makromolekularen Polycarboxylaten handelt es sich um mittelstarke bis starke Liganden, deren Stabilitätskonstanten $\log \beta'$ (25 °C) im Bereich von 5.6 bis 7.9 liegen:

Glenium® 51 : $\log \beta' = 7.5 - 7.9$ (Cm(III), Eu(III))

52IPEG4,5-PCE: $\log \beta' = 5.6 - 7.0$ (Eu(III))

Polyacrylat: $\log \beta' = 5.8 - 5.9$ (Cm(III), Eu(III))

Fulvate: $\log \beta' = 5.6 - 7.0$ (Cm(III), Eu(III))

Die stärksten Komplextierungseigenschaften weist dabei Glenium® 51 auf. Der Vergleich mit Huminstoffen, die natürliche Polycarboxylate darstellen, zeigt, dass die Stabilitätskonstanten für die Komplextierung von Cm(III)/Eu(III) mit Glenium® 51 um 1 - 2 Größenordnungen höher sind als die der Fulvatkomplextierung. Die Komplextierungsstärke der makromolekularen Liganden ist somit deutlich höher als die der untersuchten Modellliganden. Da die Komplextierungseigenschaften von möglichen höhermolekularen Degradationsprodukten (Oligomere), die aus den Zementmischungen unter Endlagerbedingungen freigesetzt werden könnten, zwischen denen der ausgewählten nieder- und hochmolekularen Referenzsysteme

liegen, lassen sich auf der Basis der ermittelten Stabilitätskonstanten zuverlässige Voraussagen über deren Wechselwirkung mit trivalenten Actiniden treffen.

- Während die Fulvinsäuren ein wesentlich stärker endothermes Verhalten bei der Komplexierungsreaktion mit trivalenten Metallionen zeigen, ist die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten für die Komplexierung mit Glenium® 51 und 52IPEG4,5-PCE deutlich schwächer ausgeprägt. Die Reaktionsenthalpien ($\Delta_r H'_m$) weisen für alle untersuchten zementorganischen Makromoleküle nur geringe absolute Werte auf. Im Falle von 52IPEG4,5-PCE ist mit $\Delta H_r = -17.6 \pm 4.9$ kJ/mol die Komplexierungsreaktion leicht exotherm, während bei der Komplexierung von Eu(III) mit Glenium® 51 die Reaktion mit $\Delta H_r = 2.7 \pm 13.3$ kJ/mol leicht endotherm verläuft. Im Gegensatz dazu schwanken die Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Eu(III) und Cm(III) mit Polyacrylat zwischen $\log \beta^1 = 5.8 - 5.9$ und zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Dies ist von großer Bedeutung für das Komplexierungsverhalten der Liganden unter Nahfeldbedingungen eines Endlagers, wo je nach Wirtsgestein deutlich erhöhte Temperaturen auftreten können. Ähnlich wie bei den untersuchten Modellliganden kann auch im Falle der makromolekularen Polycarboxylate eine signifikante Zunahme der Komplexierungsstärke aufgrund der erhöhten Temperatur ausgeschlossen werden.
- Die strukturellen Untersuchungen mittels EXAFS haben gezeigt, dass in allen Fällen die Lanthanidionen von drei Kohlenstoffatomen der makromolekularen Polycarboxylate im Abstand von 2.73 - 2.68 Å umgeben sind. Dieser Abstand zeigt deutlich, dass die Carboxylfunktionen der Polycarboxylat-Liganden bidentat an das Metallion gebunden sind. Eine monodentate Bindung würde zu deutlich längeren Abständen führen. Die Tatsache, dass jedes Metallion von drei Kohlenstoffnachbarn umgeben ist, steht in exzellenter Übereinstimmung mit der Annahme des Ladungsneutralisationsmodells, dass jede Ladung des Metallions durch eine Carboxylgruppe mit entgegengesetzter Ladung neutralisiert wird.
-

Weitere Details hinsichtlich der Bestimmung von thermodynamischen Daten zur Komplexierung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden mit Polycarboxylat-Ether-basierten Superplasticizern und der Referenzsubstanz Polyacrylat, der Anwendung des Ladungsneutralisationsmodells sowie der strukturellen Charakterisierung der Ln(III)-Polymer-Komplexe sind in den folgenden Publikationen gegeben:

- **Fröhlich, D. R., Maiwald, M. M., Taube F., Plank, J., Panak, P. J., Dalton Trans. 46, 4093-4100 (2017). → Glenium® 51**
- **Fröhlich, D. R., Koke, C., Maiwald, M. M., Chomyn, C., Plank, J., Panak, P. J., Spectrochim. Acta A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy 207, 270-275 (2018). → IPEG-PCE**
- **Fröhlich, D. R., Panak, P. J., Appl. Geochem. 92, 166-170 (2018). → Polyacrylat**

1.2.3 Weiterentwicklung von spektroskopischen Methoden (AP3)

Im Rahmen dieses Arbeitspakets erfolgte eine Anpassung und Weiterentwicklung der verwendeten spektroskopischen Methoden. Dabei wurde eine neue Hochtemperaturzelle für die Fluoreszenzspektroskopie entwickelt und gebaut, die Speziationsuntersuchungen im Temperaturbereich bis 200 °C ermöglicht (AP3). Darüber hinaus wurde die bisher für fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen im Temperaturbereich bis 200 °C eingesetzte Hochtemperatur- und Hochdruckmesszelle für absorptionsspektroskopische Messungen mit einem kommerziellen UV-Vis-Spektrometer weiterentwickelt, was eingehende Speziationsuntersuchungen von Np(V) mit zementorganischen Materialien ermöglichte (siehe AP4).

1.2.3.1 Entwicklung einer neuen Hochtemperaturzelle für die Fluoreszenzspektroskopie

Die bisher verwendete Hochtemperaturzelle für die Fluoreszenzspektroskopie wurde aus Ti/Pd gefertigt und weist in der Anwendung zur Spektroskopie aquatischer Systeme einige Nachteile auf:

Ein gravierender Mangel besteht darin, dass die Probenlösung in direktem Kontakt mit dem Ti/Pd-Zellkörper sowie den Quarzfenstern und der Fluorpolymerdichtung steht. Der Körper selbst ist aus einem Stück gefräst, was in einer unpolierten, großen Oberfläche im Kontakt mit der Lösung resultiert. Messungen bei pH-Werten größer 1 sind damit weitgehend ausgeschlossen, da die Oberfläche deprotoniert wird und die zu untersuchenden Metallionen adsorbieren. Dies stellt einen großen Nachteil dar, da eine Vielzahl von Liganden in aquatischen Medien bei diesem pH-Wert protoniert sind und somit das Metallion nicht koordinieren.

Die Fluorpolymerdichtungen sind chemisch beständig und dichten die Zelle auch bei 200 °C ab. Nach 10 Heizzyklen von 20 °C auf 200 °C und den einhergehenden Druckänderungen jedoch verlieren sie ihre Elastizität. Dies hat den Verlust der Dichtigkeit zur Folge. Neben den offensichtlichen Folgen einer Kontamination durch die austretende Actinidlösung, tritt die meist salzhaltige Lösung auch in Kontakt mit den chemisch nicht beständigen Bauteilen der Fensterhalter. Diese korrodieren bereits bei Kontakt mit sehr kleinen Mengen an Salzlösung und setzen die austauschbaren Bauteile im Ti/Pd-Körper fest. Dies hatte zur Folge, dass zum Austausch der Fenster die Fensterhalter inklusive der Fenster mechanisch zerstört werden mussten.

Ein weiterer negativer Aspekt ist, dass das interne Volumen der Zelle inklusive der PEEK-Leitungen mit etwa 2 mL verglichen mit dem in Transmission/Reflexion detektierten Volumen von nur etwa 70 µL extrem groß ist. Für das blasenfreie Befüllen der Zelle ist somit ein Probenvolumen von 2.5 mL notwendig. Im Hinblick auf die benötigten Volumina ist der Verbrauch an Actiniden relativ hoch. Zudem ist das Entladen der Zelle aufgrund der Benetzung der Gefäßwände und des Zurückbleibens von Tropfmengen vor den Quarzfenstern nicht vollständig möglich. Sollte es zusätzlich zur Bildung von

Niederschlägen in der Zelle kommen, wie es bei hohen Nuklid- und Ligandkonzentrationen der Fall sein kann, ist ein Entladen und Reinigen der Zelle sehr aufwendig.

Des Weiteren ist eine verlässliche Dekontamination der Zelle nicht möglich. Da der Innenraum der Zelle für Wischtests nicht zugänglich ist, wurde die Zelle zur Reinigung bisher vollständig zerlegt und der Ti/Pd-Körper in salzsaurer Lösung und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Darüber hinaus ist das Material der Zelle teuer und nur aufwendig zu bearbeiten, sodass Reparaturen an nicht austauschbaren Teilen sehr schwer vorzunehmen sind.

Die genannten Mängel der bestehenden Hochtemperatur-Spektroskopiezelle stellen damit die folgenden Anforderungen an den Entwurf der neuen Zelle:

- (A) Die Menge an Radionuklid je Probe muss verringert werden.
- (B) Die Probe darf nicht in direktem Kontakt mit empfindlichen Teilen der Zelle stehen, um ein Austreten bei Leckage zu vermeiden.
- (C) Die Probe sollte sich in einem chemisch inerten Behälter bekannter Oberfläche befinden.
- (D) Eine vollständige Dekontamination muss möglich sein.
- (E) Bestehende Infrastruktur (Heizungen, Quarzfasern) sollte weiterhin verwendet werden.
- (F) Der Prototyp sollte kostengünstiger sein als das Vorgängermodell.

Der neuen Hochtemperaturzelle liegt das Funktionsprinzip eines Autoklaven mit einem Probenhalter für spektroskopische Untersuchungen zugrunde. Eine Darstellung der neuen Zelle im Querschnitt ist in Abb. 21 gezeigt. Hierzu wird ein Autoklav, wie er typischerweise zur Hydrothermalsynthese eingesetzt wird, mit Durchgängen für optische Fenster ausgestattet. Wie in Abb. 15 gezeigt, wird der Deckel (1) mittels Zylinderschrauben (2) an den Hauptkörper (3) befestigt. In den Deckel ist eine Rohrverschraubung (4) eingeschweißt, die den Anschluss weiterer Bauteile zur Druckregulation ermöglicht. Diese Anordnung aus dem Hauptkörper und dem zugehörigen Deckel wurde aus Edelstahl (W Nr. 1.4571) gefertigt und bildet den Mantelbehälter. Optische Fenster aus Quarz oder Saphir der Größe OD 8 mm x 2 mm wurden in die Innengewinde (5) im mittleren Bereich des Hauptkörpers eingesetzt. Die beiden Strahlgänge, die im Winkel von 90° angeordnet sind, weisen einen Durchmesser von 3.5 mm mit Durchführung im Hauptkörper auf (6). Der Autoklav wird mittels Düsenheizbändern aufgeheizt und die Temperatur mit Thermoelementen überwacht. Die Proben für die Fluoreszenzspektroskopie werden in einer Küvette vorgelegt, die in den im Hauptkörper befindlichen Küvettenhalter (7) eingesetzt wird. Für weitere Anwendungen können andere Probenhalter in eine dafür vorgesehene Aufnahme (8) eingebracht werden.

Da die Fenster und die zugehörigen Dichtungen nicht mit der Probe in Kontakt stehen, ist eine chemische Beständigkeit nicht mehr im gleichen Ausmaß notwendig. Stattdessen kann der Fokus auf thermische Stabilität gesetzt werden. Die Perfluorkautschukdichtungen, die bisher zum Einsatz kamen, können aus diesem Grund durch Teflondichtungen ersetzt werden. Der Behälter kann damit erfolgreich abgedichtet werden, ohne dass es zum Bruch der Fenster kommt. Das geringe Fließverhalten von Teflon bei 200 °C beeinflusst die Dichtigkeit der Zelle nicht. Somit waren die Dichtungen der Fenster selbst nach über 60 Heizzyklen vollständig intakt.

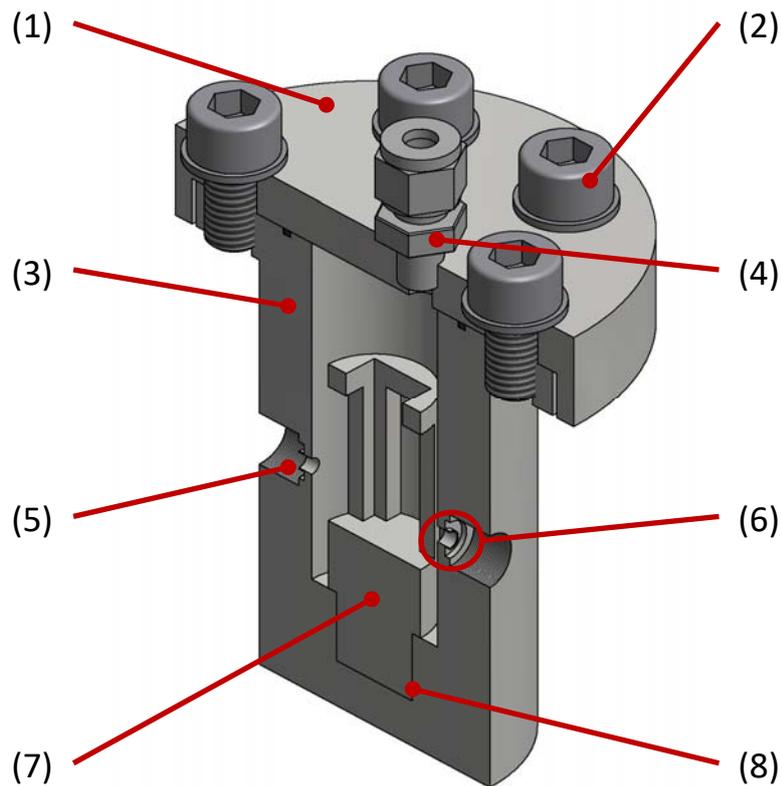


Abb. 21: Vertikaler Schnitt der isometrischen Darstellung der neuen Hochtemperaturzelle. (1) Deckel, (2) Zylinderschraube M10, (3) Rohrverschraubung Swagelock®, (4) Hauptkörper, (5) Innengewinde für Fensterhalter, (6) Durchführung für Strahlengang ID 3.5 mm, (7) Küvettenhalter, (8) Aufnahme für Probenhalter

Die Art der Probe und deren Behältnis kann nach Bedarf gewählt werden, da der Behälter mit einer quadratischen Aufnahme für individuelle Probenhalter versehen ist (Abb. 21(8)). Auf diese Weise können unterschiedliche Probenhalter mit geringem Aufwand aus Edelstahl gefertigt werden und ermöglichen somit die Messung von verschiedenen Proben in Lösung oder Festphase mit optischer Spektroskopie. Während der Autoklav fest im Strahlengang des Spektrometers verbaut ist, kann die Probe leicht gewechselt werden, was die Handhabung vereinfacht. Im Rahmen der in diesem Projekt durchgeführten Speziationsuntersuchungen wurden handelsübliche 10 mm x 10 mm Fluoreszenzküvetten aus Quarzglas als Probengefäße verwendet, die eine gut definierte und chemisch inerte Oberfläche aufweisen. Der Küvettenhalter (Abb. 21(7)) positioniert die Küvette so, dass sich die Mitte des Strahlgangs 10 mm über der Stellfläche des Küvettenhalters befindet. Hierdurch reduziert sich das benötigte Probenvolumen bei Verwendung einer 10 mm x 10 mm Küvette auf etwa 1.0 mL bei einer optischen Weglänge von 10 mm in der Probe. Die Verwendung einer Mikroküvette von 10 mm x 2 mm würde bei gleicher Weglänge das Probenvolumen auf nur 400 µL verringern. Ein weiterer Vorteil der festen Positionierung der Zelle im Laserstrahl ist eine höhere Anregungsintensität, da kein Faserbündel zur Anregung eingesetzt werden muss. Die erhöhte Intensität resultiert in einer höheren Sensitivität der neuen Zelle. Dadurch kann die eingesetzte Menge des zu untersuchenden Actinids deutlich verringert werden.

Als letzter Aspekt ist die einfach auszuführende Dekontamination zu erwähnen. Die Probe befindet sich innerhalb des Autoklaven in einem inneren Behältnis. Sollte es zu einem Austreten von Flüssigkeit aus dem inneren Behältnis kommen (beispielsweise durch spontanes Sieden nach Druckverlust), sind alle Flächen im Innenbereich des Autoklaven für eine Reinigung zugänglich. Der austauschbare Probenhalter sowie die Fensterhalter sind leicht und günstig zu ersetzen, falls deren Dekontamination nicht möglich sein sollte.

Eine Fotografie der neuen Hochtemperaturzelle als Teil des Aufbaus für die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) ist in Abb. 22 gezeigt. Der Laserstrahl wird dabei durch das Fenster (1) eingekoppelt. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgt im Winkel von 90° zum einfallenden Laserstrahl über ein Faserbündel (2), während die Energie des Laserstrahls in Transmission nach Durchgang durch das zweite Fenster mit einem pyroelektrischen Sensor (3) gemessen wird.

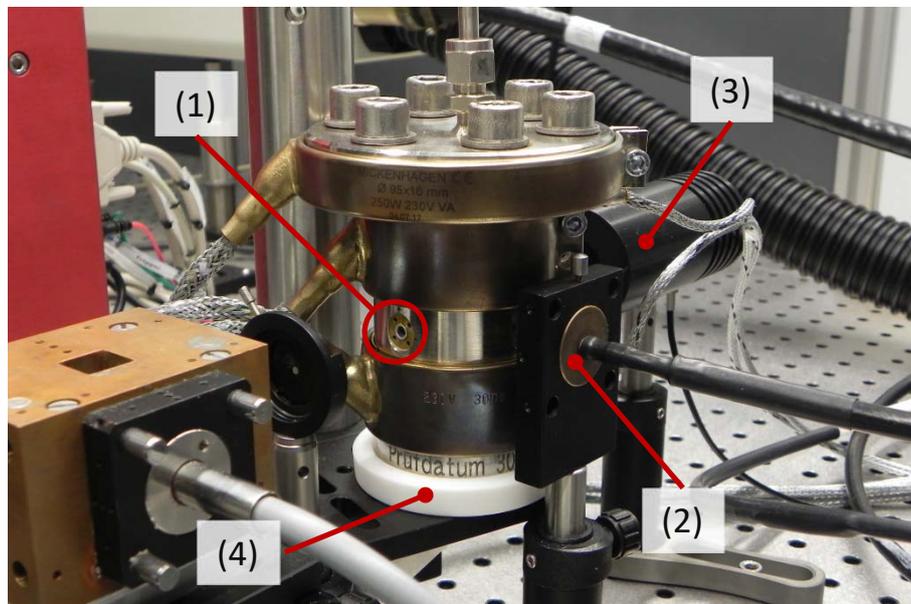


Abbildung 22: Fotografie der neuen Hochtemperaturzelle in Kombination mit dem technischen Aufbau des TRLF-Spektrometers. (1) Einkopplung des Laserstrahls durch den Fensterhalter, (2) Detektion des Fluoreszenzlichts mittels eines Faserbündels, (3) Pyroelektrischer Energiesensor, (4) Unterlage aus Teflon.

Die Installation der neuen Hochtemperatur-Spektroskopiezelle im Strahlengang des Lasersystems erfolgte auf einem Stativ. Zur thermischen Isolation von Stativ und den damit verbundenen Metallteilen wurde die Zelle auf einer Unterlage aus Teflon platziert (vgl. Abb. 22(4)). Der Heizvorgang von 20 °C auf 200 °C dauert etwa drei Minuten. Das Abkühlen der Spektroskopiezelle von 200 °C verläuft ohne weitere Maßnahmen innerhalb von 180 min auf 30 °C. Bei dieser Temperatur kann die Zelle gehandhabt und entladen werden. Durch aktive Kühlung kann die Zeit bis zur Entladung der Zelle auf etwa eine Stunde reduziert werden.

Um die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Hochtemperaturzelle mit denen der bestehenden Ti/Pd-Zelle zu vergleichen, wurde die Fluoreszenz des Cm(III)-Aquoions gemessen. In Abb. 23 sind die experimentellen Spektren des Cm(III)-Aquoions, normiert auf die Excitationsenergie und die verwendeten Akkumulationen, in beiden Messzellen (a,b) sowie die entsprechenden Baseline-korrigierten und flächennormierten Spektren (c,d) dargestellt. Positiv festzustellen ist, dass der invariante Untergrund, der bei Messungen in der alten Zelle auftritt und vor der Entfaltung der Spektren abgezogen werden muss, bei Verwendung der neuen Hochtemperaturzelle nicht auftritt. Ein direkter quantitativer Vergleich der beiden Messsysteme ist schwierig, jedoch ist in der neuen Hochtemperaturzelle die Fluoreszenzausbeute deutlich höher. Obwohl die Konzentration des Cm(III) nur 10^{-8} m beträgt, sind die Spektren qualitativ vergleichbar mit denen der 10^{-7} m Cm(III)-Lösung gemessen in der alten Hochtemperaturzelle (vgl. Abb. 23 (c,d)). Damit resultiert das geringere Probenvolumen von 1.5 mL und die bessere Fluoreszenzausbeute in einer deutlichen Reduktion des benötigten Cm(III) auf nur 6% des ursprünglichen Bedarfs.

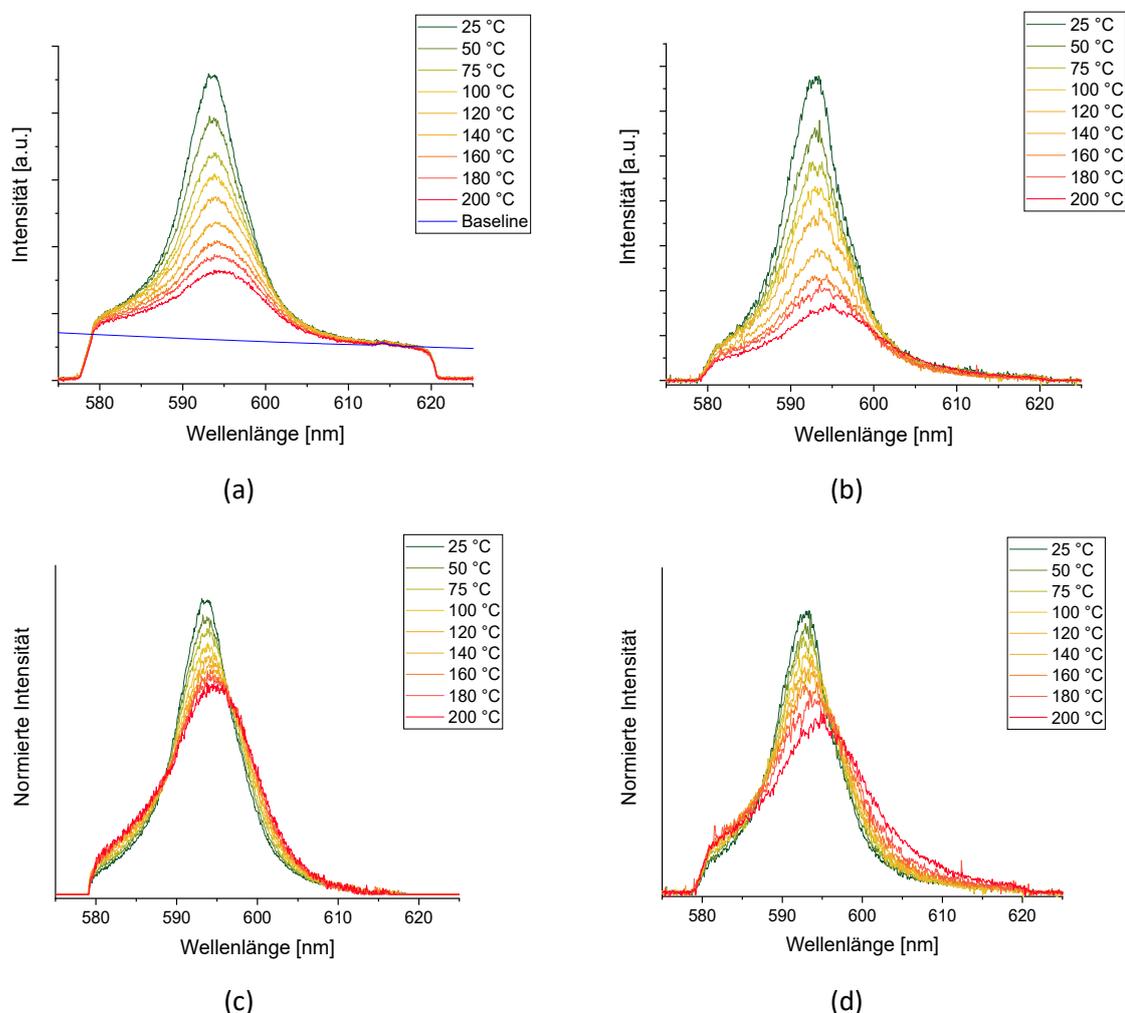


Abb. 23: Vergleich der Emissionsspektren des Cm(III)-Aquoions als Funktion der Temperatur gemessen in der alten Ti/Pd-Zelle und der neu entwickelten Hochtemperatur-Spektroskopiezelle. (a,c) Ti/Pd-Zelle, $V_{probe} = 2.5$ mL, $[Cm] = 10^{-7}$ m, Excitation und Fluoreszenzdetektion durch Faserbündel. (b,d) $V_{probe} = 1.5$ mL, $[Cm] = 10^{-8}$ m, Excitation durch direkte Lasereinstrahlung, Fluoreszenzdetektion durch Faserbündel. (a,b) Spektren normiert auf die Excitationsenergie und die Akkumulationen. (c,d) Flächennormierte Spektren.

1.2.3.1 Entwicklung einer neuen Hochtemperaturzelle für die Vis/NIR-Spektroskopie

Im Rahmen dieses Teilprojekts wurde erstmals die bisher für fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen im Temperaturbereich bis 200 °C entwickelte Hochtemperatur- und Hochdruckmesszelle für absorptionspektroskopische Messungen optimiert und mit einem kommerziellen UV-Vis-Spektrometer gekoppelt. Auf diese Weise war es möglich umfassende temperaturabhängige Speziationsuntersuchungen von Np(V) mit zementorganischen Materialien durchzuführen (siehe AP4).

In Abb. 18 ist ein Querschnitt durch den Zentralkörper der Hochtemperaturzelle gezeigt. Die Zelle besteht aus einer Ti/Pd-Legierung mit einem Massenanteil von 0.2 % Pd, welche eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit und einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweist. Die Messzelle besitzt vier optische Fenster (Durchmesser der Fensterhalterung 8 mm) aus Saphirglas. Diese sind mit Ringdichtungen aus Fluoropolymer (DuPont Kalrez) abgedichtet. Die Zelle ist für einen maximalen Druck von 30 bar (Testdruck 60 bar bei Raumtemperatur, TÜV geprüft) und Temperaturen bis 200 °C ausgelegt. Um Artefakte im Absorptionsspektrum durch Ausgasen der wässrigen Lösung zu vermeiden, werden alle Messungen bei einem Anfangsdruck von 25 bar durchgeführt.

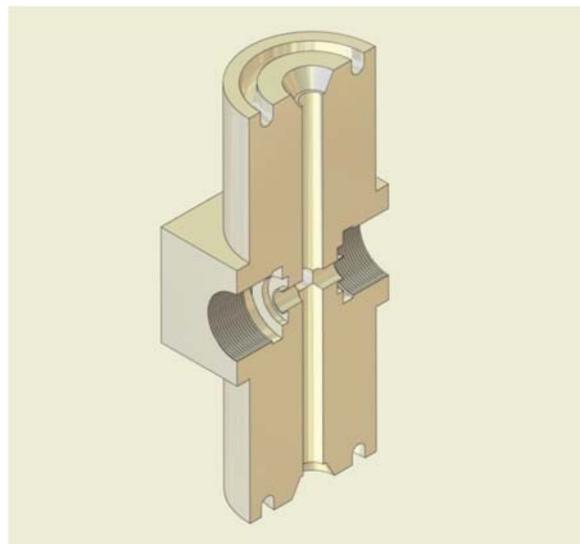


Abb. 24.: Querschnitt durch die Hochtemperaturzelle für die Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie.

Um ein unkontrolliertes Ansteigen des Druckes innerhalb der Hochtemperaturzelle zu verhindern, was zu einer Beschädigung der Zelle führen könnte (Brechen der Fenster oder der PEEK-Anschlüsse) wurde der Aufbau mit einem 500 psi-Überdruckventil ($p = 34.47$ bar) versehen. Die Temperatur der Zelle wird über zwei elektrische Heizmanschetten mit einem Steuergerät eingestellt. Die Temperaturkontrolle erfolgt über zwei J-Thermoelemente aus Fe-CuNi, die ebenfalls an das Steuergerät angeschlossen sind.

Das System ist zudem mit einer Selbstabschaltungseinrichtung bei 220 °C ausgestattet um Schäden an den Dichtungen zu verhindern.

Die optische Weglänge in der Hochtemperaturzelle beträgt 10 ± 0.2 mm mit einem Strahldurchmesser von 3 ± 0.2 mm. Dies entspricht einem Volumen von ungefähr $71 \mu\text{l}$. Das gesamte Probenvolumen beträgt ca. 2 ml. Die Hochtemperaturzelle lässt sich über PEEK-Anschlüsse mit handelsüblichen Luer-Lock-Spritzen befüllen (vgl. Abb 25). Die Kopplung der Hochtemperaturzelle an das UV/Vis/NIR Fotospektrometer (Agilent Cary 6000i UV/Vis/NIR Spektrophotometer) erfolgt über zwei Glasfaserlichtleiter (Vis-IR-Faser aus Quarzglas, $600 \mu\text{m}$ Durchmesser, Fa. Lobtek) und einer speziell angefertigten Aus- und Einkuppelungseinheit für das Spektrometer. Die numerische Apertur an den Faserenden auf Seiten der Hochtemperaturzelle wird durch Kollimationsoptiken korrigiert. Alle optischen Komponenten sind für die Verwendung im Vis/NIR-Bereich ausgelegt.

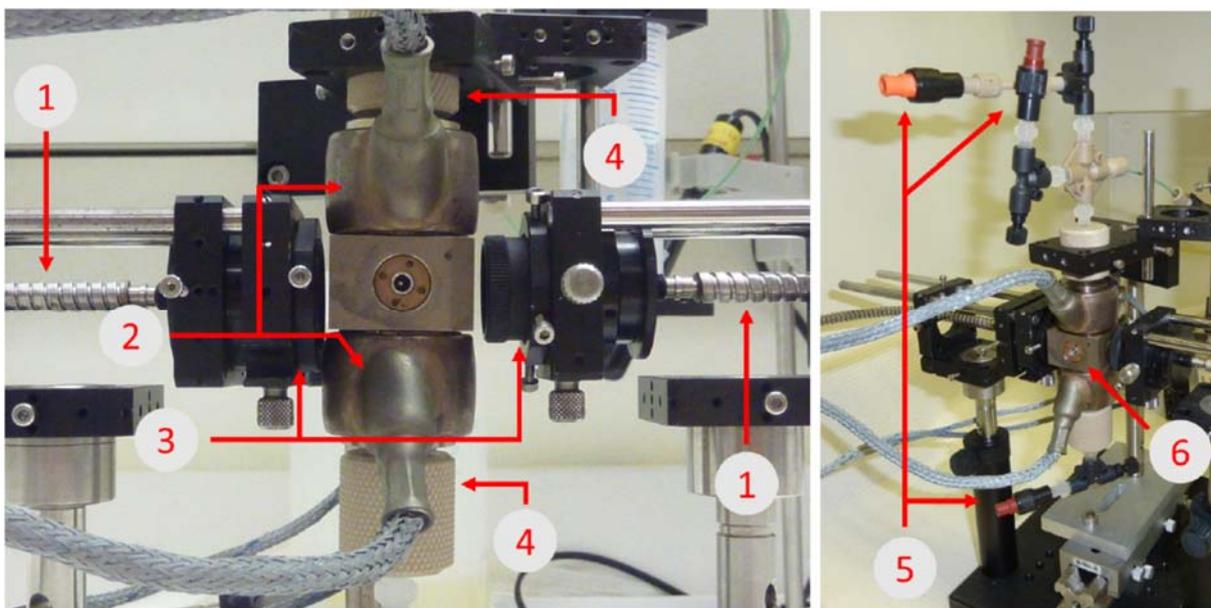


Abbildung 25.: Hochtemperaturzelle für die Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie: (1) Glasfaser, $600 \mu\text{m}$, (2) Heizmanschetten, (3) Kollimationsoptik, (4) PEEK-Verschraubung, (5) Luer-Lock-Anschluss für Spritzen und Handpumpe, (6) Ti/Pd-Zentralkörper mit Saphirfenster.

In Abb. 26 (links) ist ein Vergleich der Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions bei 20 °C, aufgenommen in Quarzglasküvetten und der Hochtemperaturzelle, gezeigt. Es geht hervor, dass in der Hochtemperaturzelle das Signal-Rausch-Verhältnis ($\text{SNR} = A_{\text{Signal}} / \sigma_{\text{Rauschen}}$) im Vergleich zur Quarzglasküvette etwas niedriger ist. Dadurch ist die Empfindlichkeit etwas geringer und es werden höhere NpO_2^+ -Konzentrationen benötigt. Zudem müssen die Spektren über fünf Aufnahmen akkumuliert werden um eine zur Quarzglasküvette vergleichbare Datenqualität zu erhalten. Dafür können mit dieser neuen Zelle Absorptionsspektren im Temperaturbereich bis 200 °C aufgenommen werden, was bis dato nicht möglich war.

Das Absorptionsspektrum des NpO_2^+ -Aquoions bei $I_m = 1.0$ ist in Abb. 26 (rechts) für 25 bis 200 °C dargestellt. Über den gesamten Temperaturbereich wird eine lineare hypsochrome Verschiebung des

Absorptionsspektrums von $-0.03 \pm 0.01 \text{ nm K}^{-1}$ beobachtet. Diese ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen bis $85 \text{ }^\circ\text{C}$ in Quarzglasküvetten. Des Weiteren ist mit steigender Temperatur eine sukzessive Abnahme der Extinktion zu beobachten, wodurch sich zunehmend das Signal-Rausch-Verhältnis der Absorptionsspektren verringert. Bis $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Abnahme der Extinktion vernachlässigbar, kommt jedoch bei über $100 \text{ }^\circ\text{C}$ verstärkt zum Tragen. Insgesamt ist eine Extinktionsabnahme von 398 ± 12 auf $264 \pm 60 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ im Temperaturbereich von 25 bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten.

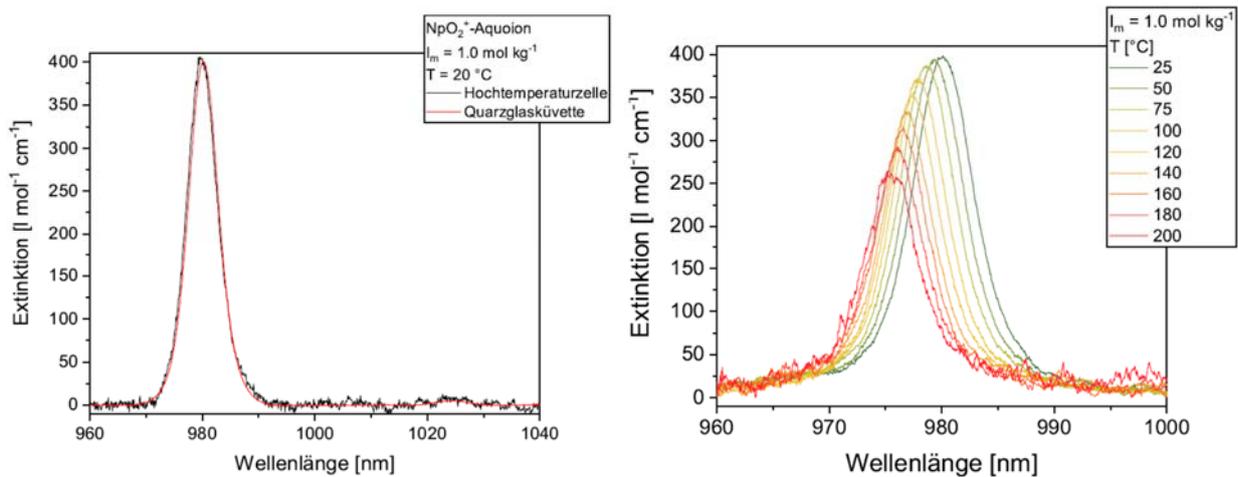


Abb. 26: Vergleich der Vis/NIR-Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions aufgenommen in der Hochtemperaturzelle und in einer Quarzglasküvette bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $I_m = 1.0$. Hochtemperaturzelle: $[\text{NpO}_2^+] = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$; Küvette: $[\text{NpO}_2^+] = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$; Scanrate: 60 nm s^{-1} ; Datenintervall: 0.1 nm (links); Vis/NIR-Absorptionsspektren des NpO_2^+ -Aquoions bei $I_m = 1.0$ als Funktion der Temperatur im Temperaturbereich von $25 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ (rechts).

1.2.4 Komplexierung von Np(V) mit Carboxylat-basierten Ligandsystemen (AP4)

Speziation und Thermodynamik

Im Rahmen der Aufstockungsphase des Projekts wurde das in der ersten Projektphase etablierte Forschungskonzept weiterentwickelt und Aspekte untersucht, die sich aufgrund des Erkenntnisgewinns im Rahmen der ersten Projektphase ergaben. Gegenstand der Untersuchungen innerhalb dieses Teilprojekts war weiterhin die Komplexierung von Actiniden mit zementorganischen Ligandsystemen. Der Schwerpunkt lag jedoch auf Komplexierungsuntersuchungen von Np(V). Dabei wurden umfassende Untersuchungen zur Komplexierung von Np(V) mit verschiedenen niedermolekularen Carboxylat-basierten Liganden, wie Monocarboxylaten (Formiat, Acetat, Propionat), Dicarboxylaten (Oxalat, Malonat, Succinat) sowie Hydroxycarboxylaten (Lactat, Tartrat, Malat) durchgeführt. Die Strukturformeln der verwendeten Liganden sind in Abb. 27 gezeigt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden temperaturabhängige Komplexierungskonstanten und thermodynamische Daten ($\Delta_r H^0_m$, $\Delta_r S^0_m$, $\Delta_r G^0_m$, $\Delta_r C^0_{p,m}$) für die jeweiligen Komplexierungsreaktionen erhalten. In Ergänzung dazu wurden EXAFS- und infrarotspektroskopische Untersuchungen sowie quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die wesentliche Informationen zur Struktur und den Bindungsverhältnissen in diesen Komplexen lieferten.

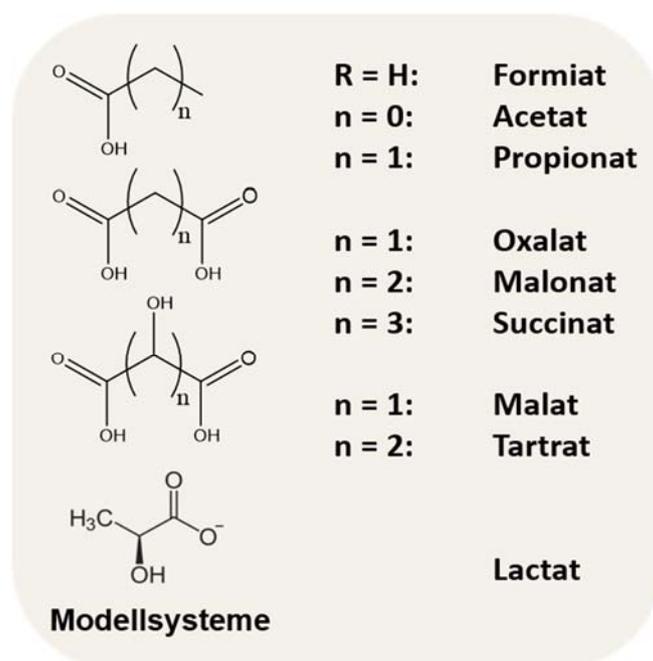
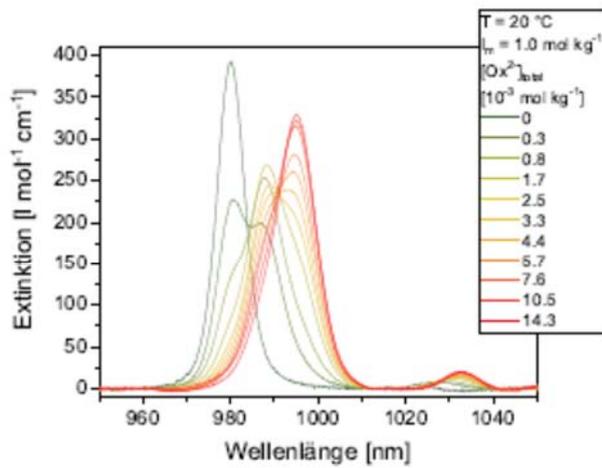
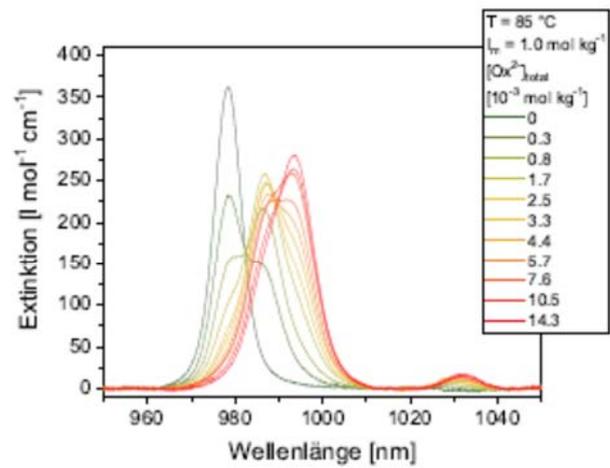


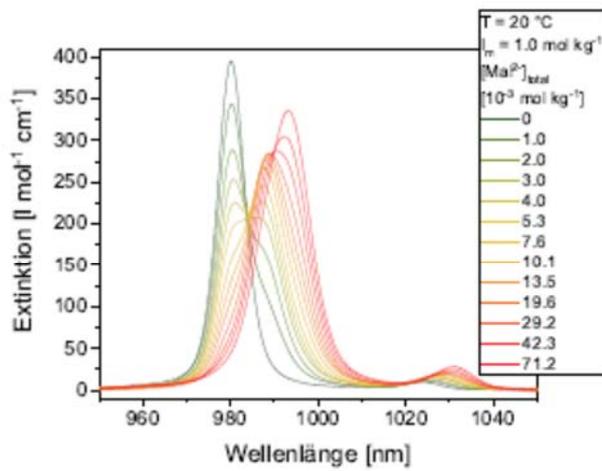
Abb 27: Strukturformeln der verwendeten Ligandsysteme für Komplexierungsuntersuchungen von Np(V).



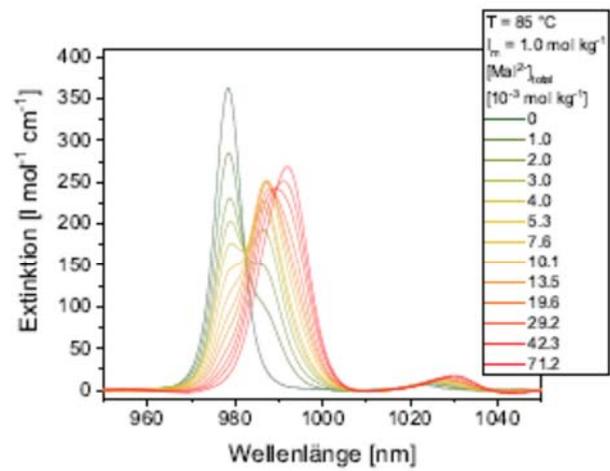
(a)



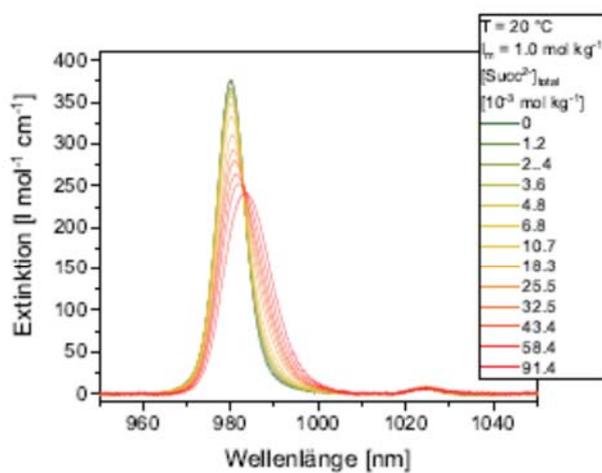
(b)



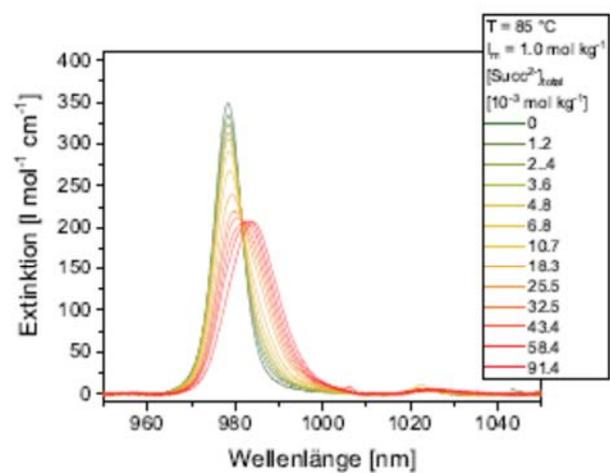
(c)



(d)



(e)



(f)

Abb. 28: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[\text{Ox}^{2-}]_{\text{total}}$ ((a),(b)), $[\text{Mal}^{2-}]_{\text{total}}$ ((c),(d)) und $[\text{Succ}^{2-}]_{\text{total}}$ ((e),(f)) für 20 °C (links) und 85 °C (rechts) bei $I_m = 1.0$.

Im Folgenden soll anhand der Komplexbildung mit Dicarboxylatliganden das allgemeine Vorgehen zur Bestimmung thermodynamischer Daten für die Komplexbildung von $Np(V)$ erläutert werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Dicarboxylate Oxalat (Ox^{2-}), Malonat (Mal^{2-}) und Succinat ($Succ^{2-}$) verwendet. Diese Dicarboxylate zeichnen sich durch eine ansteigende Kettenlänge von C_1 (Ox^{2-}) nach C_3 ($Succ^{2-}$) aus, wodurch sich der Einfluss von sterischen Effekten auf die Komplexstabilität systematisch untersuchen lässt.

In Abb. 28 sind die Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ als Funktion der totalen Ligandkonzentration bei 20 und 85 °C und $l_m = 1.0$ gezeigt. Bei 20 °C und $l_m = 1.0$ liegt die Absorptionsbande des NpO_2^+ -Aquoions in allen Fällen bei 980.0 ± 0.1 nm. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt $\epsilon_{max} = 392 \pm 6$ l mol⁻¹ cm⁻¹ und steht mit Literaturwerten in sehr guter Übereinstimmung ($\epsilon_{max} = 395 \pm 6$ l mol⁻¹ cm⁻¹). Mit steigender Ligandkonzentration verschieben sich die Absorptionsspektren sukzessiv bathochrom. Im Falle der Oxalat- und Malonatkomplexbildung sind dabei zwei weitere Absorptionsbanden zu beobachten. Für das Oxalatsystem treten diese bei 988.1 ± 0.4 und 995.0 ± 0.4 nm auf. Im Malonatsystem liegen diese bei 987.6 ± 0.8 und 992.8 ± 0.8 nm. Beim Succinat wird mit steigender Ligandkonzentration die Absorptionsbande ebenfalls sukzessive bathochrom verschoben. Die bathochrome Verschiebung der Spektren ist für diesen Liganden allerdings deutlich schwächer ausgeprägt. Weiterhin ist mit steigender Succinatkonzentration nur ein isosbestischer Punkt in den Spektren zu beobachten, während bei den anderen Liganden zwei isosbestische Punkte auftreten. Diese Beobachtungen für die verschiedenen Dicarboxylate deuten darauf hin, dass jeweils zwei NpO_2^+ -Oxalat- bzw. Malonatkomplexe gebildet werden, aber nur ein NpO_2^+ -Succinatkomplex. Die unterschiedlich starke bathochrome Verschiebung der NpO_2^+ -Absorptionsbanden mit steigender $[L^{2-}]_{total}$ deutet zudem darauf hin, dass sich die Komplexstabilitäten der Succinat-Komplexe von denen der Oxalat- bzw. Malonatkomplexe signifikant unterscheiden.

Die durch die Komplexbildung von NpO_2^+ hervorgerufene bathochrome Verschiebung der Absorptionsspektren nimmt sowohl für Ox^{2-} als auch für Mal^{2-} mit steigender Temperatur leicht ab. Dies deutet darauf hin, dass die jeweiligen Oxalat- und Malonatkomplexe mit steigender Temperatur zu niedrigeren Anteilen gebildet werden. Gegenteiliges wird für die Komplexbildung von NpO_2^+ mit $Succ^{2-}$ beobachtet. Hier nimmt die Rotverschiebung der Spektren mit steigender Temperatur zu. Dies deutet darauf hin, dass bei erhöhten Temperaturen größere Anteile der Succinatkomplexe vorliegen.

Die Quantifizierung der Speziesanteile des NpO_2^+ -Aquoions und der jeweiligen Komplexspezies erfolgt durch subtraktive Entfaltung der Absorptionsspektren unter Verwendung der Einzelkomponentenspektren. Ein Beispiel für eine Peakentfaltung ist in Abb. 29 exemplarisch für die Np-Succinat-Komplexbildung gegeben. Dabei werden die Anteile der Einzelkomponentenspektren solange variiert, bis das berechnete Spektrum mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt.

Die durch subtraktive Entfaltung der Absorptionsspektren erhaltenen Speziesverteilungen für die Bildung der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe sind in Abb. 30 für 20 und 85 °C gezeigt. Bei allen drei Dicarboxylaten ist bei 20 °C mit steigender Ligandkonzentration eine sukzessive Abnahme der Molfraktionen des NpO_2^+ -Aquoions zu beobachten, wobei im Falle von *Oxalat* und *Malonat* zwei

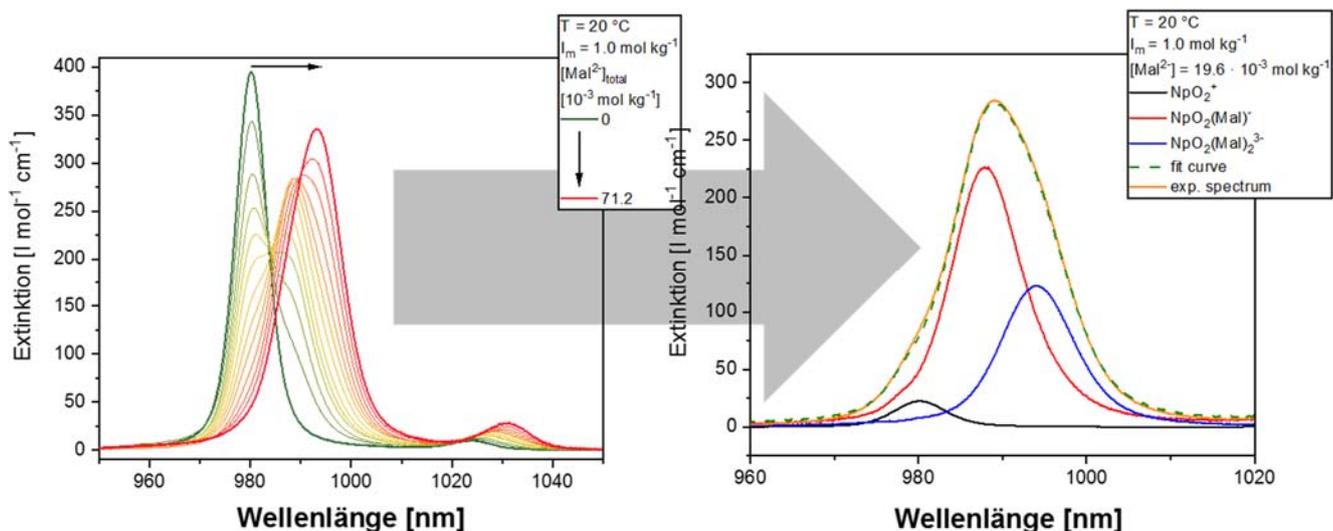


Abb. 29: Vis/NIR-Absorptionsspektren von NpO_2^+ als Funktion der $[\text{Succ}^{2-}]_{\text{total}}$ (links) und exemplarische Entfaltung des Vis/NIR-Absorptionsspektrums bei $[\text{Mal}^{2-}] = 19.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, 1.0 mol kg^{-1} , $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{NpO}_2(\text{L})_n^{1-2n}$ -Komplexe gebildet werden, für *Succinat* hingegen nur $\text{NpO}_2(\text{Succ})^-$. Die Speziationen der verschiedenen Dicarboxylate unterscheiden sich dahingehend, dass mit steigender C-Kettenlänge deutlich höhere Ligandkonzentrationen für die Komplexbildung benötigt werden. Somit wird die Komplexbildung von NpO_2^+ ausgehend von Oxalat über Malonat zu Succinat schwächer.

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

Zur Verifizierung der verwendeten Einzelkomponentenspektren und der Komplexstöchiometrie werden Steigungsanalysen durchgeführt. Die doppelt logarithmische Auftragung von $[\text{NpO}_2\text{L}_n^{1-2n}]/[\text{NpO}_2\text{L}_{n-1}^{1-2(n-1)}]$ gegen $\text{L}_{\text{eq}}^{2-}$ zeigt, dass in allen drei Systemen zwischen 20 und $85 \text{ }^\circ\text{C}$ Steigungen von 0.9 ± 0.1 bis 1.2 ± 0.1 erhalten werden. Daraus folgt, dass für Ox^{2-} , Mal^{2-} und Succ^{2-} mit steigender Ligandkonzentration Komplexe der Stöchiometrie $\text{NpO}_2(\text{L})_n^{1-2n}$ mit $n = 1, 2$ gebildet werden. Eine Komplexbildung von NpO_2^+ mit HL^- , H_2L bzw. NaL^- kann aufgrund der Steigungsanalysen ausgeschlossen werden.

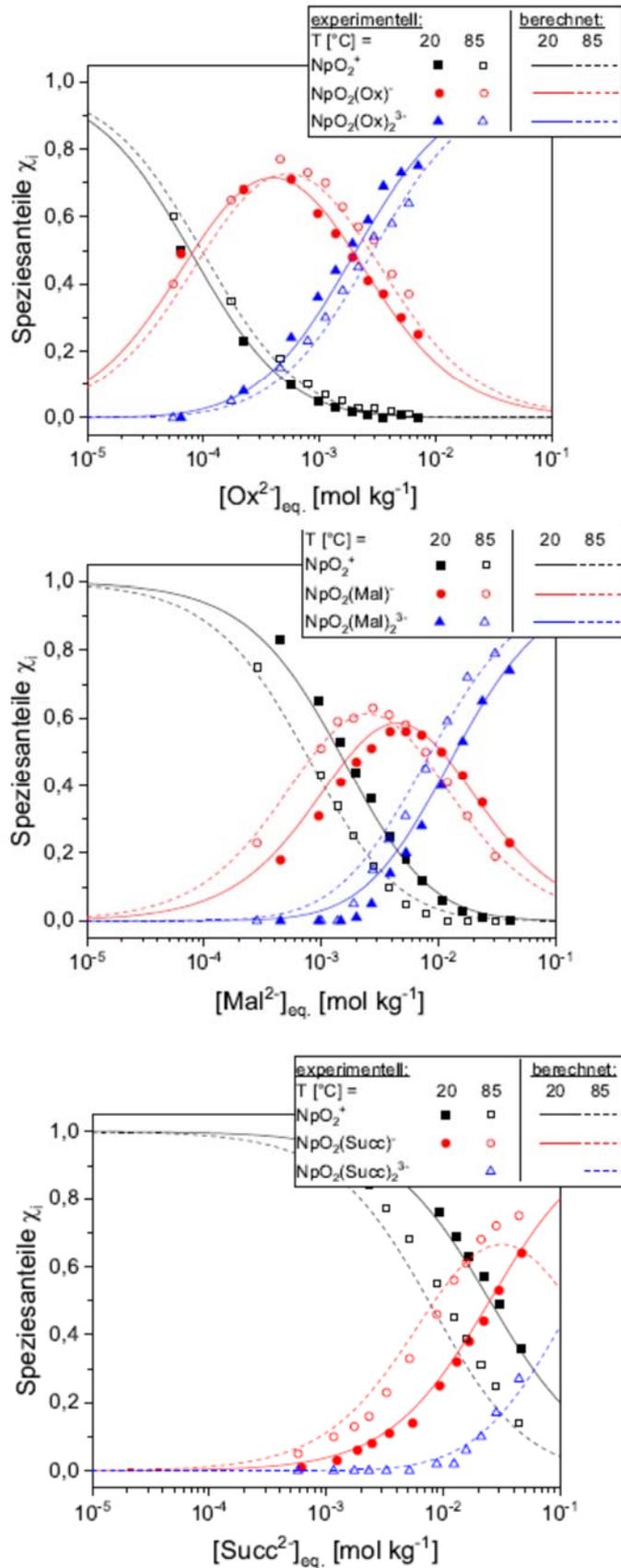


Abb. 30: Speziesverteilung der $\text{NpO}_2(\text{L})_n^{1-2n}$ -Komplex ($n = 0 - 2$) in Abhängigkeit der $[\text{L}^{2-}]_{\text{eq}}$ (oben: $\text{L} = \text{Oxalat}$, mittig: $\text{L} = \text{Malonat}$, unten: $\text{L} = \text{Succinat}$).

Die thermodynamischen Daten der Komplexbildung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ für den IUPAC-Standardzustand werden aus der Ionenstärkeabhängigkeit dieser Reaktionen bei steigender $[NaCl]_{total}$ und $[NaClO_4]_{total}$ als Hintergrundelektrolyte im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C bestimmt. Die bei unterschiedlichen Temperaturen als Funktion der Ionenstärke bestimmten konditionalen Stabilitätskonstanten werden nach der SIT auf $I_m = 0$ extrapoliert. Für alle Systeme wird hierbei ein linearer Zusammenhang zwischen $\log\beta_1'(T) - \Delta z^2 \cdot D$ und I_m beobachtet. Eine Übersicht der so erhaltenen thermodynamischen Stabilitätskonstanten $\log\beta_i^0(T)$ für die jeweiligen NpO_2^+ -Oxalat-, -Malonat- und -Succinat-Komplexe ist in Tab. 6 gegeben.

Tabelle 6: Thermodynamische Stabilitätskonstanten $\log\beta_i^0(T)$ für die Komplexbildung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C. Werte gemittelt aus den Ergebnissen für die Hintergrundelektrolyte NaCl und $NaClO_4$.

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

Aus der Temperaturabhängigkeit von $\log \beta_1^0(T)$ geht hervor, dass mit steigender Temperatur die Komplexstabilität von $NpO_2(Ox)^-$ nahezu keine Änderung aufweist, wohingegen für die Malonat- und Succinatkomplexe eine Zunahme von $\log \beta_1^0(T)$ zu beobachten ist. Für $NpO_2(Mal)^-$ nimmt $\log \beta_1^0(T)$ um 0.30 logarithmische Einheiten, für $NpO_2(Succ)^-$ um 0.43 logarithmische Einheiten zu. Im Falle der 1:2-Komplexe ist die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten für alle Komplexspezies generell stärker ausgeprägt. Für $NpO_2(Ox)_2^{3-}$ wird eine Abnahme von $\log \beta_2^0(T)$ um 0.28 logarithmische Einheiten beobachtet, wohingegen für den analogen Malonatkomplex ein Anstieg von 0.45 erfolgt. Die Bildung des 1:2-Succinatkomplexes lässt sich bei Temperaturen unter 50 °C aufgrund der geringen Speziesanteile nicht quantifizieren. Dennoch ist zwischen 50 und 85 °C ein Anstieg von $\log \beta_2^0(T)$ um 0.85 logarithmische Einheiten zu beobachten. Das Temperaturverhalten $\log \beta_i^0(T)$ zeigt, dass die Bildung von $NpO_2(Ox)_n^{1-2n}$ ($n = 1, 2$) exotherm verläuft, wohingegen die $NpO_2(Mal)_n^{1-2n}$ - und die $NpO_2(Succ)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) endotherm gebildet werden.

Ein Vergleich der $\log \beta_i^0(T)$ -Werte der untersuchten Systeme zeigt, dass mit zunehmender Kettenlänge des Kohlenstoffrückgrats der Liganden die Stabilitätskonstanten der Komplexe sukzessive abnehmen. Für die 1:1-Komplexe nimmt $\log \beta_1^0(T)$ (20 °C) schrittweise um jeweils 1.2 ab. Für die 1:2-Komplexe erfolgt eine Abnahme von $\log \beta_2^0(T)$ (20 °C) um 2.4 von Ox^{2-} zu Mal^{2-} und um 3.2 von Mal^{2-} zu $Succ^{2-}$. Diese deutliche Abnahme der Stabilitätskonstanten deutet darauf hin, dass mit zunehmender Kettenlänge die Komplexbildung zunehmend sterisch gehindert ist. Durch Auftragung von $\log \beta_i^0(T)$ gegen die reziproke Temperatur und Anwendung der Van't Hoff-Gleichung werden die thermodynamischen Funktionen, wie Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_R H_{m,i}^0$) und Standardreaktionsentropie ($\Delta_R S_{m,i}^0$) bestimmt. Die Bildung der $NpO_2(Ox)_n^{1-2n}$ ($n = 1, 2$) verläuft mit $\Delta_R H_{m,1}^0 = -1.3 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_R H_{m,1}^0 = -8.7 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ schwach exotherm. Mit steigender C-Kettenlänge der Liganden wird die Komplexbildung von NpO_2^+ zunehmend endothermer und stärker durch den Zuwachs der Entropie getrieben. Die thermodynamischen Funktionen für die Bildung der verschiedenen Komplexspezies sind in Tabelle 7 gegeben.

Analoge Speziationsuntersuchungen mit NpO_2^+ wurden für die Modellliganden Formiat, Acetat, Propionat sowie Lactat, Tartrat und Malat durchgeführt. Die thermodynamischen Untersuchungen der Komplexbildungsreaktionen von NpO_2^+ erfolgte für alle Systeme mittels Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie als Funktion der Ligandkonzentration $[L]_{total}$, Ionenstärke I_m und Temperatur T . Hieraus ließen sich die Komplexstöchiometrien, Standardstabilitätskonstanten $\log \beta_i^0(T)$ sowie die zugehörigen Standardreaktionsenthalpien ($\Delta_R H_{m,i}^0$), Standardreaktionsentropien ($\Delta_R S_{m,i}^0$) und binären Ioneninteraktionskoeffizienten $\varepsilon_{j,k}$ der jeweiligen Komplexe bestimmen.

Die Vis/NIR-Spektren des NpO_2^+ -Ions zeigten in allen Systemen mit steigender Ligandkonzentration eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande bei 980 nm, die aus der Bildung von NpO_2^+ -Komplexspezies resultiert. Die Einzelkomponentenspektren der $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe mit $n = 1, 2$ für die untersuchten Monocarboxalat-Liganden (Formiat, Acetat, Propionat), Dicarboxylat-Liganden (Oxalat, Malonat, Succinat), sowie Hydroxycarboxylat-Liganden (Lactat, Tartrat, Malat) sind in Abb. 31 gezeigt. Aus den Einzelkomponentenspektren für die NpO_2^+ -Komplexe geht hervor, dass bei den Komplexen mit den Monocarboxylaten Formiat und Acetat sowie bei den Succinatkomplexen für jeden koordinierenden Liganden eine relative bathochrome Verschiebung von $4.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ zum Spektrum

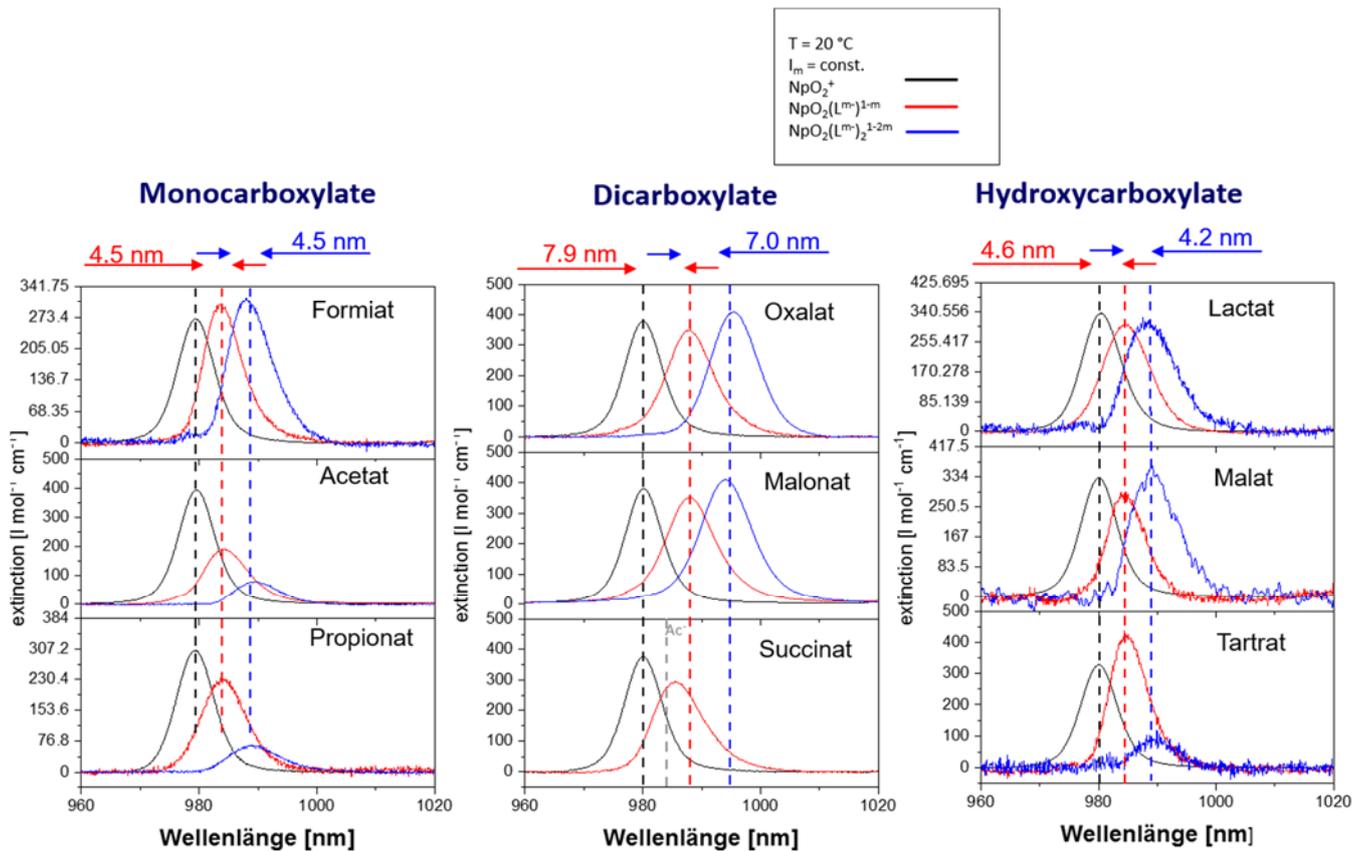


Abb. 31: Einzelkomponentenspektren der $\text{NpO}_2(\text{L})_n^{1-2n}$ -Komplexe mit $n = 1, 2$ für die untersuchten Monocarboxalat-Liganden (Formiat, Acetat, Propionat, links), Dicarboxylat-Liganden (Oxalat, Malonat, Succinat, Mitte), sowie Hydroxycarboxylat-Liganden (Lactat, Tartrat, Malat, rechts).

des NpO_2^+ -Aquoions erfolgte. Bei den NpO_2^+ -Hydroxycarboxylaten Lactat, Malat und Tartrat betrug diese Verschiebung 4.4 ± 0.2 nm, bei den Dicarboxylaten Oxalat und Malonat lag sie bei 7.7 ± 0.4 nm. Dies deutet auf ähnliche Koordinationsmoden für Formiat, Acetat und Succinat hin, jedoch auf einen anderen Koordinationsmodus für Oxalat und Malonat. Der Vergleich der Stabilitätskonstanten der NpO_2^+ -Komplexe (siehe Tabelle 7) zeigt eine exzellente Korrelation der spektroskopischen Verschiebungen der Einzelkomponentenspektren mit der Stärke der gebildeten Komplexe.

Die durch subtraktive Entfaltung der Absorptionsspektren erhaltenen Speziesverteilungen für die Bildung der NpO_2^+ -Komplexe mit den untersuchten Monocarboxalat-Liganden (Formiat, Acetat, Propionat), Dicarboxylat-Liganden (Oxalat, Malonat, Succinat), sowie Hydroxycarboxylat-Liganden (Lactat, Tartrat, Malat) bei 20 °C sind in Abb. 32 gezeigt. Bei allen Ligandsystemen ist mit steigender Ligandkonzentration eine Abnahme der Molfraktionen des NpO_2^+ -Aquoions zu beobachten, wobei sukzessive die $\text{NpO}_2(\text{L})_n^{1-2n}$ ($n = 1, 2$) Komplexe gebildet werden. Die einzige Ausnahme stellt das Succinat dar, welches bei Raumtemperatur ausschließlich einen 1:1-Komplex bildet. Der Vergleich der Speziationen für die Bildung der NpO_2^+ -Monocarboxylat-Komplexe zeigt, dass diese sehr ähnlich sind, was sich auch in den nahezu identischen Stabilitätskonstanten für die gebildeten Komplexe

wiederspiegelt (siehe Tabelle 7). Größere Unterschiede gibt es dagegen bei den NpO_2^+ -Dicarboxylat-Komplexen. Dabei unterscheiden sich die Speziationen der verschiedenen Dicarboxylate dahingehend, dass mit steigender C-Kettenlänge deutlich höhere Ligandkonzentrationen für die Komplexbildung benötigt werden. Somit wird die Komplexbildung von NpO_2^+ ausgehend von Oxalat über Malonat zu Succinat zunehmend schwächer. Dies ist auch der Grund, warum im Falle von Oxalat und Malonat zwei $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ ($n = 1, 2$) Komplexe gebildet werden, für Succinat hingegen nur $NpO_2(Succ)^-$. Dies geht einher mit der Abnahme der Stabilitätskonstanten um 2.5 Größenordnungen für die 1:1-Komplexe und nahezu sechs Größenordnungen für die 1:2-Komplexe (siehe Tabelle 7). Bei den Hydroxycarboxylaten dagegen scheint die Kettenlänge des Kohlenstoffgerüsts sowie die Zahl der OH-Gruppen keine Rolle zu spielen. Die Speziationen der Komplexe mit Lactat, Tartrat und Malat sind vergleichbar, wobei sich die Stabilitätskonstanten um weniger als eine halbe logarithmische Einheit unterscheiden.

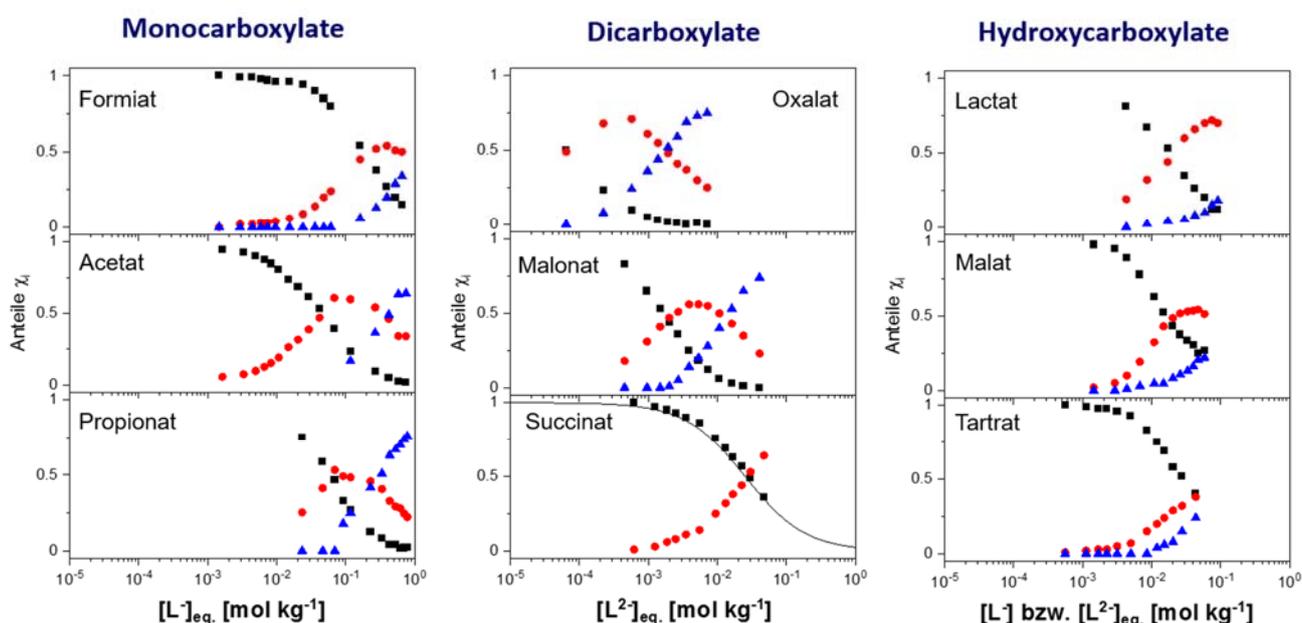


Abb. 32: Speziesverteilungen der $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe mit $n = 0, 1, 2$ für die untersuchten Monocarboxylat-Liganden (Formiat, Acetat, Propionat, links), Dicarboxylat-Liganden (Oxalat, Malonat, Succinat, mittig), sowie Hydroxycarboxylat-Liganden (Lactat, Tartrat, Malat, rechts).

Anhand von Steigungsanalysen konnte für alle Systeme im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C die Bildung von 1:1- und 1:2-Komplexen nachgewiesen werden. Der Einfluss der Temperatur auf das thermodynamische Gleichgewicht der Komplexbildungsreaktionen spiegelte sich in den Speziesverteilungen bei unterschiedlichen Temperaturen wieder. Für fast alle Liganden wurde mit steigender Temperatur eine sukzessive Verschiebung des Komplexbildungsgleichgewichts zu den komplexierten NpO_2^+ -Spezies beobachtet. Ausnahmen bilden hierbei die $NpO_2(Ox)_n^{1-2n}$ - und $NpO_2(Lac)_n^{1-n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) sowie der $NpO_2(Form)$ -Komplex, bei welchen das chemische Gleichgewicht zu dem NpO_2^+ -Aquoion verschoben wurde. Die Temperaturabhängigkeit der mit Hilfe der SIT berechneten thermodynamischen Stabilitätskonstanten $\log \beta_n^0(T)$ ließ sich mit der integrierten

Van't Hoff-Gleichung beschreiben und daraus die Standardreaktionsenthalpien $\Delta_r H_m^0$ und Standardreaktionsentropien $\Delta_r S_m^0$ der Komplexbildungsreaktionen berechnen. Die Temperaturabhängigkeit der $\log \beta_n^0(T)$ Werte im Temperaturbereich von 20 bis 85 °C sind für die NpO_2^+ -Komplexe mit den untersuchten Dicarboxylatliganden Oxalat, Malonat und Succinat sowie den Hydroxycarboxylatliganden Lactat, Malat und Tartrat in Abb. 33 grafisch dargestellt.

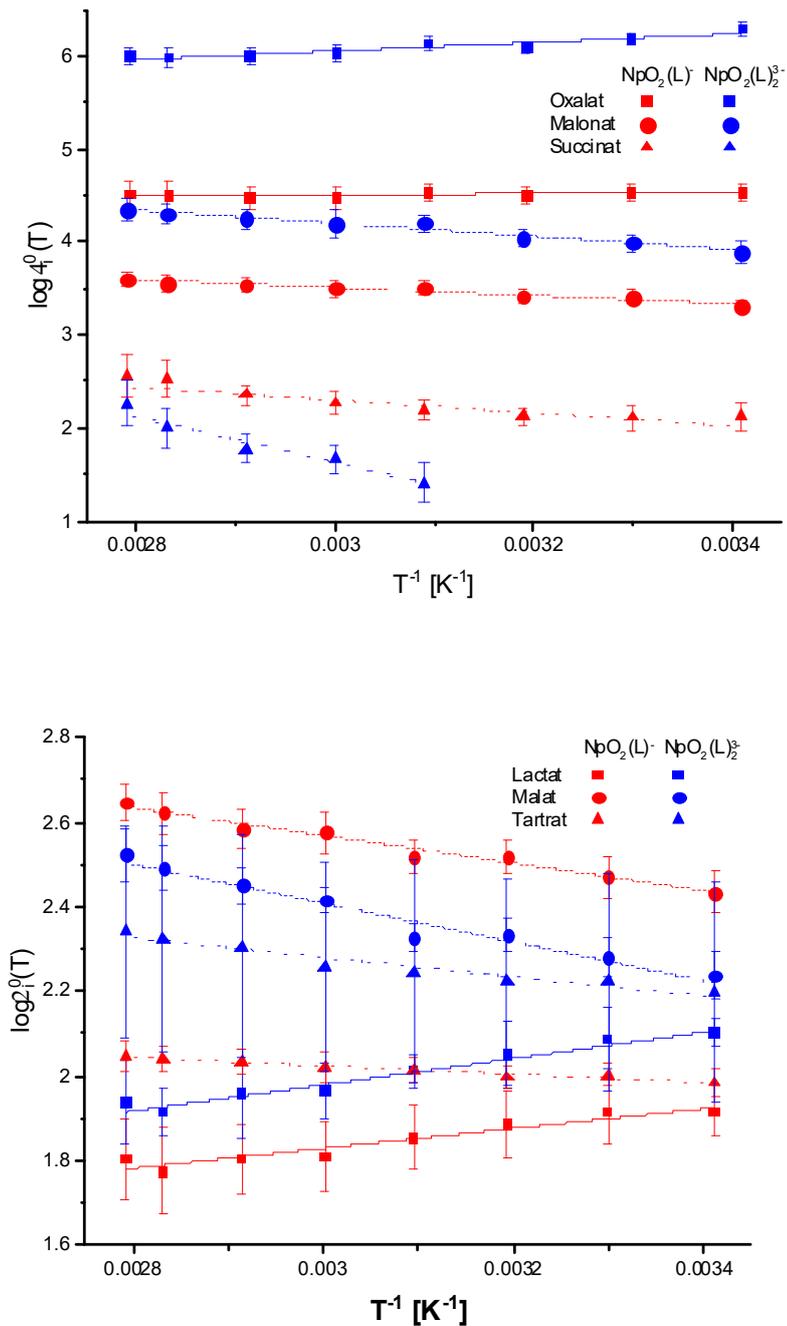


Abb. 33: Auftragung der $\log \beta_n^0(T)$ gegen T^{-1} und lineare Regression für die Bildung von $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ ($n = 1, 2$); $L =$ Oxalat, Malonat und Succinat (oben); $L =$ Lactat, Malat und Tartrat (unten).

Wesentliche Erkenntnisse aus den thermodynamischen Untersuchung von Np(V) mit Carboxylat-basierten Ligandsystemen

Die im Rahmen dieser umfassenden Speziationsuntersuchungen ermittelten thermodynamischen Stabilitätskonstanten ($\log \beta_n^0(T)$) und die thermodynamischen Funktionen ($\Delta_R H_m^0$ und $\Delta_R S_m^0$) für die Bildung der 1:1 – und 1:2-Komplexe sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Thermodynamische Stabilitätskonstanten ($\log \beta_n^0(25\text{ °C})$) und Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_m^0$ und Standardreaktionsentropien $\Delta_R S_m^0$ der Komplexbildungsreaktionen von NpO_2^+ mit verschiedenen niedermolekularen organischen Liganden.

Ligand	$\text{NpO}_2^+ + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{L}^-$			$\text{NpO}_2^+ + 2\text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2\text{L}_2^{3-}$		
	$\log \beta_1^0$ (25 °C)	$\Delta_R H_m^0$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S_m^0$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\log \beta_2^0$ (25 °C)	$\Delta_R H_m^0$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R S_m^0$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Formiat	0.7 ± 0.2	-2.8 ± 0.9	4 ± 2	0.3 ± 0.3	6.7 ± 4.1	27 ± 12
Acetat	1.3 ± 0.3	14.8 ± 1.6	74 ± 10	1.4 ± 0.3	19.0 ± 2.1	89 ± 16
Propionat	1.3 ± 0.1	10.9 ± 1.2	62 ± 4	-	-	-
Oxalat	4.5 ± 0.1	-0.2 ± 0.3	85 ± 3	6.9 ± 0.1	-7.3 ± 0.5	95 ± 3
Malonat	3.3 ± 0.1	7.8 ± 0.9	90 ± 9	3.9 ± 0.1	14.0 ± 0.3	122 ± 3
Succinat	2.1 ± 0.1	12.5 ± 4.0	79 ± 36	1.0 ± 0.2	24.5 ± 6.6	60 ± 20
Lactat	1.9 ± 0.2	-4.5 ± 0.5	22 ± 4	2.1 ± 0.1	-6.0 ± 0.4	20 ± 4
Tartrat	2.0 ± 0.1	1.9 ± 0.2	44 ± 4	2.2 ± 0.2	4.4 ± 0.5	57 ± 4
Malat	2.5 ± 0.1	6.3 ± 0.4	68 ± 4	2.3 ± 0.3	8.8 ± 0.9	73 ± 6

Aus dem Vergleich der thermodynamischen Stabilitätskonstanten und der thermodynamischen Funktionen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Bei allen untersuchten Modellliganden handelt es sich um schwache bis mittelstarke Liganden, deren Stabilitätskonstanten $\log \beta_1^0(25\text{ °C})$ für die jeweiligen NpO_2^+ -Komplexe im Bereich von 0.7 bis 4.5 liegen. Im Vergleich zu den Komplexen der trivalenten Actiniden sind diese um mehrere Größenordnungen niedriger, was auf die Unterschiede in den Komplexbildungseigenschaften tri- und pentavalenter Actinidionen zurückzuführen ist. In Analogie zu den Cm(III)-Komplexen weisen die Monocarboxylate die schwächsten Komplexbildungseigenschaften auf. Während der Vergleich der Stabilitätskonstanten für NpO_2^+ -Acetat ($\log \beta_1^0(25\text{ °C}) = 1.3 \pm 0.3$) und NpO_2^+ -Propionat ($\log \beta_1^0(25\text{ °C}) = 1.3 \pm 0.1$) eine exzellente Übereinstimmung zeigt, ist die Stabilitätskonstante für NpO_2^+ -Formiat ($\log \beta_1^0(25\text{ °C}) = 0.7 \pm 0.2$) deutlich geringer.

- Hydroxycarboxylate, wie das Lactat, Malat und Tartrat weisen dagegen höhere Stabilitätskonstanten, sowohl für die 1:1- als auch die 1:2-Komplexe, auf. Dies resultiert aus der Beteiligung der α -Hydroxy-Gruppe an der Bindung unter Ausbildung eines Chelatringes. Diese Art der Koordination korreliert dabei mit den im Vergleich zu den Monocarboxylaten deutlich weniger positiven Reaktionsenthalpien ($\Delta_r H_m^0$) für die Komplexierungsreaktionen. Wie bereits für andere Chelatliganden beobachtet, ist in diesem Falle ist die Reaktion weniger stark endotherm, jedoch stellt die Zunahme der Entropie nach wie vor die Triebkraft der Komplexierungsreaktionen dar.
- Die höchsten Stabilitätskonstanten werden für die Dicarboxylate erhalten, wobei sich analog den Komplexen der trivalenten Actiniden der folgende Trend ergibt:

$$\log \beta_n^0(T) \text{ Oxalate} > \log \beta_n^0(T) \text{ Malonate} > \log \beta_n^0(T) \text{ Succinate}$$

Der Vergleich der Stabilitätskonstanten für die 1:1-Komplexe zeigt, dass mit abnehmender Kettenlänge des Kohlenstoffgerüsts von vier (Succinat), über drei (Malonat) auf zwei (Oxalat) eine Zunahme der Konstante von nahezu 2.5 Größenordnungen erfolgt.

- Die Reaktionsenthalpien ($\Delta_r H_m^0$) weisen für alle untersuchten Ligandsysteme nur geringe absolute Werte auf, was eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der betrachteten Komplexierungsreaktionen bedeutet. Dies ist von großer Bedeutung für das Komplexierungsverhalten der Liganden unter Nahfeldbedingungen eines Endlagers, wo je nach Wirtsgestein deutlich erhöhte Temperaturen erwartet werden. Eine signifikante Zunahme der Komplexierungsstärke aufgrund der erhöhten Temperatur kann auf Basis der erhaltenen thermodynamischen Funktionen ausgeschlossen werden.

Strukturelle Charakterisierung der Komplexe

Die Struktur der NpO_2^+ -Komplexe mit den verschiedenen organischen Liganden wurde mittels *Extended X-Ray Absorption Fine-Structure*-Spektroskopie (EXAFS) und ATR-Infrarotspektroskopie untersucht. Zusätzlich wurden die experimentellen Ergebnisse durch quantenmechanische Rechnungen zur Stabilität verschiedener Konstitutionsisomere der Komplexspezies ergänzt. Durch die strukturelle Charakterisierung der gebildeten Komplexe wurden die Koordinationsmoden der Liganden an das Metallzentrum bestimmt. Mit Hilfe dieser Ergebnisse lassen sich das thermodynamische Verhalten sowie die spektroskopischen Eigenschaften der gebildeten Komplexe auf molekularer Ebene besser verstehen und sterische Einflüsse der Liganden auf die Komplexstabilität nachweisen. Diese strukturellen Untersuchungen werden im Folgenden am Beispiel der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe näher erläutert.

In Abb. 34 ist schematisch die Reaktion eines Dicarboxylats mit NpO_2^+ unter Bildung eines 1:1-Komplexes gezeigt. Der Ligand bindet in der äquatorialen Ebene an das Metallzentrum, wobei zwischen zwei Koordinationsmoden unterschieden werden kann. Einerseits kann der Ligand *End-On* über eine COO^- -Gruppe an das NpO_2^+ binden, andererseits ist eine *Side-On*-Koordination über beide Carboxylat-Gruppen unter Ausbildung eines Chelatkomplexes möglich. Hierbei sind die Sauerstoffabstände $R(O_{ax})$ der koordinierenden COO^- -Gruppen jeweils gleich, jedoch unterscheiden sich die C_c -Kohlenstoffabstände zum Metallzentrum ($R(C_c)$) für die beiden Bindungsarten signifikant. Im Falle einer *Side-On*-Koordination werden deutlich längere C_c -Abstände im Vergleich zu der *End-On*-Koordination erhalten ($R(C_c)_{End-On} < R(C_c)_{Side-On}$). Die relevanten Kohlenstoffatome sind in der Abbildung farblich hervorgehoben.

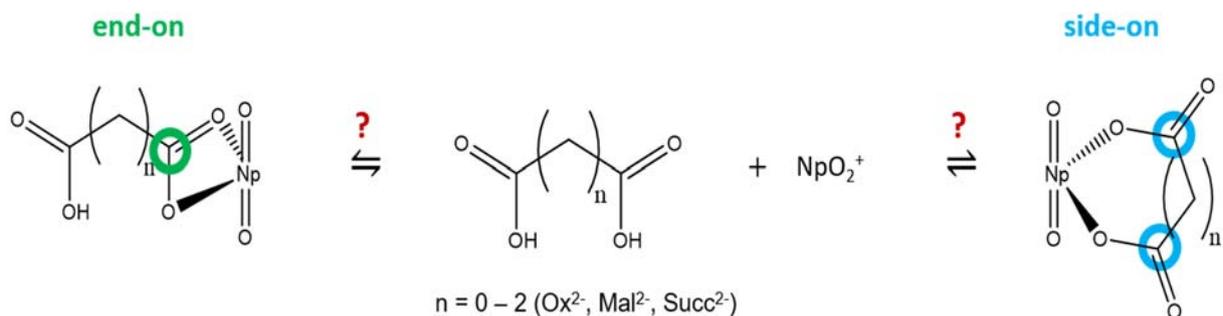
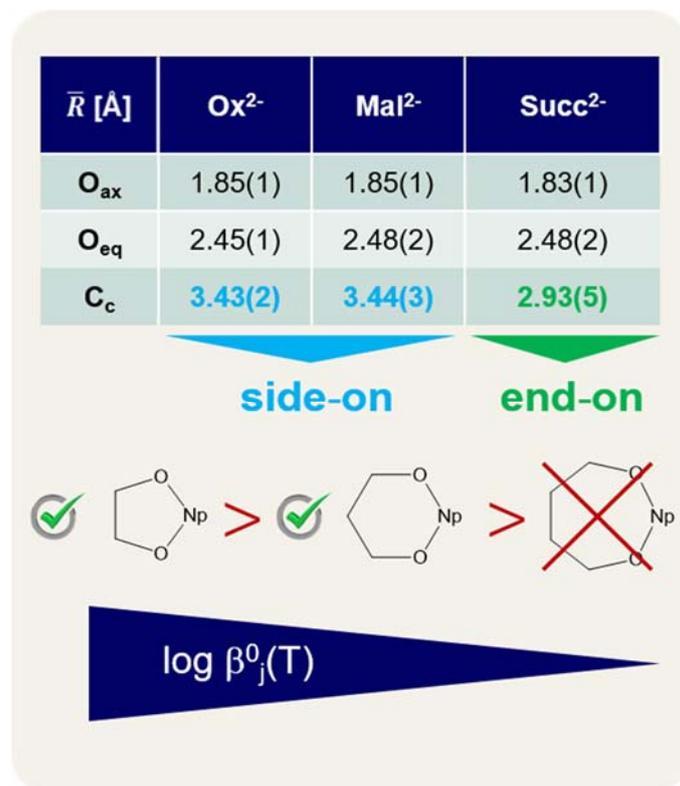


Abb. 34: Mögliche Koordinationsmoden der Dicarboxylat-Liganden Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ in der äquatorialen Ebene des NpO_2^+ -Ions.

Zur strukturellen Untersuchung der NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexe mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$ werden EXAFS-Messungen bei konstantem I_m und $[L^{2-}]_{total}$ unter Variation des pH -Wertes durchgeführt, wodurch sich die Strukturparameter der verschiedenen gebildeten Komplexspezies bestimmen ließen. Die Ergebnisse der EXAFS-Analysen sind in Tab. 8 dargestellt. Die EXAFS-Spektren für alle drei

Ligandsysteme werden im Wesentlichen durch die axialen Sauerstoffatome des NpO_2^+ -Ions ($R(O_{ax}) \approx 1.84 \pm 0.01 \text{ \AA}$) sowie die äquatorialen Sauerstoffatome ($R(O_{eq}) \approx 2.46 \pm 0.03 \text{ \AA}$) in der ersten Koordinationsschale dominiert. Weiterhin wird in der äquatorialen Ebene eine Koordinationszahl zwischen 3.7 und 5.4 erhalten. Dies ist im Rahmen der Fehler bei der Bestimmung von Koordinationszahlen mittels EXAFS-Spektroskopie von ca. ± 1 mit dem Erwartungswert von fünf äquatorialen Koordinationsplätzen in guter Übereinstimmung. Die Abstände der axialen und äquatorialen O-Atome zeigen keinen Unterschied für die verschiedenen Dicarboxylatkomplexe. Somit können mögliche Unterschiede in den Koordinationsmoden der Liganden ausschließlich anhand der Kohlenstoffbindungsabstände bestimmt werden. Wie in Tabelle 8 dargestellt, ist der Kohlenstoffabstand im Falle des Succinats deutlich kürzer ist als bei den Oxalat- und Malonatkomplexen. Ein Vergleich mit den Abständen für verschiedene Monocarboxylatkomplexe zeigt, dass der C_c -Abstand für $Succ^{2-}$ sehr gut mit den Werten für diese übereinstimmt. Monocarboxylate können lediglich über eine COO^- -Gruppe an das Metallzentrum koordinieren, weshalb diese C_c -Bindungsabstände als Referenzgröße für eine *End-On*-Koordination der COO^- -Gruppe an das Metallzentrum dienen. Die Abstände der Kohlenstoffatome bei den Oxalat- und Malonatkomplexen sind hingegen deutlich länger und betragen im Mittel ca. $3.40 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Dieser Abstand lässt sich durch eine *Side-On*-Koordination der Liganden an das Metallzentrum erklären.

Tabelle 8: Bindungsabstände der O- und C-Atome für die Komplexierung von NpO_2^+ mit Ox^{2-} , Mal^{2-} und $Succ^{2-}$, bestimmt mittels EXAFS-Spektroskopie an der $Np-L_{III}$ -Kante.



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

Neben der EXAFS-Spektroskopie lässt sich auch mit der ATR-FT-Infrarotspektroskopie der Koordinationsmodus der Dicarbonsäuren an NpO_2^+ bestimmen. Hierzu werden Infrarotspektren von Referenzlösungen ohne Dicarboxylat und NpO_2^+ sowie der reinen Ligandlösungen als auch der entsprechenden NpO_2^+ -Ligand-haltigen Probenlösungen in D_2O aufgenommen. Durch die Darstellung der Schwingungsspektren als Differenz von jeweils zwei Spektren werden identische Anteile in den Spektren, wie beispielsweise die Schwingungsmoden von H_2O bzw. D_2O oder Artefakte des ATR-Kristalls eliminiert. Weiterhin lassen sich auftretende Änderungen in den Schwingungsmoden des Dicarboxylats oder des NpO_2^+ -Ions leichter erkennen und besser quantifizieren. Die ATR-FT-IR-Differenzspektren von Malonat und Succinat in Anwesenheit von NpO_2^+ als Funktion des pDc -Wertes sind in Abb. 35 gezeigt.

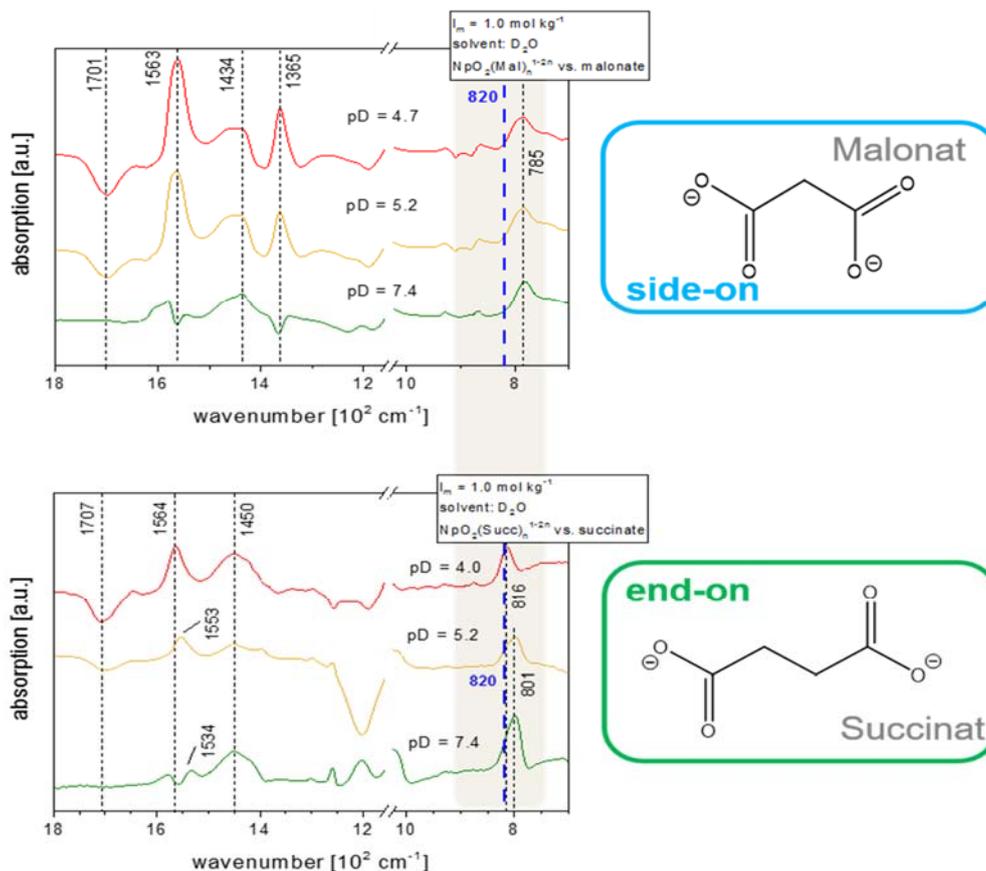
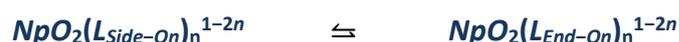


Abb. 35: ATR-FT-IR-Spektren von Malonat und Succinat in Anwesenheit von NpO_2^+ als Funktion des pDc -Wertes. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $I_m = 1.0$, $[L^{2-}]_{total} = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$.

Vergleicht man die Änderungen in den Differenzspektren für das Malonat und Succinatsystem, lassen sich daraus Rückschlüsse auf die Koordinationsmoden der beiden Dicarboxylate an NpO_2^+ ziehen. Die asymmetrische COO^- -Schwingung (ν_{as}) verschiebt sich im Succinatsystem um 30 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen, wohingegen bei Malonat lediglich eine Verschiebung von 16 cm^{-1} auftritt. Der Einfluss des Metallions auf ν_{as} ist für $Succ^{2-}$ somit stärker ausgeprägt als für Mal^{2-} und deutet darauf hin, dass die Carboxylat-Gruppe im Succinat bidentat über beide Sauerstoffatome an das NpO_2^+ bindet. Für Malonat ist dagegen davon auszugehen, dass eine Koordination an NpO_2^+ lediglich über ein O-Atom von jeweils zwei COO^- -Gruppen stattfindet. Umgekehrt ist der Einfluss des Malonats auf die asymmetrische $\nu_3(Np=O)$ -Streckschwingung des NpO_2^+ -Ions stärker als der des Succinats (35 cm^{-1} vs. 19 cm^{-1}) was ebenfalls bestätigt, dass Malonat chelatisierend (*Side-On*) über beide COO^- -Gruppen, Succinat hingegen lediglich über eine COO^- -Gruppe (*End-On*) an das Metallion koordiniert (vgl. Abb. 29). Diese Ergebnisse stehen mit den Ergebnissen der EXAFS-Spektroskopie in sehr guter Übereinstimmung und bestätigen das Komplexierungsverhalten von Malonat und Succinat an NpO_2^+ sowie die Trends in den ermittelten thermodynamischen Daten.

Durch quantenmechanische Rechnungen wurden weitere strukturelle Informationen zu den jeweiligen NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexen erhalten. In Abb. 36 sind die untersuchten Komplexstrukturen schematisch dargestellt. Bei allen quantenmechanischen Rechnungen wird zudem eine vollständige zweite Schale an H_2O -Molekülen um die Komplexe gelegt. Dies erlaubt die Beschreibung von Lösungsmittelleffekten nach dem *Conductor-like Screening Model* (kurz: COSMO). Die berechneten Abstände der axialen (O_{ax}) und äquatorialen Sauerstoffatome (O_{eq}) zum Metallzentrum der Komplexe des NpO_2^+ mit Oxalat, Malonat und Succinat stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der EXAFS-Spektroskopie. Die Kohlenstoffatome zeigen abhängig vom Koordinationsmodus zwei deutlich unterschiedliche Bindungsabstände zum NpO_2^+ . Für die *End-On*-Koordination der Dicarboxylate beträgt der berechnete Abstand ca. 2.87 \AA , für die *Side-On*-Koordination 3.40 \AA . Die EXAFS-Studien ergaben für die $NpO_2(L)_n^{1-2n}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) mit Oxalat und Malonat ebenfalls einen gemittelten Kohlenstoffabstand von 3.40 \AA , was die Bildung von Chelatkomplexen bestätigt. Für die Succinatkomplexe wurde experimentell ein C_c -Abstand von 2.83 \AA bestimmt. Auch dieser Wert stimmt mit den berechneten Abständen für eine *End-On*-Komplexierung sehr gut überein. Die Strukturdaten aus den quantenchemischen Rechnungen bestätigen somit die Interpretation der EXAFS-Ergebnisse.

Zusätzlich wurde die Interpretation der Strukturdaten durch die berechneten Gibbs-Energien für das Koordinationsgleichgewicht zwischen *Side-On*- und *End-On*-Komplexierung des NpO_2^+ mit den hier untersuchten Dicarboxylatliganden untermauert:



Die Gleichungen zur Berechnung der Gibbs-Energien (ΔG_{theo}) der verschiedenen Isomerisierungs-gleichgewichte sind in Abb. 36 gegeben. Dabei entspricht ΔE_g dem energetischen Unterschied der Grundzustandsenergien, ΔE_{vib} dem Energieunterschied in den thermodynamischen Korrekturen und ΔE_{COSMO} dem Unterschied der Solvatationsenergien. Die Energieunterschiede der Isomeren berechnen sich dabei nach $\Delta E_i = E_{Side-On} - E_{End-On}$. Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigen, dass die Gibbs-

Energien für alle NpO_2^+ -Komplexe des Oxalats und Malonats negativ sind und somit das Isomerengleichgewicht auf der Seite der Chelatkomplexe liegt. Im Falle der Succinatkomplexe ist ΔG positiv, und damit die *End-On*-Koordination des Liganden an das Metallzentrum der bevorzugte Koordinationsmodus. Somit werden die postulierten Koordinationsmoden der Dicarboxylate für die jeweiligen Komplexspezies ebenfalls durch die berechneten Gibbs-Energien bestätigt.

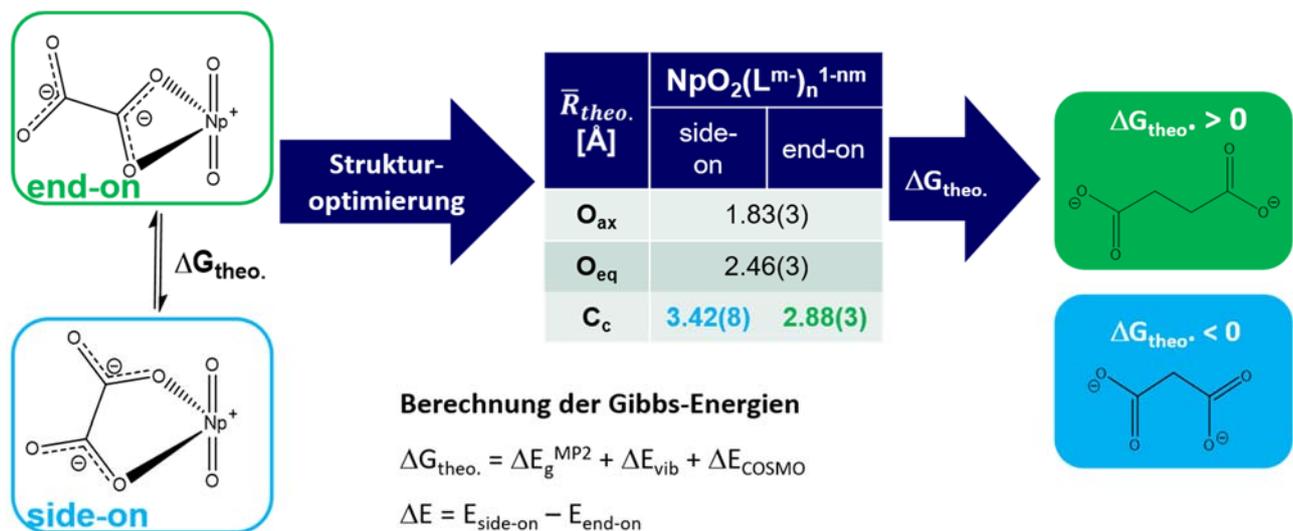


Abb. 36: Quantenmechanische Berechnungen zur Strukturoptimierung der NpO_2^+ -Komplexe mit Oxalat, Malonat und Succinat, sowie die Berechnung der Gibbs-Energien der Koordinationsgleichgewichte zwischen Side-On- und End-On-Komplexierung.

Wesentliche Erkenntnisse aus den Strukturuntersuchungen

In Analogie zu den NpO_2^+ -Dicarboxylatkomplexen wurden weitere umfassende strukturelle Untersuchungen zur Komplexierung von NpO_2^+ mit Lactat durchgeführt. Alle Untersuchungen zur Strukturaufklärung der NpO_2^+ -Komplexe mit Carboxylat-basierten Liganden erfolgten mittels EXAFS- und ATR-FT-IR-Spektroskopie sowie quantenchemischer Berechnungen. Dabei konnte gezeigt werden, dass für die Komplexe des *Oxalats* und *Malonats* die Liganden chelatisierend (*Side-On*) über beide COO^- -Gruppen an das NpO_2^+ koordinieren, *Succinat* hingegen nur über eine COO^- -Gruppe (*End-On*). Die Ausbildung von Chelatkomplexen mit einem 7-Ring in der äquatorialen Ebene des NpO_2^+ -Ions mit *Succinat* ist somit nicht möglich. Im Falle der Lactatkomplexe wurde eine Abhängigkeit des Koordinationsmodus vom pH -Wert beobachtet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich mit steigendem pH_c -Wert der Koordinationsmodus des Lactats von *End-On* auf *Side-On* ändert.

Diese Studien liefern wesentliche Ergebnisse zu den Komplexbildungseigenschaften des NpO_2^+ -Ions und der Struktur der gebildeten Komplexe. Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen stehen dabei in sehr guter Übereinstimmung mit den wesentlichen Ergebnissen und Trends aus den thermodynamischen Studien.

Weitere Details zu der Ermittlung der thermodynamischen Daten, der Bestimmung der binären Ion-Ion-Interaktionskoeffizienten ($\epsilon(i,k)$) der NpO_2^+ -Komplexe mit den untersuchten Modellliganden sowie zu den strukturellen Untersuchungen mittels EXAFS, ATR-FT-IR-Spektroskopie und quantenchemischer Rechnungen können folgenden Publikationen entnommen werden:

- Maiwald, M. M., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *The complexation and thermodynamics of Np(V) with acetate in aqueous solution*, New J. Chem. 42, 7796-7802 (2018). → **Np(V), Acetat**
- Maiwald, M. M., Dardenne, K., Rothe, J., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Thermodynamics and structure of Np(V) complexes with formate. A spectroscopic and theoretical study*, Inorg. Chem. 59/9, 6067-6077 (2020). → **Np(V), Formiat**
- Maiwald, M. M., Trumm, M., Dardenne, K., Rothe, J., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Speciation, thermodynamics and structure of Np(V) oxalate complexes in aqueous solution*, Dalton Trans. 49, 13359-13371 (2020). → **Np(V), Oxalat**
- Maiwald, M. M., Müller, K., Heim, K., Trumm, M., Fröhlich, D. R., Banik, N. L., Rothe, J., Dardenne, K., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Determination of thermodynamic functions and structural parameters of NpO_2^+ lactate complexes*, submitted to New J. Chem → **Np(V), Lactat**

1.2.5 Untersuchungen zur radiolytischen Stabilität von verschiedenen Superplasticizern (AP 5)

Im Rahmen einer Kooperation mit der TU Dresden wurden der kommerzielle (Glenium 51[®]) sowie verschiedene synthetische (45PC2; 45PC6; 52IPEG4,5; Kooperation mit der TU München, Lehrstuhl Bauchemie) Polycarboxylat-Superplasticizer bestrahlt, um die Auswirkungen radiolytischer Zersetzung zu untersuchen. Die Bestrahlung erfolgte mit einer Co-60 Quelle über einen Zeitraum von 27 Tagen und 4 Stunden bei einer Dosisleistung von ca. 0.58 kGy/d (entspricht ca. 15.8 kGy). In Zusammenarbeit mit dem organisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg wurden die bestrahlten Proben massenspektrometrisch untersucht, wobei die Identifikation kleiner Zersetzungsprodukte im Fokus stand. Die Massenspektren der unbestrahlten und bestrahlten Polycarboxylat-Superplasticizer Glenium 51 und 52IPEG4,5 sind in Abb. 37 und 38 gezeigt.

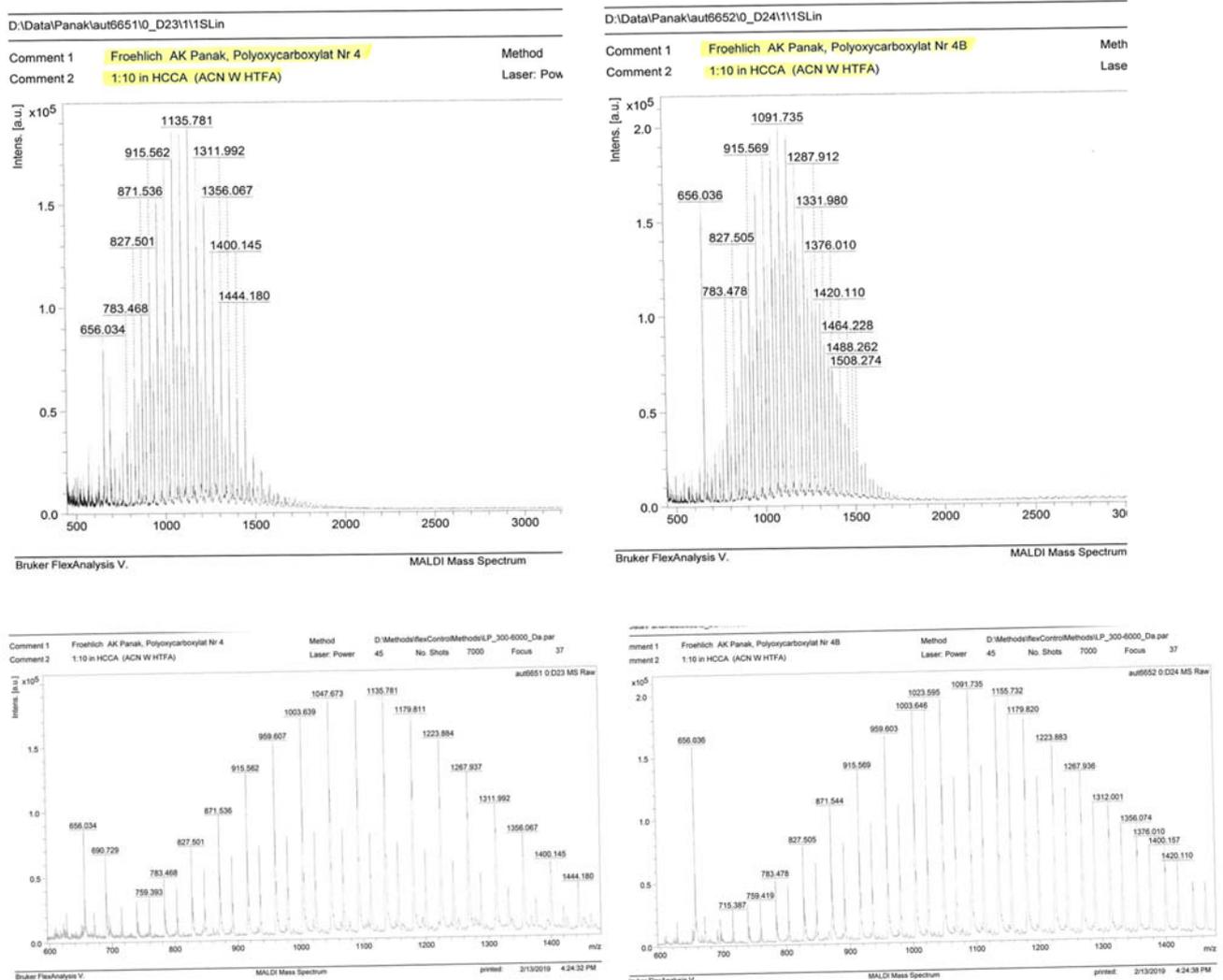


Abb. 37: Massenspektren von Glenium 51 vor und nach γ -Bestrahlung mit 15.8 kGy.

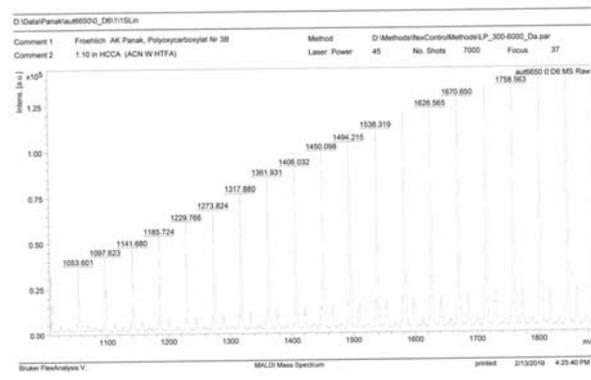
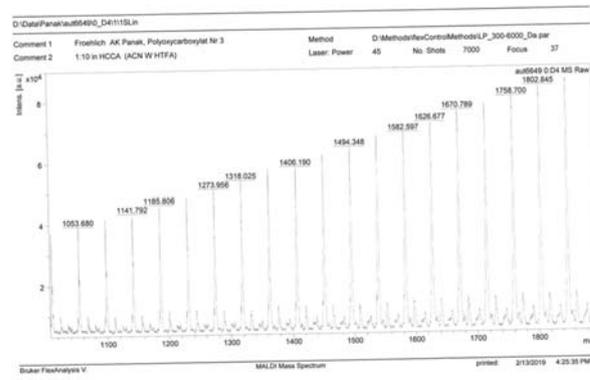
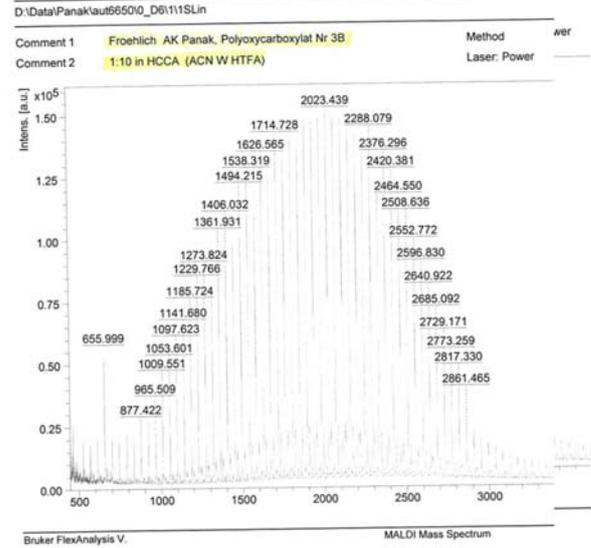
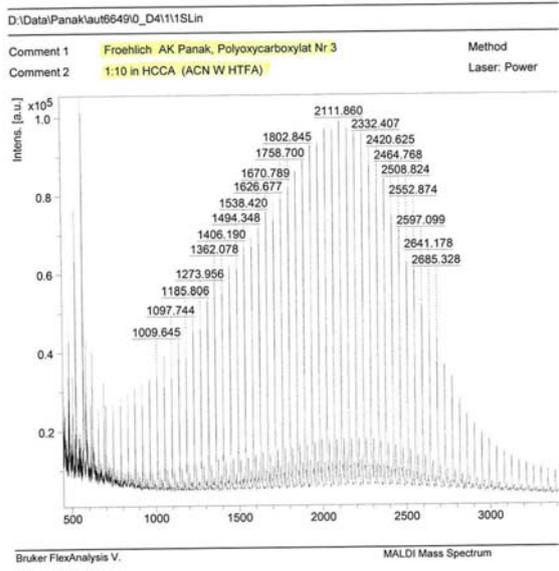


Abb. 38: Massenspektren von 52IPEG4,5 vor und nach γ -Bestrahlung mit 15.8 kGy.

Fazit: Wie in Abb. 37 und 38 gezeigt, sind die Massenspektren der bestrahlten und unbestrahlten Proben von Glenium 51 und 52IPEG4,5 identisch. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass unter den verwendeten Bedingungen (27 Tage und 4 Stunden, Dosisleistung von 0.58 kGy/d) keine radiolytische Zersetzung dieser Makromoleküle auftrat. Auch fluoreszenzspektrometrische Untersuchungen der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit bestrahltem Glenium 51 zeigen identische Ergebnisse zu den in Kap. 1.2.2.2 dargestellten Resultaten. Diese Ergebnisse zeigen sehr eindrucksvoll, dass die Polycarboxylat-Superplasticizer eine sehr große Stabilität gegenüber Radiolyse aufweisen.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigste Position des zahlenmäßigen Nachweises sind die Personalkosten, die zur Finanzierung der Post-Doktoranden (Herr Dr. Daniel Fröhlich, Frau Dr. Katja Hinz, Frau Dr. Jasmin Schießl und Herr Dr. Samer Amayri) verwendet wurden. Die Förderung junger Wissenschaftler war ein wichtiges Ziel dieses Projekts und dient dem Kompetenzerhalt und dessen Ausbau in Deutschland. Die Reisegelder wurden ebenfalls zur Förderung von Nachwuchswissenschaftlern verwendet. Diese ermöglichten eine Teilnahme an internationalen Tagungen und Workshops, was einerseits eine optimale Aus- bzw. Weiterbildung der jungen Nachwuchswissenschaftler im Projekt garantierte und andererseits die Kooperationen mit international anerkannten Partnern verstärkte. Gerade diese Aktivitäten (Ausbildung und Vernetzung) sind von besonderer Relevanz für den Kompetenzerhalt und die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses.

Zudem wurde im Rahmen dieses Projekts eine Handschuhbox aus Plexiglas angeschafft und in Betrieb genommen. Diese ermöglichte eine Durchführung der Experimente bei neutralen bis alkalischen Bedingungen unter Ausschluss von Sauerstoff und Kohlendioxid.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Da es bis zum Anfang des Projekts nur wenige Daten bezüglich des geochemischen Verhaltens von Actiniden im natürlichen Tongestein bei mittleren und hohen Ionenstärken unter dem Einfluss von Zementorganika gab, beschäftigten sich die Arbeiten dieses Teilprojektes mit der Komplexierung von tri- und pentavalenten Actiniden und Lanthaniden mit niedermolekularen zementorganischen Substanzen sowie makromolekularer Zementorganik unter den oben genannten Bedingungen. Schwerpunkt der Arbeiten war dabei die Charakterisierung der Actinid-/Lanthanidkomplexe durch Anwendung verschiedener Speziationmethoden, insbesondere der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), der Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS), der ATR-FT-Infrarotspektroskopie und quantenchemischer Berechnungen sowie die Bestimmung der thermodynamischen Daten für die jeweiligen Komplexierungsreaktionen. Dadurch wurden grundlegende Informationen bezüglich der Komplexbildungsreaktionen sowie der Stabilität der Komplexe mit (zement)organischen Liganden erhalten. Diese Daten ermöglichen eine Beschreibung der aquatischen Chemie von Actiniden unter geochemischen Bedingungen im Nahfeld von radioaktiven Abfällen und sollen in eine thermodynamisch fundierte Sicherheitsanalyse zur Langzeitsicherheit von nuklearen Endlagern einfließen. Die Vorteile dieses thermodynamisch fundierten Ansatzes sind eine wesentlich zuverlässigere Beschreibung des Migrationsverhaltens von Actiniden in natürlichen Systemen und daraus resultierend weitaus belastbarere Prognosen bezüglich der Langzeitsicherheit der Endlagerung.

Des Weiteren wurden grundlegende Erkenntnisse bezüglich des Komplexierungsverhaltens von tri- und pentavalenten Actiniden sowie Lanthaniden erhalten, die auch in anderen wissenschaftlichen Bereichen von großer Bedeutung sind.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Hinblick auf die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans sind folgende Aspekte zu nennen:

Die Ergebnisse aus diesem Teilprojekt tragen entscheidend zum Prozessverständnis hinsichtlich des Einflusses von Zementorganika auf das Migrationsverhalten von Actiniden in Tongesteinen bei. Der Datenbestand bezüglich Komplexierungsreaktionen bei mittleren und hohen Ionenstärken wurde maßgeblich erweitert. Die im Rahmen dieses Projekts erhaltenen Daten sollen in schon bestehende Datenbasen einfließen. Das Projekt liefert somit einen entscheidenden Beitrag für eine thermodynamisch fundierte Sicherheitsanalyse zur Langzeitsicherheit von nuklearen Endlagern. Infolgedessen ist die Anschlussfähigkeit dieses Vorhabens an nachfolgende technisch orientierte Projekte zur Installation eines Endlagers gegeben. Die hier gewonnenen Ergebnisse liefern jedoch nicht nur einen wichtigen Beitrag zu einer sicheren Endlagerung nuklearer Abfälle, es wurden auch wichtige grundlegende Erkenntnisse bezüglich des Komplexierungsverhaltens von Lanthaniden/Actiniden sowie der Aufklärung von Reaktionsmechanismen erhalten.

Mit der Einbindung der Universitäten in das Projekt und der Beteiligung von vielen jungen Wissenschaftlern (Studenten, Doktoranden, Post-Doktoranden) wurde der wissenschaftlich-technische Nachwuchs verstärkt an nukleare Themenbereiche, wie z.B. die Koordinationschemie von f-Elemente sowie an verschiedene fortgeschrittene experimentelle Methoden (TRLFS, ATR-FT-IR, EXAFS) herangeführt. Dadurch wird Kompetenz in diesem Gebiet, insbesondere angewandt auf Fragen der sicheren nuklearen Entsorgung, nicht nur erhalten, sondern maßgeblich ausgebaut. In Anbetracht des Ausstiegsbeschlusses in Deutschland ist die nationale Aufgabe der Entsorgung des durch die Energiegewinnung entstandenen nuklearen Abfalls, der in Deutschland zurzeit oberirdisch oder oberflächennah gelagert wird, dringender als je zuvor und erfordert verstärkt wissenschaftlich-technischen Nachwuchs, der sich in den nächsten Jahrzehnten mit den damit verbundenen wissenschaftlichen Fragestellungen kompetent auseinandersetzt.

5. Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Da an der Thematik dieses Projekts internationales Interesse besteht, befasst sich eine Reihe von Gruppen im europäischen In- und Ausland sowie in den USA ebenfalls mit komplementären Forschungsaktivitäten. Viele dieser Arbeiten sind jedoch nicht von grundlegender Natur. Es bestehen gezielte Kooperationen mit diesen Gruppen, insbesondere in Europa durch EU-geförderte Projekte wie z.B. CEBAMA und CORI. Das Projekt war somit international sehr gut vernetzt und die Erkenntnisse fanden Eingang in eine Vielzahl von weiteren Projekten.

Ein Überblick über den durch die beschriebenen Arbeiten erweiterten Kenntnisstand bezüglich der Komplexierung von Lanthaniden und Actiniden geben die in Kap. 6 aufgelisteten Publikationen, die im Rahmen dieses Teilprojekts veröffentlicht wurden.

6. Veröffentlichungen der Ergebnisse

6.1 Veröffentlichungen in „peer-reviewed“ Journalen

Fröhlich, D. R., Skerencak-Frech, D., Bauer, N., Rossberg, A., Panak, P. J., *The pH dependence of Am(III) complexation with acetate – An EXAFS study*, J. Synchrotron Rad. **22**, 99-104 (2015).

Skerencak-Frech, A., Maiwald, M., Trumm, M., Fröhlich, D. R., Panak, P. J., *The complexation of Cm(III) with oxalate in aqueous solution at T = 20-90 °C: A combined TRLFS and quantum chemical study*, Inorganic Chemistry **54**, 1860-1868 (2015).

Fröhlich, D. R., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Complex formation of Cm(III) with formate studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy*, Appl. Geochem. **61**, 312-317 (2015).

Fröhlich, D. R., Skerencak-Frech, A., Kaplan, U., Koke, C., Rossberg, A., Panak, P. J., *An EXAFS spectroscopic study of Am(III) complexation with lactate*, J. Synchrotron Rad. **22**, 1469-1474 (2015).

Fröhlich, D. R., Trumm, M., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *The complexation of Cm(III) with succinate studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy and quantum chemical calculations*, Inorg. Chem. **55**, 4504-4511 (2016).

Fröhlich, D. R., Kremleva, A., Rossberg, A., Skerencak-Frech, A., Koke, C., Krüger, S., Panak, P. J., *A combined EXAFS spectroscopic and quantum chemical study on the complex formation of Am(III) with formate*, Inorg. Chem. **56**, 6820-6829 (2017).

Skerencak-Frech, A., Trumm, M., Fröhlich, D., Panak, P. J., *Coordination and Thermodynamics of Trivalent Curium with Malonate at Increased Temperatures: A Spectroscopic and Quantum Chemical Study*, Inorg. Chem. **56**, 10172-10180 (2017).

Fröhlich, D. R., Panak, P. J., *A thermodynamical study on the complex formation of Cm(III) with methacrylate*, Applied Geochemistry **92**, 104-109 (2018).

Skerencak-Frech, A., Taube, F., Zanonato, P. L., Acker, M., Panak, P. J., Di Bernardo, P., *A Potentiometric and Microcalorimetric Study of the Complexation of Trivalent Europium with Lactate: The Ionic Strength Dependency of $\log \beta'_n$, $\Delta_r H_{m,n}$ and $\Delta_r S_{m,n}$* , Thermochemica Acta. **679**, 178316 (2019).

Fröhlich, D. R., Maiwald, M. M., Taube F., Plank, J., Panak, P. J., *A thermodynamical and structural study on the complexation of trivalent lanthanides with a polycarboxylate based concrete superplasticizer*, Dalton Trans. **46**, 4093-4100 (2017).

Fröhlich, D. R., Koke, C., Maiwald, M. M., Chomyn, C., Plank, J., Panak, P. J., *A spectroscopic study of the complexation reaction of trivalent lanthanides with a synthetic acrylate based PCE-superplasticizer*, Spectrochim. Acta A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy 207, 270-275 (2019).

Fröhlich, D., Panak, P. J., *The complexation of Eu(III) and Cm(III) with polyacrylate as a model compound for complex polycarboxylates studied by laser fluorescence spectroscopy*, J. Lumin. **212**, 166-170 (2019).

Maiwald, M. M., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *The complexation and thermodynamics of Np(V) with acetate in aqueous solution*, New J. Chem. **42**, 7796-7802 (2018).

Maiwald, M. M., Dardenne, K., Rothe, J., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Thermodynamics and structure of Np(V) complexes with formate. A spectroscopic and theoretical study*, Inorg. Chem. 59/9, 6067-6077 (2020).

Maiwald, M. M., Trumm, M., Dardenne, K., Rothe, J., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Speciation, thermodynamics and structure of Np(V) oxalate complexes in aqueous solution*, Dalton Trans. **49**, 13359-13371 (2020).

Maiwald, M. M., Müller, K., Heim, K., Trumm, M., Fröhlich, D. R., Banik, N. L., Rothe, J., Dardenne, K., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Determination of thermodynamic functions and structural parameters of NpO_2^+ lactate complexes*, New J. Chem. 44, 17033-17046 (2020).

6.1. Konferenzbeiträge

6.1.1. Vorträge

Fröhlich, D. R., Skerencak-Frech, A., Rossberg, A., Panak, P. J., Spektroskopische Untersuchung zur Komplexierung dreiwertiger Actiniden mit Acetat, *GDCh Wissenschaftsforum*, August 30 - September, 2, Dresden (2015).

Skerencak-Frech, A., Maiwald, M., Trumm, M., Fröhlich, D. R., Panak, P. J., Komplexierung von Cm(III) mit Oxalat in wässriger Lösung bei T = 20-90°C. Eine kombinierte TRLFS und quantenchemische Studie, *GDCh Wissenschaftsforum*, August 30 - September, 2, Dresden (2015).

Skerencak-Frech, A., Fröhlich, D. R., Maiwald, M., Trumm, M., Panak, P. J., Complexation of trivalent actinides with clay-organic ligands at T = 20 – 90°C, *15th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Migration 2015*, September, 13 – 18, Santa Fe, USA (2015).

Panak, P. J., Speciation of actinides by time-resolved laser fluorescence spectroscopy, *Ninth International Conference on Nuclear and Radiochemistry – NRC9*, August 29 – September 2, Helsinki, Finland (2016) (**invited**).

Skerencak-Frech, A., Trumm, M., Fröhlich, D., Panak, P. J., *Complexation of Cm(III) with dicarboxylic acids: A combined spectroscopic, thermodynamic and quantum chemical study*, *10th International Conference on the Chemistry and Physics of Actinide Elements, Actinides 2017*, July, 9-14, Sendai, Japan (2017).

Fröhlich, D., Panak, P. J., *Spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung dreiwertiger Actiniden und Lanthaniden mit einem Polycarboxylat-Superplasticizer*, *GDCh Wissenschaftsforum*, September 10 - 14, Berlin (2017).

Maiwald, M. M., Fröhlich, D. R., Rothe, J., Dardenne, K., Rossberg, A., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Structure and thermodynamics of the complexes of Neptunium(V) with dicarboxylates in aqueous solution*, *18th Radiochemical Conference, RadChem 2018*, May 13 – 18, Mariánské Lázně, Czech Republic (2018).

Maiwald, M. M., Fröhlich, D. R., Dardenne, K., Rothe, J., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Complexation of Np(V) with OH functionalized carboxylates: structures and thermodynamics*, *Journées des Actinides 2019*, April 14-18, Erice, Italy (2019).

Skerencak-Frech, A., Maiwald, M. M., Koke, C., Panak, P. J., *Spectroscopic characterization of the thermodynamics of Actinides at elevated temperatures*, *3rd International Workshop on High Temperature Aqueous Chemistry, HiTAC(III)*, June 27, Karlsruhe, Germany (2019).

Maiwald, M., Fröhlich, D., Rothe, J., Dardenne, K., Rossberg, A., Müller, K., Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Speziation, Thermodynamik und Struktur von Np(V)-Carboxylatkomplexen. Eine spektroskopische*

und quantenmechanische Studie, Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie 2019, September 25 – 27, Dresden, Germany (2019).

6.2.2 Poster

Maiwald, M. Skerencak-Frech, A., Panak, P. J., *Komplexierung von Carboxylatliganden als Funktion der Temperatur und Ionenstärke. Eine Absorptions- und EXAFS-spektroskopische Studie, GDCh Wissenschaftsforum, September 10 - 14, Berlin (2017).*

Acker, M., Taube, F., Fröhlich, D., Panak, P., J., *Isothermal titration calorimetry of Eu³⁺-complexation with PCE-superplasticizer, 17th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2019), September 15 - 20, Kyoto, Japan (2019).*

IV. Teil 4

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Geochemische Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen (GRaZ) – Spektroskopische Speziation von Actiniden mit (zement)organischen Liganden.		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Panak, P. J.	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.08.2020	
	6. Veröffentlichungsdatum geplant 31.03.2021	
	7. Form der Publikation Bericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut (PCI)	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -	
	10. Förderkennzeichen 02E11415H	
	11. Seitenzahl 75	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie 53107 Bonn	13. Literaturangaben 17	
	14. Tabellen 8	
	15. Abbildungen 38	
16. Zusätzliche Angaben -		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) -		
18. Kurzfassung Ziel dieses Verbundprojektes ist die Aufklärung des geochemischen Verhaltens von Actiniden im natürlichen Tongestein unter dem Einfluss von Zementalterationsphasen und organischen Zementzusätzen. Die Arbeiten dieses Teilprojektes beschäftigen sich daher mit dem Einfluss diverser Plasticizer und Superplasticizer, die in der Herstellung von Zementen zum Einsatz kommen und im Laufe der Lagerzeit freigesetzt werden können, auf den Quellterm und die Komplexierung von tri- und pentavalenten Actiniden im Temperaturbereich bis 90 °C. Ergänzt werden diese Untersuchungen durch Arbeiten zur Wechselwirkung mit verschiedenen Modellliganden wie Malonat, Succinat, etc. Dadurch wurden wichtige thermodynamische Daten der im geochemischen Milieu im Nah- und Fernbereich eines Endlagers ablaufenden Reaktionen der Actinidionen erhalten. Das Projekt liefert somit einen entscheidenden Beitrag für eine thermodynamisch fundierte Langzeitsicherheitsanalyse von nuklearen Endlagern. Des Weiteren wurden grundlegende Erkenntnisse bezüglich des Komplexierungsverhaltens der trivalenten Actiniden und Lanthaniden erhalten, die auch in anderen wissenschaftlichen Bereichen von großer Bedeutung sind.		
19. Schlagwörter Actiniden, Lanthaniden, Laserfluoreszenzspektroskopie, Zementorganik		
20. Verlag -	21. Preis -	