

Dissertation

**Struktur und Thermodynamik von Komplexen dreiwertiger
Lanthanide/Actinide mit Malat und deren Rückhaltung an
Calciumsilikathydrat-Phasen**

Franziska Taube

2019

Struktur und Thermodynamik von Komplexen dreiwertiger Lanthanide/Actinide mit Malat und deren Rückhaltung an Calciumsilikathydrat-Phasen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Bereich Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Franziska Taube
geboren am 31.03.1988 in Berlin

Eingereicht am 20.08.2019

Diese Dissertation wurde von Juli 2014 bis April 2019 an der Professur für Radiochemie/Radioökologie sowie im Zentralen Radionuklidlabor der TU Dresden angefertigt.

Struktur und Thermodynamik von Komplexen dreiwertiger Lanthanide/Actinide mit Malat und deren Rückhaltung an Calciumsilikathydrat-Phasen

Erster Gutachter: Prof. Dr. Thorsten Stumpf
Zweiter Gutachter: apl. Prof. Dr. Michael Kumke

Tag der Verteidigung: 08.11.2019

Schreiben ist leicht.
Man muss nur die falschen Wörter weglassen.

Mark Twain

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei Prof. Thorsten Stumpf für die Möglichkeit, diese Arbeit in Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf durchführen zu können und für die exzellente Betreuung, u. a. im alljährlichen Doktorandenseminar in Scheffau bedanken. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Betreuerin Frau Dr. Margret Acker für die ständige Diskussionsbereitschaft und für die Hilfestellungen bei Ideenfindungen, nicht nur im Labor.

Herrn Dr. Steffen Taut möchte ich vor allem für die Denkanstöße und Ideen zu verschiedenen radiochemischen Themen danken. Im Sachgebiet „Strahlenschutz“ mit Frau Kobus, ehemals Herrn Krause und Frau Berger fühlte ich mich immer sehr wohl und genoß die gemeinsamen Kaffeerunden.

Harald F. gilt ein besonders großer Dank für die kritischen Korrekturen jeglicher Schreivarbeiten (es ist ein richtiges *opus magnum* geworden) und die Unterstützung bei der Interpretation der IR-Spektren.

Moritz und Astrid B. möchte ich für die Betreuung der Fluoreszenzuntersuchungen bzw. für die Hilfe bei Fragestellungen bezüglich TRLFS-Messungen und für die fortwährende Hilfsbereitschaft danken.

André R. gilt ein besonderer Dank für die Unterstützung bei den EXAFS-Messungen in Grenoble, die Entwicklung hilfreicher Auswertemethoden und den Willen und das Interesse aus jedem komplizierten System das Beste herauszuholen.

Kaitlin und dem Arbeitskreis von Herrn Brunner gebührt mein Dank für die Durchführung und Hilfe bei den NMR-Messungen.

Stephan W., Annette, Nina, Christa, Karsten und dem ganzen Team der Analytik am HZDR gilt ein besonderer Dank für die experimentelle und labortechnische Einführung und Unterstützung bei LSC-, γ - und sonstigen Messungen. Björn D. danke ich für die Hilfe bei den PARAFAC-Analysen, für die anregenden Diskussionen und die schönen Bilder.

Allen Projektpartner des Actinidenverbunds möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Ein ganz besonders großer Dank gilt den Doktoranden, den Post-Doktoranden, Masteranden und wissenschaftlichen Mitarbeitern vom HZDR, die mir immer bei Fragen zur Verfügung standen und mich in den HZDR-Kreis integriert haben. Darunter möchte ich vor allem Thimo, Jan (ein besonderer Dank für die Bereitstellung der Cm-TRLFS-Daten und der sonstigen Hilfen während der heißen Phase der Arbeit), Salim, Natalia, Manuel, Diana, Henry, Konrad, Susi, Hannes, Sebastian, Thomas R., Roger, Juliane, Robin, Ivan, Stephan H. und Julia hervorheben, mit denen man auch außerhalb des Labors sehr viel Spaß haben kann. Ganz speziell möchte ich meinem Kollegen Thomas Z. für die Hilfe im Labor danken.

Danke auch an meine Mädels vom Studium Maria, Cemena, Kathleen und Kerstin dafür, dass wir uns beim Studium gegenseitig unterstützt und danach nicht aus den Augen verloren haben. Corni, danke, dass du mir gezeigt hast, dass man seinen Partner auch vollends unterstützen kann ohne viel vom eigentlichen wissenschaftlichen Thema zu verstehen.

Letztendlich danke ich natürlich meiner Familie, ohne die diese Arbeit und das Chemie-Studium so nicht möglich gewesen wäre und die mir mit ihrer immerwährenden Liebe und Unterstützung Kraft gegeben haben diese Arbeit zu Ende zu bringen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielstellung	5
3	Kenntnisstand der Forschung	7
3.1	Lanthanide (Ln) und Actinide (An)	7
3.1.1	Vorkommen und Anwendung.....	7
3.1.2	Chemische und elektronische Eigenschaften.....	8
3.1.3	Koordinationschemie	10
3.1.4	Fluoreszenzspektroskopie.....	13
3.1.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	18
3.2	Zementphasen für die Radionuklidretention	20
3.2.1	Zementzusammensetzung und Strukturmodell.....	20
3.2.2	Betonzuschlagmittel	23
3.2.3	Wechselwirkung von Radionukliden mit Zement	25
3.3	Modellliganden.....	27
4	Methoden und Materialien.....	30
4.1	Chemikalien und Präparation wässriger Lösungen	30
4.2	Batchexperimente mit CSH-Phasen	31
4.3	Auswertung der Batchexperimente (K_d -Wert-Bestimmung) und allgemeine experimentelle Unsicherheiten.....	32
4.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS-Spektroskopie)	34
4.5	Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)	39
4.6	Isotherme Titrations-Mikrokalorimetrie (ITC).....	41
4.7	Weitere spektroskopische und analytische Methoden	44
4.8	Ab-initio Molekulardynamische (AIMD) Simulationen.....	47
4.9	Specific Ion Interaction Theory (SIT).....	47
5	Ergebnisse und Diskussion.....	51
5.1	Komplexierung von Ln(III)/An(III) mit organischen Modellliganden.....	51
5.1.1	Kalorimetrische Untersuchungen zu den Liganden Malat, Lactat und Oxalat	51
5.1.2	Photometrische Untersuchungen der Nd(III)/Am(III)-Mal-Komplexierung ($pH < 6$)	61
5.1.3	TRLFS-Untersuchungen der Eu(III)-Mal-Komplexierung ($pH < 6$)	64
5.1.4	IR-spektroskopische Untersuchungen der Nd(III)-Mal-Komplexierung ($pH < 6$)	66

5.1.5	EXAFS-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische AIMD-Berechnungen zur Am(III)-Mal-Komplexierung ($pH < 6$).....	70
5.1.6	Strukturelle Untersuchungen der Am(III)-Mal- ($pH > 6$) und der Am(III)-Succinat-Komplexierung.....	75
5.2	Einfluss von Mal auf die Ln(III)/An(III)-Rückhaltung an CSH-Phasen	80
5.2.1	PXRD- und TGA-Untersuchungen	80
5.2.2	Batchsorptionsexperimente.....	82
5.2.3	TRLFS-Untersuchungen	83
5.2.4	EXAFS-Spektroskopie.....	91
5.2.5	IR-Spektroskopie.....	96
5.2.6	NMR-Spektroskopie.....	98
5.2.7	Interpretation der Ergebnisse des Ln(III)/An(III)-Mal-CSH-Systems	101
6	Zusammenfassung und Ausblick	104
7	Anhang Publikationen und Konferenzbeiträge.....	i
8	Anhang Versicherung und Erklärung	xl
9	Anhang Tabellen und Abbildungen	iii
10	Anhang Literatur	xviii

Abkürzungsverzeichnis

ACW	künstliches Zementporenwasser, engl. <i>artificial cement pore water</i>
An	Actinid
BZM	Betonzuschlagmittel
C/S	Calcium zu Silicium
CSH	Calciumsilikathydrat
DFT	Dichtefunktionaltheorie, engl. <i>density functional theory</i>
DW	Debye-Waller Faktor
EXAFS	engl. <i>extended x-ray absorption fine structure</i>
FT	Fourier Transformation
HCP	Zementstein, engl. <i>hardened cement paste</i>
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital, engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>
HSAB	Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen, engl. <i>hard and soft acids and bases</i>
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
ICCD	spezieller Bildsensor, engl. <i>intensified charge-coupled device</i>
I_m / I_M	molale/ molare Ionenstärke
IR	infrarot, engl. <i>infra-red</i>
K_d	Verteilungskoeffizient
Lac	Lactat
Ln	Lanthanid
$\log \beta$	Stabilitätskonstante/ Komplexbildungskonstante
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
Mal	Malat
Nd : YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
NEA-TDB	Thermodynamische Datenbank der <i>Nuclear Energy Agency</i>
NIST	Nationales Institut für Standards und Technologie
NMR	Kernspinresonanz, engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung, engl. <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
OPO	optisch parametrischer Oszillator, engl. <i>optical parametric oscillator</i>
Oxa	Oxalat
PARAFAC	Parallele Faktoranalyse, engl. <i>parallel factor analysis</i>
PCA	Hauptkomponentenanalyse, engl. <i>principle component analysis</i>
R	interatomarer Bindungsabstand
RN	Radionuklid
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung, engl. <i>small-angle neutron scattering</i>
SIT	<i>Specific Ion Interaction Theory</i>
Suc	Succinat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TRLFS	<i>time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy</i>
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar, engl. <i>visible</i>

XANES	engl. <i>X-ray absorption near-edge structure</i>
XRD	Röntgenbeugung, engl. <i>X-ray diffraction</i>
Z	Ordnungszahl, Kernladungszahl

1 Einleitung

Den Unfall im Kernkraftwerk Fukushima Daiichi in Japan im Jahr 2011, dessen Folgen für die Bevölkerung und Auswirkungen auf die Umwelt nahm die Bundesregierung zum Anlass, die Nutzung der Kernspaltung in Deutschland zur Energiegewinnung vorzeitig, d. h. bis zum Jahre 2022, zu beenden. Heute, im Jahre 2019, sind noch 7 der ursprünglich 17 im Jahr 2011 betriebsbereiten Kernkraftwerke an das deutsche Stromnetz angeschlossen.^{1,2} Die Energie aus der Kernspaltung (Kernenergie) trägt heute neben der Energie aus Öl, Erdgas, Kohle und den erneuerbaren Energien mit einem Anteil von 6 % zu den Primärenergien bei (Abbildung 1.1).³ Aufgrund des anstehenden Rückbaus stillgelegter Anlagen und der Entsorgung des Kernbrennstoffes besteht somit – trotz des Ausstiegs aus der Kernenergie – auch in Zukunft in Deutschland ein hoher Forschungsbedarf auf dem Gebiet der Radionuklide (RN).⁴

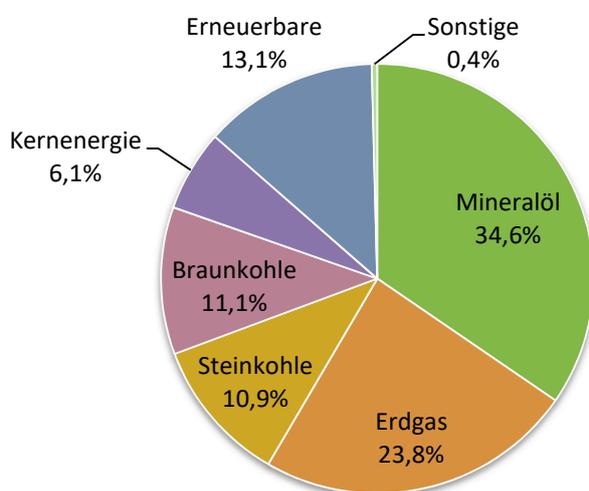


Abbildung 1.1: Anteile der Energieträger an der Primärenergie in Deutschland (2017)³

Seit der Verabschiedung des Standortauswahlgesetzes im Jahr 2013⁵ ist die Suche nach einem sicheren Endlagerstandort hochradioaktiver Abfälle gesetzlich geregelt. Ziel ist es, den nuklearen Abfall aus den Leistungsreaktoren, der bis 2022 etwa 10.300 Tonnen Schwermetall in Form bestrahlter Brennelemente beinhalten wird, in tiefen geologischen Formationen für 1 Million Jahre sicher zu verwahren.^{1,2} Somit hat die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Actiniden (An) eine neue Aktualität erlangt.

In den ersten 100 Jahren nach der Entnahme der Brennelemente aus den Reaktoren wird die Radioaktivität des abgebrannten Kernbrennstoffes durch die Spaltprodukte (FP, engl. *fission products*, Massenanteil 3,25 %), insbesondere ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{137}Cs und $^{137\text{m}}\text{Ba}$ bestimmen (Abbildung 1.2). Die minoren An (MA) Neptunium, Americium und Curium nehmen zwar nur einen geringen Massenanteil des abgebrannten Kernbrennstoffes ein (0,06 %), jedoch bestimmen sie maßgeblich dessen Radiotoxizität in den folgenden rund 1000 Jahren (Abbildung 1.2). Nicht nur die Nuklide der minoren An mit kürzeren Halbwertszeiten

wie ^{241}Am (432 a), ^{243}Am (7370 a) und ^{244}Cm (18 a), sondern auch ^{240}Pu (6561 a) und ^{241}Pu (14 a) sind in dieser Zeit aktivitätsbestimmend. Die langlebigen RN wie z.B. ^{239}Pu ($2,4 \cdot 10^4$ a) und ^{237}Np ($2,1 \cdot 10^6$ a) sind 10.000 Jahre und länger aktivitätsbestimmend.^{2,6}

Nach etwa 200.000 Jahren ist die Radiotoxizität der endgelagerten Abfälle auf das Niveau von Natururan abgeklungen (Abbildung 1.2).

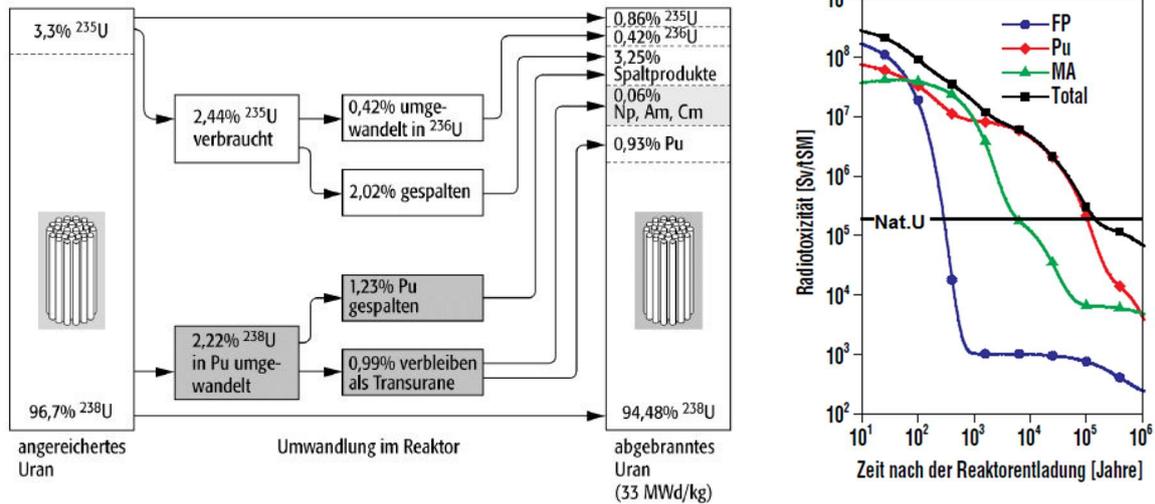


Abbildung 1.2: Zusammensetzung des Kernbrennstoffs eines Leichtwasserreaktors vor und nach dem Einsatz im Reaktor⁷ (links). Entwicklung der Radiotoxizität in einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs mit der Zeit. tSM – Tonne Schwermetall, MA – minore Actinide, FP – Fission products (dt. Spaltprodukte), Pu – Plutonium (rechts).⁶

Durch die reduzierenden Bedingungen in einem tiefen geologischen Endlager werden die Transurane Am und Cm bevorzugt in Oxidationsstufe +III und Pu in +III bzw. +IV vorliegen. Damit eignen sich dreiwertige Lanthanide (Ln) aufgrund ihrer chemischen Homologie für Untersuchungen als nicht-radioaktive Analoga für An(III). Isotope der Ln – wie ^{144}Nd , ^{147}Sm , ^{149}Sm , ^{151}Sm und ^{155}Eu – werden außerdem als Spaltprodukte während der Uranspaltung gebildet, wobei einige dieser Nuklide zusätzlich als starke Neutronenabsorber bzw. sog. Neutronengifte in Reaktoren wirken können.²

Unabhängig davon sind Untersuchungen der physiko-chemischen Eigenschaften der Ln zur Optimierung ihrer Trennprozesse aus den Erzvorkommen, für technische Fertigungsprozesse, für die Entwicklung neuer Technologien und medizinischer Anwendungen von zentraler Bedeutung in der heutigen Forschung und der Industrie.⁸⁻¹⁰ Zudem ist die Abtrennung von Ln und An ein wichtiger Bestandteil der *Partitioning & Transmutation*-Strategie.¹¹⁻¹⁵

Ein Multibarrierenkonzept aus geologischen und (geo-)technischen Barrieren soll die Sicherheit eines Endlagers für wärmeentwickelnde hochradioaktive Abfälle gewährleisten und die Migration der RN in die Biosphäre und damit in die Nahrungskette der Menschen verhindern. Dabei müssen sowohl natürliche Faktoren des Standorts wie Verfügbarkeit natürlicher Ressourcen, seismische und vulkanische Stabilität, Grundwasserchemie als auch technische Faktoren wie Abfallformen, Abfallgebinde und Baumaterialien beachtet werden. Die geologische Barriere stellt das Wirtsgestein dar, für das nach heutigem wissenschaftlichem Kenntnisstand Tongesteine, Steinsalz und kristalline Formationen (z. B. Granit) als geeignet erscheinen. Da in Deutschland alle drei Arten von Wirtsgesteinen vorkommen, müssen nach dem Stand-

ortauswahlgesetz alle drei Formationen für ein Endlager betrachtet werden. Während Steinsalz eine hohe Wärmeleitfähigkeit und hohe Eigenstabilität zeigt sowie praktisch undurchlässig gegenüber Gasen und Flüssigkeiten ist, zeichnen sich Tongesteine vor allem durch eine hohe Sorptionskapazität gegenüber Metallen aus. Kristallingestein wird durch eine hohe Temperaturbelastbarkeit und eine hohe Festigkeit charakterisiert. Die teilweise Zerklüftung von Kristallingestein und die damit einhergehende Instabilität gegen Wasser machen hier eine weitere technische Barriere notwendig. Als Konsequenz der unterschiedlichen Gesteinseigenschaften müssen Endlager-, Behälter- und Sicherungskonzepte an die jeweiligen Bedingungen angepasst werden. ^{4,16,17}

Es existieren zurzeit vier Standorte in Deutschland, die bereits als Lagerort für schwach- bis mittelradioaktive Abfälle (Schacht Konrad in Salzgitter, Morsleben) oder als Forschungseinrichtung dienen (Asse, Gorleben). Bis 2031 soll ein Standort für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle in Deutschland festgelegt werden. ¹⁸

Beton- bzw. zementbasierte Materialien spielen unabhängig vom Wirtsgestein in allen potentiellen Endlagern für wärmentwickelnde radioaktive Abfälle als auch für schwach- bis mittelradioaktive Abfälle eine entscheidende Rolle. Zum einen sind diese Materialien Bestandteil der geotechnischen Barriere in Schachtverfüllungen und -verschlüssen und zum anderen werden sie zur Konditionierung des radioaktiven Abfalls verwendet. Neben der extremen Härte und der hohen chemischen Resistenz gegenüber Auslaugungsprozessen ist vor allem das hohe Rückhaltevermögen bei ihrem Einsatz als Verfestigungsmaterial von schwermetallhaltigen Abfällen entscheidend. ¹⁹⁻²⁵

Zement stellt das Bindemittel des Betons dar. Der heute übliche Portlandzement besteht aus Kalkstein, Ton, Sand und Eisenerz, die zu Zementklinker gebrannt werden und daraufhin durch Hydratation zu Zementstein erhärten. Calciumsilikathydrate (CSH, $m\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) bilden mit bis zu 70 Gew.-% die Hauptphase des Zementsteins und sind für die Härte und Kompressionsstärke des Betons maßgebend. CSH-Phasen zeigen durch ihren Schichtaufbau aus CaO-Polyeder und SiO_2 -Tetraedern Ähnlichkeiten zu Tonmineralen. ²⁶⁻²⁸

Falls Wasser (Störfall-Szenario) in ein Endlager gelangt, könnte sich der Beton bzw. der Zement über einen langen Zeitraum langsam auflösen. Auch würden die technischen Behälter korrodieren und die RN freigesetzt werden. Durch die Auslaugung von Natronlauge und Kalilauge (und späterer Auslaugung von Portlandit und CSH-Phasen) aus dem Zement würde während dieser Zementdegradation ein hochalkalisches und hochsalinares chemisches Milieu im Endlager vorherrschen. Unter diesen chemischen Bedingungen überwiegen Sorptions- und Ausfällungsreaktionen der RN (Abbildung 1.3). ^{19,29}

CSH-Phasen zeigen eine hohe Aufnahmefähigkeit bezüglich positiv geladener Ionen und können damit entscheidend für den Immobilisierungsprozess von kationischen RN sein. ^{30,31} Dafür sind nicht nur reine Sorptionsprozesse, sondern auch Einbauprozesse verantwortlich (Abbildung 1.3). Gelöste Komplexe und kolloidale Spezies hingegen können die Migration von RN ermöglichen. Komplexierungsreaktionen mit anorganischen und organischen Liganden sind daher wesentliche Mobilisierungsprozesse für RN. Über natürliche Grund- und Formationswässer können organische Liganden in Form von Huminstoffen, als Tonorganik des Wirtsgesteins, als Cellulose bzw. deren Abbauprodukte und als Zementadditive in ein Endlager eingetragen werden. Sie umfassen somit niedermolekulare bis makromolekulare Verbindungen.

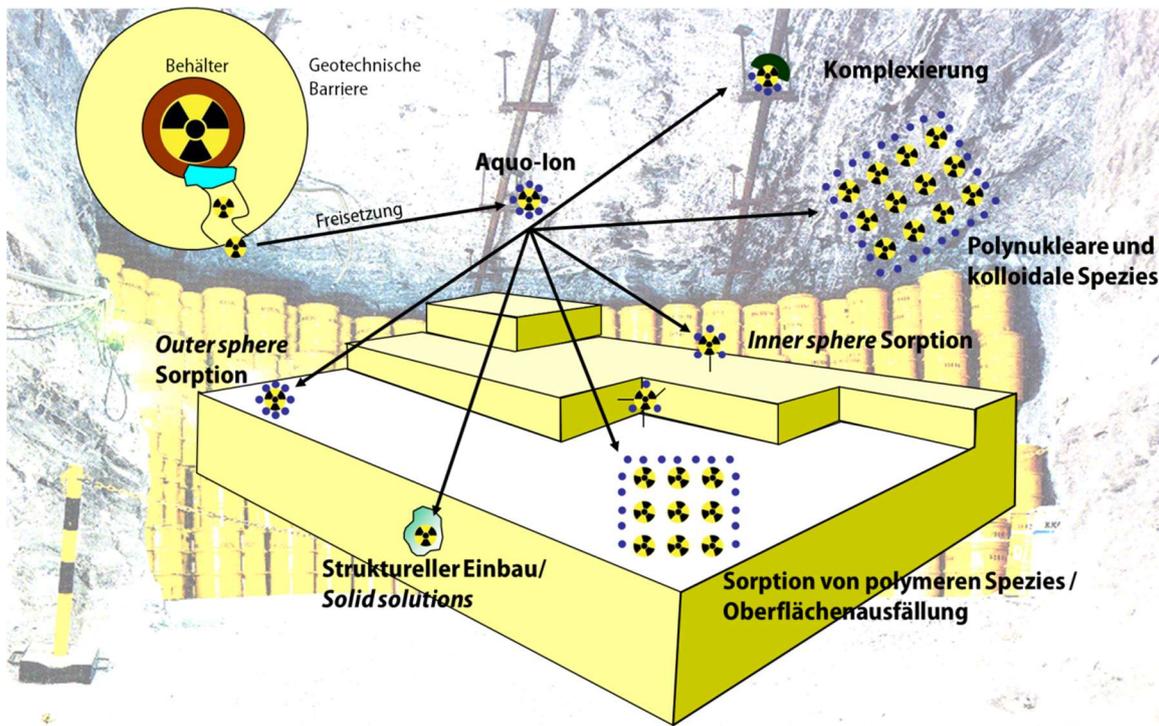


Abbildung 1.3: Darstellung wichtiger Wechselwirkungen von Metallen mit der Geosphäre, adaptiert aus Manceau *et. al* ³²

Im Gegensatz zu den Huminstoffen und der Tonorganik ist die Rolle der Zementadditive für eine mögliche RN-Mobilisierung bisher unzureichend betrachtet worden. Organische Zementadditive, auch Beton-zuschlagmittel (BZM) genannt, werden dem Zement beigemischt, um dessen Eigenschaften zu optimieren. Sie sind meist Mischungen aus diversen niedermolekularen Hydroxycarboxylaten (Citrat, Gluconat) bis hin zu modifizierten Polymeren (Polycarboxylatether). ^{33,34} Durch die Zementdegradation würden sie freigesetzt und durch Wechselwirkungen mit den RN zur Erhöhung der RN-Löslichkeit beitragen. Dadurch würden sie die RN-Rückhaltung im Endlagernahfeld maßgeblich beeinflussen. Bisherige Arbeiten über den Einfluss von BZM auf die Hydratation des Zements führten zu einem grundlegenden Prozessverständnis. ³⁵⁻⁴⁴ Der Einfluss von BZM auf die RN-Aufnahme in Zement wurde bisher in der Literatur wenig betrachtet, insbesondere auf molekularer Ebene. ⁴⁵⁻⁴⁷

2 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Wechselwirkungen von dreiwertigen Ln/An mit ausgewählten (α -hydroxy-)carboxylathaltigen Liganden in An- und Abwesenheit von Calciumsilikathydrat-Phasen zu untersuchen und diese auf thermodynamischer und molekularstruktureller Basis zu beschreiben.

Hauptaugenmerk liegt dabei auf umfassenden Untersuchungen mit der α -Hydroxydicarboxylsäure Äpfelsäure (H_2Mal , $COOH-CH_2-CH(OH)-COOH$) als typischen Vertreter der hydroxycarboxylathaltigen Betonzuschlagmittel (BZM). Milchsäure (HLac, $COOH-CH(OH)-CH_3$) und Oxalsäure (H_2Oxa , $COOH-COOH$), die hier neben Mal in untergeordnetem Maße betrachtet werden, sind ebenfalls typische Vertreter der (Hydroxy-)Carboxylate und sind sowohl in der Natur als auch in technischen Prozessen weit verbreitet (detaillierte Informationen zu den Liganden sind in Kapitel 3.3 zu finden).

Als Vertreter der 4f- und 5f-Elemente wurden aufgrund ihrer ähnlichen Ionenradien Nd(III) und Am(III)⁴⁸, und aufgrund der außergewöhnlichen Lumineszenzeigenschaften zusätzlich Eu(III) und Cm(III) ausgewählt (siehe Kapitel 3.1.4).

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Der erste Teil beschäftigt sich mit den Komplexbildungsreaktionen von Ln(III)/An(III) mit Mal, Lac und Oxa mittels Titrationskalorimetrie und spektroskopischer Methoden. Neben den Stabilitätskonstanten werden die in der Literatur sehr wenig betrachteten Enthalpien der Komplexbildungsreaktionen bestimmt und mithilfe der *Specific Ion Interaction Theory* (SIT) auf den Standardzustand ($I_m = 0$, $T = 298,15$ K, $p = 1$ bar) extrapoliert. Die Strukturaufklärung der Komplexe ist wichtig, um ein detailliertes Verständnis zu Bindungsmechanismen zu erlangen und thermodynamische Daten gezielt interpretieren zu können.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich aufbauend auf den Betrachtungen der binären Systeme mit Untersuchungen des ternären Ln(III)/An(III)-Mal-CSH Systems. Dabei wird die Konkurrenzreaktion zwischen Komplexbildungs- und Einbauprozess von Ln(III)/An(III) an CSH-Phasen unter Einfluss von Mal sowohl mithilfe struktursensitiver Methoden untersucht als auch durch thermodynamische Konstanten (K_d -Wert) charakterisiert. Die Thematik der Arbeit ist in Abbildung 2.1 schematisch zusammengefasst.

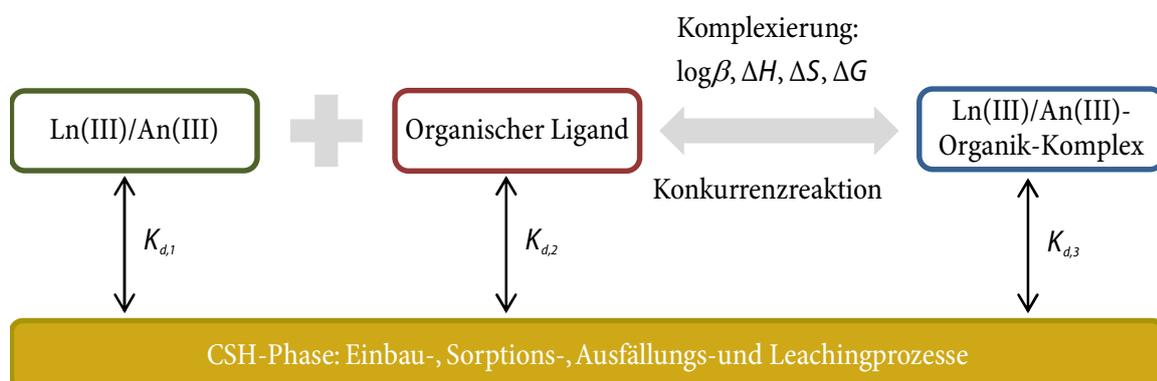


Abbildung 2.1: Schema zur Aufgabenstellung dieser Arbeit, adaptiert von Keith-Roach⁴⁹

Damit soll diese Arbeit einen Beitrag zum Verständnis der fundamentalen Prozesse im System An(III)-organischer Ligand-Zementphase liefern. Dieses Verständnis ist wichtig für die Modellierung und Beschreibung möglicher Mobilisierung- und Immobilisierungsprozesse von RN in einem nuklearen Endlager und damit eine zuverlässige Risikobewertung.

3 Kenntnisstand der Forschung

3.1 Lanthanide (Ln) und Actinide (An)

3.1.1 Vorkommen und Anwendung

Die Ln bilden zusammen mit Lanthan, Yttrium und Scandium die Gruppe der Seltenerdmetalle. Jedoch sind diese Metalle nicht so selten wie der Name suggeriert. In der Natur kommen die Seltenen Erden in einer Vielzahl von Mineralien vor. Die Hauptquellen sind Monazit (Ln, Th)PO₄, Bastnäsit LnFCO₃ und Xenotim (Y, Ln)PO₄, wobei die ersten beiden genannten Mineralien bevorzugt die leichteren und Xenotim die schwereren Seltenerdmetalle enthält. Vielfach liegen die Seltenen Erden aufgrund der ähnlichen Ionenradien vergesellschaftet vor. Die Trennung der Ln ist sehr aufwendig und wird kommerziell in erster Linie durch Flüssig-Flüssig-Extraktion erreicht; sie kann aber auch über Ausfällungs- und Kristallisationsprozesse oder über Ionenaustauscher realisiert werden.⁵⁰ Aufgrund der extensiven Verwendung der Seltenen Erden in der Elektronikindustrie (Magnete, Bildschirme), der Telekommunikation (Glasfaserkabel) und im Automobilbau (Hybridantrieb) ist die Nachfrage nach diesen Metallen in den letzten Jahren rasant gestiegen (Abbildung 3.1). China stellt dabei 80 % des weltweiten Angebots zur Verfügung.

Nachfrage nach Seltenen Erden in China nach Anwendungsgebiet in den Jahren 2011 und 2016 (in Tonnen REO*)

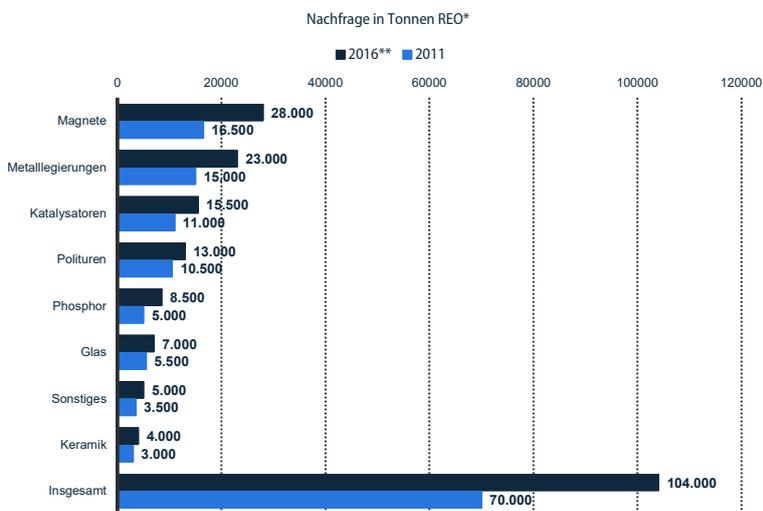


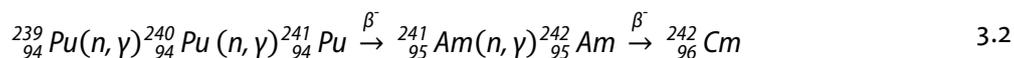
Abbildung 3.1: Nachfrage nach den Seltenerdmetallen in China nach Anwendungsgebiete; * – Rare Earth Oxids (dt. Seltene Erden); ** – Prognose; Quellen: IMCOA; Experte(n) (Kingsnorth, D.J.) © Statista 2013

Unter den An bilden nur Uran und Thorium eigene Minerale wie Pechblende (Uraninit) oder Coffinit bzw. Thorit, sind aber auch in Ln-haltigen Mineralien wie Monazit enthalten. Die primordialen Nuklide ²³²Th, ²³⁵U und ²³⁸U sind Ausgangspunkt der heute noch bestehenden natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen.

Neben Neptunium und Plutonium (^{239}Np , ^{239}Pu und ^{244}Pu), die ebenfalls in Spurenkonzentrationen in Uranerzen vorkommen, sind auch Actinium und Protactinium natürlich auftretende An. ⁵¹⁻⁵⁴

Seit Henry Becquerel im Jahr 1896 die natürliche Radioaktivität in Uransalzen entdeckte und Pierre und Marie Curie daraufhin die radioaktiven Elemente Polonium und Radium nachwiesen, nahm die Forschung in diesem Bereich einen rasanten Aufschwung. Im Jahr 1938 entdeckten Otto Hahn und Mitarbeiter die Kernspaltung, indem sie Uran mit Neutronen bestrahlten. Das erste Kernkraftwerk zur Stromerzeugung ging weltweit 1954 in Obninsk (Russland) in Betrieb, während es in Deutschland Anfang der 1960er Jahre zur Inbetriebnahme des ersten Kernkraftwerks kam. Seitdem wird die Kernspaltung zur Erzeugung von Nutzwärme in Kernkraftwerken großtechnisch eingesetzt. Der Hauptanteil der heute existierenden Transurane wird in den Brennstäben der Kernkraftwerke produziert. Als Falloutnuklide bei Waffentests und durch Unfälle in kerntechnischen Anlagen werden sie in die Umwelt eingetragen.

Die Kernspaltung des Spaltmaterials ^{235}U (bzw. $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ -Mischoxid MOX oder ^{232}Th), die in den Reaktoren der Kernkraftwerke stattfindet, liefert die Nutzwärme zur Stromerzeugung. Ausgehend von ^{238}U finden neben der Kernspaltung auch zahlreiche andere Kernreaktionen statt, die durch den Neutronenfluss im Reaktor verursacht werden. Die Elemente Np, Pu, Am und Cm werden durch sukzessive Neutroneneinfangreaktionen, (n, γ)-Reaktionen aus U gebildet (Gleichungen 3.1 und 3.2). Außerdem entstehen als Produkte der Uran- bzw. Pu-Spaltung neben ^{131}I , ^{99}Tc und ^{137}Cs u. a. auch viele Isotope von Eu, Nd und Sm. ^{2,55,56}



Die Kernspaltung und die damit einhergehende Bildung der Ln findet jedoch nicht nur künstlich in Kernreaktoren statt; sie wurde auch natürlich hervorgerufen. In dem Naturreaktor in Oklo in Gabun (Afrika) fand vor etwa zwei Milliarden Jahren aufgrund der hohen Urankonzentrationen in den Pechblendenlagen und des damals noch sehr hohen $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisses eine natürliche Kettenreaktion statt. Diese ist mittlerweile zum Erliegen gekommen. Der Naturreaktor kann für Mobilitätsuntersuchungen von An als ein natürliches Analogon herangezogen werden. Dabei wurde festgestellt, dass die meisten entstandenen An trotz porösem Gestein und der Anwesenheit von Wasser an oder sehr nahe an ihrem Entstehungsort verblieben. ⁵⁷⁻⁶¹

Im Untergrund Nevadas (Nevada Test Sites) wurde eine Pu-Migration, z. B. von Pu(IV)-Spezies festgestellt. Pu(IV) galt lange als quasi unlösliche Spezies aufgrund der geringen Löslichkeit in Grundwasser und der starken Sorption an Mineralien. Jedoch bildet es mobile Kolloide, die auf dem Wasserweg in die Umwelt transportiert werden können. ⁶²⁻⁶⁵

3.1.2 Chemische und elektronische Eigenschaften

Lanthanide (Ln) und Actinide (An) stellen die Gruppe der f-Elemente im Periodensystem dar. Alle Ln, d. h. Ce (Z = 58) bis Lu (Z = 71) kommen natürlich vor (Ausnahme: Pr) und weisen stabile Isotope auf. Ln liegen überwiegend als dreiwertige Kationen vor, wobei einige Ln wie Ce, Pr, Tb bzw. Sm, Eu und Tm auch in den Oxidationsstufen +IV bzw. +II vorzufinden sind. Mit steigender Kernladungszahl der 4f-Elemente nimmt die räumliche Ausdehnung der Orbitale ab, was sich entsprechend auf die Ionenradien auswirkt.

Dieses Phänomen wird als Lanthanidenkontraktion bezeichnet (Abbildung 3.2). Dies hat eine systematische Änderung einiger chemischer Eigenschaften der Ln zur Folge: Die Hydratationsenthalpien der Ln(III)-Ionen, die Löslichkeit und Basizität der Hydroxide ändern sich innerhalb der Ln-Serie.⁶⁶ Mit der erhöhten Ladungsdichte der kleineren, schwereren Ln nehmen die elektrostatische Anziehung und die Komplexstabilitätskonstanten mit negativ geladenen (an-)organischen Liganden wie EDTA oder Fluorid verglichen zu den leichteren Ln zu. Trotz dieser Kontraktion zeigen die dreiwertigen Ln ein sehr ähnliches chemisches Verhalten. Dies wurde durch Bildung isostruktureller Komplexe in Lösung und im Festkörper innerhalb der Ln-Reihe bestätigt.^{67,68}

Die 4f-Orbitale der Ln sind durch die energetisch höher gelegenen 5s- und 5p-Orbitale weitestgehend von Ligandeneinflüssen abgeschirmt. Daher beteiligen sich die 4f-Elektronen nicht an chemischen Bindungen, wodurch Ln-Komplexbindungen ionischen Charakter besitzen. Somit zeigt sich nur eine geringe Ligandenfeldaufspaltung bei der Komplexbildung von Ln. Die Absorptionsbanden der f-f-Übergänge sind sehr scharf und wenig strukturiert.^{50,54,69,70}

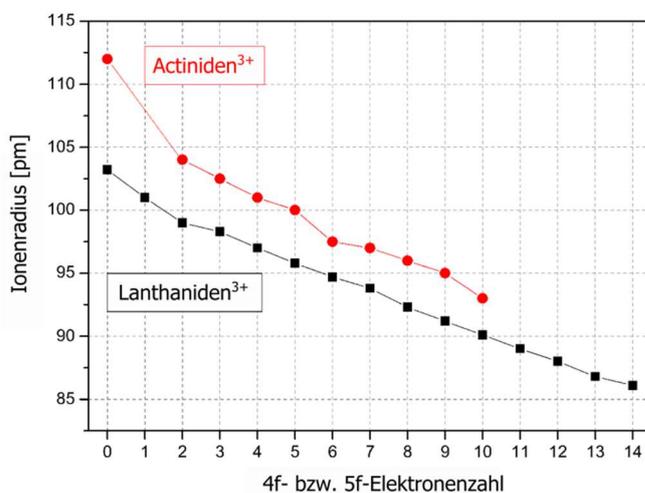


Abbildung 3.2: Ionenradien der Ln(III) und An(III) (Koordinationszahl 6)^{48,71}

Die An, auch 5f-Elemente genannt, umfassen 14 Elemente von Th (Z = 90) bis Lr (Z = 103). Alle An sind radioaktiv.

Im Gegensatz zu den 4f-Elektronen, beteiligen sich die 5f-Elektronen an chemischen Bindungen, da sie weniger durch die höher gelegenen 6s- und 6p-Orbitale abgeschirmt werden. Dies ist auf die Größe und Delokalisierung der 5f-Orbitale zurückzuführen. Vor allem die leichten An (U, Np, Pu) zeigen im Gegensatz zu den entsprechenden Ln eine größere Anzahl an stabilen Oxidationsstufen (Abbildung 3.3). Das kann durch die geringeren Unterschiede in den Energieniveaus der 5f- und 6d- Orbitale (im Gegensatz zu den 4f- und 5d-Orbitalen der Ln) erklärt werden. Die 5f-Orbitale und ihre Elektronen sind daher nicht so kernnah wie die 4f-Orbitale. Da die 5f-Elektronen gegenseitig keine effektive Abschirmung zum Kern bilden, sinkt das Energieniveau des 5f-Orbitals schnell mit sich füllender f-Schale ab. Daher zeigen die schweren An (Am bis Lr) ähnliche elektronische Strukturen wie die der entsprechenden Ln. Die Oxidationsstufe +III dominiert (Ausnahme: No). Die Änderung des Redoxzustandes erfordert hier starke Oxidations- bzw. Reduktionsmittel.

Ebenso wie Ln zeigen An eine Abnahme der Ionenradien innerhalb der An-Serie (An-Kontraktion, Abbildung 3.2). Die Absorptionsbanden der f-f-Übergänge sind scharf.^{71,72}

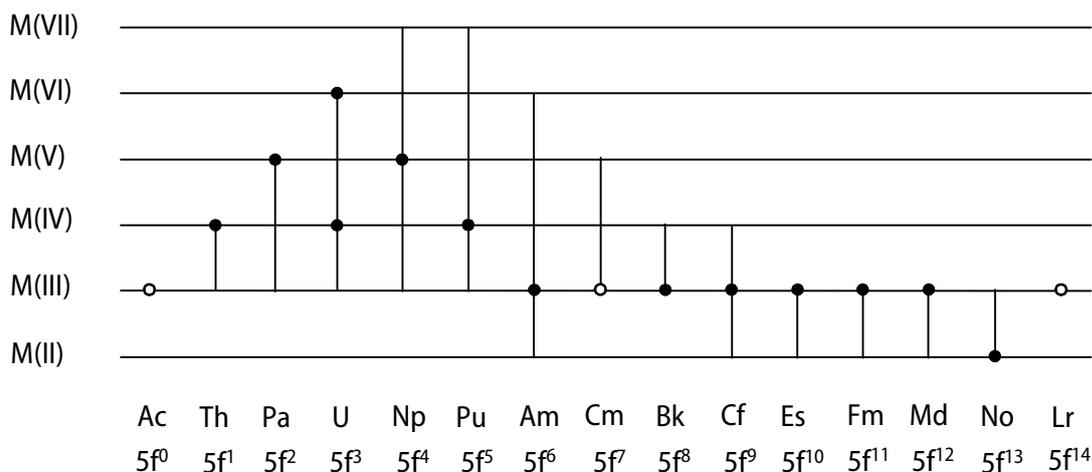


Abbildung 3.3: Oxidationsstufen der Actiniden: ● – stabilste Oxidationsstufe; ○ – 5f⁰, 5f⁷ und 5f¹⁴ sind besonders stabil; f-Elektronen entsprechend der Elektronenkonfiguration; adaptiert aus⁵⁰

3.1.3 Koordinationschemie

Im Allgemeinen wird eine Homologie der dreiwertigen Ln und An bezüglich ihres chemischen Verhaltens und ihrer wässrigen Speziation in der Literatur beschrieben.^{50,54,69,70} Aufgrund der Ln/An-Kontraktion sind Ionenradien von bestimmten dreiwertigen Ionen aus der Ln- und An-Reihe nahezu gleich, z. B. für Am(III) mit $R = 0,98 \text{ \AA}$, Nd(III) mit $R = 0,98 \text{ \AA}$ und Eu(III) mit $R = 0,95 \text{ \AA}$ (Koordinationszahl 6).⁴⁸ Dies wird sowohl durch identische Stöchiometrien in den jeweiligen stabilsten Oxiden und Halogeniden, als auch durch isostrukturelle Komplexe und vergleichbare Komplexierungsstärken und -strukturen mit anorganischen und organischen Liganden bestätigt.^{73–80}

Bei Komplexbildungsreaktionen der Ln- und An-Kationen spielen vor allem der Metallionenradius, die Molekülstruktur des Liganden sowie die Härte des Liganden eine entscheidende Rolle. Da die Ln- und An-Kationen eine hohe Ladungsdichte besitzen und schwer polarisierbar sind, repräsentieren sie laut HSAB-Konzept⁸¹ harte Lewis-Säuren und interagieren damit vorrangig mit harten Lewis-Basen, z. B. mit O-Donoratomen des Wassermoleküls. Daraus ergeben sich für die Aquo-Ionen der leichten Metallionen La(III) bis Nd(III) bzw. Ac(III) bis Am(III) hohe Koordinationszahlen von neun ($[\text{Ln}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$), während für schwerere Elemente ab Dy(III) bzw. Es(III) die Koordinationszahl acht dominiert. Diese Verringerung ist eine direkte Konsequenz der Ln-Kontraktion. Die mittleren Elemente wie Eu(III) zeigen Hydratkomplexe mit beiden Koordinationszahlen, wobei beide Komplexe bei tiefen Temperaturen spektroskopisch unterschieden werden können.^{82,83}

Weiche, schwach basische Liganden (HSAB-Konzept) wie Chloride oder Bromide können die primäre Solvationshülle des Zentralions (M) nicht oder nur minimal stören und bilden daher bevorzugt *outer sphere* Komplexe mit Ln/An (Abbildung 3.4). Natriumchlorid und Natriumperchlorat können daher als inerte Hintergrundelektrolyte dienen. Harte, basische Liganden wie Fluoride, Carbonate, Carboxylate

bilden *inner sphere* Komplexe, bei denen die Wassermoleküle der Hydrathülle durch die stärker bindenden Liganden ausgetauscht werden (Abbildung 3.4).⁸⁴⁻⁸⁶

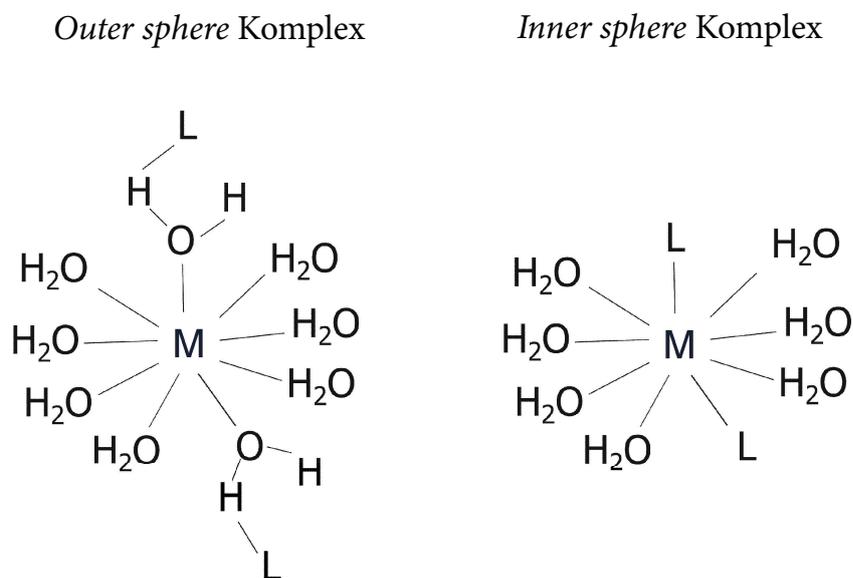


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines *outer* und *inner sphere* Komplexes; M – Metallion; L – Ligand

Trotz der Homologie werden kleine Unterschiede im Bindungsverhalten der Ln(III) und An(III) mit weichen Liganden in Trennungs- bzw. Extraktionsprozessen für die Aufarbeitung des abgebrannten Kernbrennstoffes großtechnisch ausgenutzt. Das unterschiedliche Bindungsverhalten basiert auf der geringeren Abschirmung der 5f-Orbitale der An(III) im Vergleich zu den 4f-Orbitalen der Ln(III) und dem daraus resultierendem größeren kovalenten Anteil der An(III)-Bindung (siehe Kapitel 3.1.2). Die An(III) komplexieren somit etwas stärker als Ln(III).^{14,87} Dabei muss beachtet werden, dass eine Abschätzung der Kovalenz eine große Herausforderung darstellt und diese Thematik ausgelöst von der Arbeitsgruppe um Seaborg⁸⁸ seit den 50er Jahren kontrovers diskutiert wird. Cross *et al.*⁸⁹ konnten 2017 erstmalig experimentell das Ausmaß der kovalenten Bindung mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie und Berechnungen zur elektronischen Struktur quantifizieren. Die Autoren zeigten am Beispiel von Ln/An-Cl-Wechselwirkungen, dass die Am(III) 5f-Orbitalmischung erheblich höher als die 4f-Orbitalmischung von Eu(III) ist, d. h., dass die Kovalenz bei diesen An-Komplexen höher ist. Neue Methoden wie HR-XANES- (engl. *high-energy resolution X-ray absorption near-edge structure*) und 3d4f RIXS- (engl. *resonant inelastic X-ray scattering*) Spektroskopie liefern neue Erkenntnisse über die elektronische Struktur der An-Elemente und können so zur Lösung der Kontroverse beitragen.⁹⁰⁻⁹²

Die Enthalpien der Komplexbildungsreaktionen von Ln(III)/An(III) mit (an-)organischen Liganden sind meist sehr klein im Bereich $< \pm 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sie können sowohl exotherm als auch endotherm sein.^{50,93,94} Für die Komplexbildung ist somit, besonders für mehrzählige Liganden, eine hohe positive Reaktionsentropie die entscheidende Triebkraft. Entropiewerte sind in der Literatur unzureichend aufgeführt.

Transurane ($Z > 92$) weisen komplexe Hydrolysereaktionen, insbesondere im neutralen und alkalischen *pH*-Bereich auf. Die Hydrolyse von Am(III), Cm(III) und Eu(III) wurde umfassend untersucht⁹⁵⁻⁹⁹, wobei sich die Bestimmung der entsprechenden Hydrolysekonstanten wegen auftretender Polymerisati-

ons-, Ausfällungs- oder störender Sorptionsreaktion experimentell als sehr schwierig und aufwendig erweist. Dies wird an den Diskrepanzen der in der Literatur gefundenen Hydrolysekonstanten sichtbar (Auswahl siehe Tabelle 3.1, Konstanten gemäß Gleichung 3.3). Die Eu(III)-Hydrolyse ist stärker als die Am(III)-Hydrolyse, was vor allem an der größeren Eu(III)-Hydrolysekonstanten für den 1:3-Komplex sichtbar wird (Tabelle 3.1).^{94,95,100} In Abbildung 3.5 ist die anhand von Literaturwerten berechnete chemische Speziation von Am(III) dargestellt. Über pH 11 dominiert die neutrale Hydrolysespezies $Am(OH)_3(aq)$. Bei hohen Am(III)-Konzentrationen liegt diese Spezies im Gleichgewicht mit amorphem $Am(OH)_3(am)$ vor. Auch unter Einbeziehung von bis zu $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Calcium (Calcium ist im Hinblick auf Zementphasen ein wichtiger Konkurrenzreaktion) bilden sich weder der 1:4-Hydrolysekomplex noch ternäre Ca-Am-OH-Komplexe unter diesen Bedingungen (nicht gezeigt).³¹ Die Stabilitätskonstante des 1:4-Hydrolysekomplexes von Eu(III) ist laut Tits und Wieland³¹ im Vergleich zu denen von Nd(III) und Am(III) überbestimmt.

Die unter den entsprechenden Bedingungen dominierenden Hydrolysespezies stellen eine wichtige Basis bei den Komplexbildungs- oder Sorptionsreaktionen an festen Phasen dar und müssen somit in mögliche Prozessbetrachtungen einbezogen werden.



Tabelle 3.1: Hydrolysekonstanten für Ln(III)/An(III) für den Standardzustand ($I_m = 0$; $T = 298,15 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$)

n	$\log \beta_n^0 (\text{Am/Cm})^{95,96}$	$\log \beta_n^0 (\text{Nd})^{96}$	$\log \beta_n^0 (\text{Eu})^{31,100}$
1	$-7,2 \pm 0,5$	$-7,4 \pm 0,4$	$-7,64 \pm 0,04$
2	$-15,1 \pm 0,7$	$-15,7 \pm 0,7$	$-15,1 \pm 0,2$
3	$-26,2 \pm 0,5$	$-26,2 \pm 0,5$	$-23,7 \pm 0,1$
4	$-40,7 \pm 0,7$	$-40,7 \pm 0,7$	$-36,2 \pm 0,5$

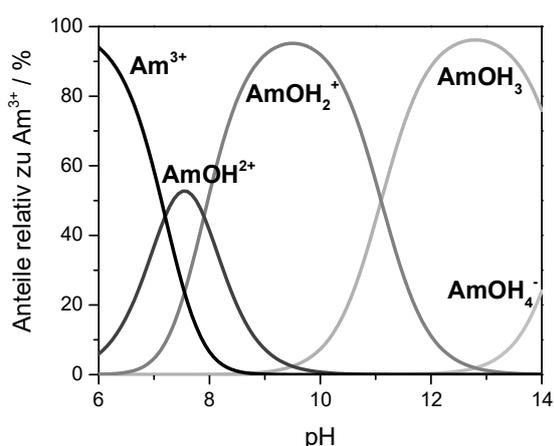


Abbildung 3.5: Am(III)-Speziation in Lösung; berechnet mithilfe der Stabilitätskonstanten aus Tabelle 3.1 mit $[Am] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (aus HySS¹⁰¹)

3.1.4 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektroskopie ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der Koordinationschemie von Ln/An. Bei Raumtemperatur zeigen die Ln(III)-Ionen Gd, Nd, Ce, Yb, Sm, Eu, Tb und Dy in wässriger Lösung unterschiedlich ausgeprägte Fluoreszenzeigenschaften, wobei Eu(III) aufgrund seiner hervorragenden Lumineszenzeigenschaften sehr häufig als Fluoreszenzsonde genutzt wird.

Fluoreszenzlicht wird von einem Atom oder Molekül ausgesendet, wenn durch Absorption von Energie angeregte Elektronen wieder in den Grundzustand relaxieren. Da dabei auch strahlungslose Relaxationsprozesse erfolgen, ist die detektierte Energie der Fluoreszenz kleiner als die Anregungsenergie. Somit sind die beobachteten Signale bathochrom zur Anregungswellenlänge verschoben. Diese Rotverschiebung wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet.¹⁰²

Der Grundzustand von Eu(III) ist 7F_0 . Es ist ein Multiplett mit 7 möglichen Unterniveaus (7F_0 bis 7F_6). Die Termsymbole der jeweiligen Grundzustände können mithilfe des Russel-Saunders-Kopplungsschemas (auch LS-Kopplungsschema genannt) beschrieben werden (Gleichung 3.4). Die Termsymbole basieren auf der Elektronenkonfiguration und setzen sich aus Gesamtbahndrehimpuls (L), dem Gesamtspin (S) und dem Gesamtdrehimpuls (J) über die Elektronen i zusammen (Gleichungen 3.5 bis 3.8).⁵⁴

$${}^{2S+1} L_J \quad 3.4$$

$$L = \sum l_i \quad 3.5$$

$$S = \sum s_i \quad 3.6$$

$$J = |L - S| \quad \text{bei weniger als halbbesetzter Schale} \quad 3.7$$

$$J = L + S \quad \text{bei mehr als halbbesetzter Schale} \quad 3.8$$

l – Drehimpulsquantenzahl, s – Spinquantenzahl

Das Russel-Saunders-Kopplungsschema wird verwendet, wenn die Spin-Bahn-Kopplung im Gegensatz zu der elektrostatischen (interelektronischen) Abstoßung vernachlässigt werden kann. Damit beschreibt sie die elektronischen Zustände der Ln noch sehr gut, doch mit zunehmender Kernladungszahl trifft diese Näherung nicht mehr zu, da bei An zunehmend Spin-Bahn-Kopplungen und Coulomb-Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

Tritt ein Ligand in Wechselwirkung mit dem Metallion, können die Grundzustand-Multipletts nicht nur energetisch verschoben werden, sondern auch durch Erniedrigung der Symmetrie noch zusätzliche Aufspaltungen zeigen (in $2J+1$ Niveaus). Diese lassen dann Rückschlüsse zur Koordinationssphäre des Ions zu. Die oben erwähnte Abschirmung der f-Orbitale durch die s- und p-Orbitale führt zu schmalen Emissionsbanden der f-f-Übergänge, zu einem schwach ausgeprägten Ligandenfeldeffekt und zu minimalen Veränderungen der Bandenlagen bei Koordination eines Liganden. Die Laporte-Regel besagt, dass

elektrische Dipolübergänge bei gleicher Parität verboten sind (Symmetrieverbot). Dies führt zu sehr geringen Übergangswahrscheinlichkeiten und damit zu schwachen Absorptionen bzw. Emissionen dieser f-f-Übergänge. Durch ein asymmetrisches Ligandenfeld kann dieses Verbot teilweise aufgehoben werden. Einige elektrische Dipolübergänge hingegen zeigen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen in der Symmetrie und Stärke des Ligandenfelds, sog. hypersensitive Übergänge. Die Absorptions- bzw. Emissionsbanden können infolge dessen eine charakteristische Energieverschiebung, eine Bandenaufspaltung und eine Intensitätsveränderung zeigen und werden daher zur Untersuchung der Koordinationsphäre genutzt.^{50,103}

In Abbildung 3.6 ist das Energieniveaudiagramm und ein typisches Spektrum des Eu(III)-Aquo-Ions dargestellt. Es sind nur die $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ -Übergänge im Spektrum sichtbar, da die $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5-6}$ -Übergänge sehr schwache Emissionsintensitäten aufweisen. Bei Anregung von Eu(III) mit 394 nm erfolgt nach strahlungsloser Relaxation des 5L_6 -Zustands in den ersten angeregten 5D_0 -Zustand die Relaxation in die Unterniveaus des Grundzustandes unter Aussendung von Fluoreszenzquanten. Der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang (585 - 600 nm) ist magnetischer Natur, während alle anderen elektrische Dipolübergänge darstellen. Magnetische Dipolübergänge werden wenig von der Umgebung (Ligand) beeinflusst. Daher kann der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang zur Normierung des Eu(III)-Spektrums genutzt werden. Eu(III) zeigt einen hypersensitiven Übergang, den $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang bei 610 - 625 nm. Die Stärke eines koordinierenden Liganden bzw. die Änderung der chemischen Umgebung von Eu(III) wird typischerweise durch das $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Intensitätsverhältnis charakterisiert. Je asymmetrischer die Koordinationsphäre von Eu(III) durch die Bindung eines Liganden ist, desto intensiver wird der hypersensitive Übergang und umso größer wird das $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Intensitätsverhältnis.

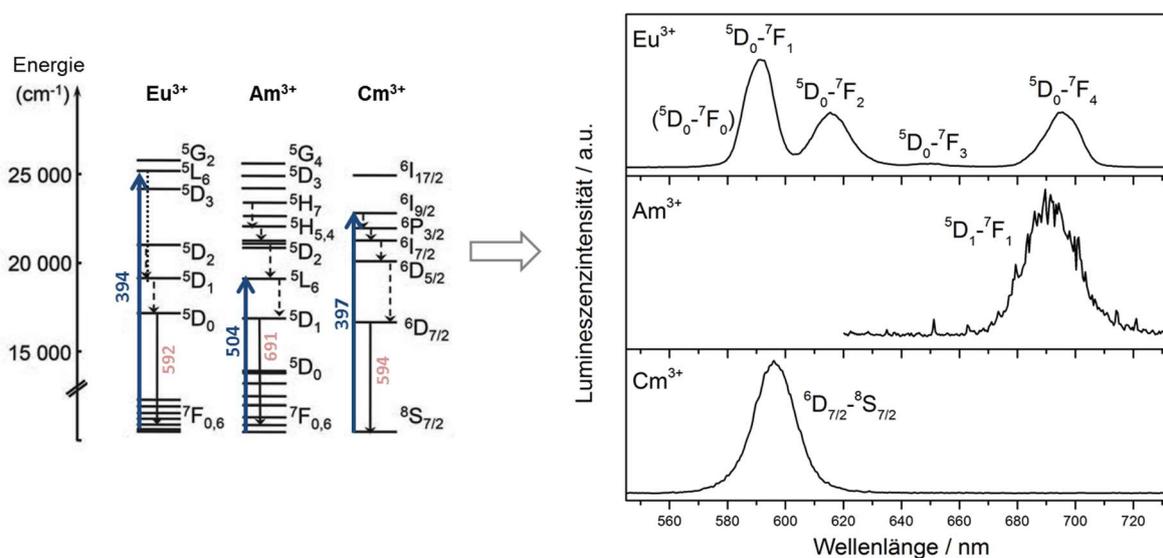


Abbildung 3.6: Energieniveaudiagramm von Eu(III), Am(III) und Cm(III) mit Anregungs- und Emissionswellenlängen in nm; adaptiert aus ¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ (links). Lumineszenzspektren und entsprechende Fluoreszenzübergänge von [Eu] = $1 \cdot 10^{-2}$ mol · L⁻¹ in $I_M = 0,5$ und pH 5; [Am] = $5 \cdot 10^{-5}$ mol · L⁻¹ in $I_M = 0,3$ und pH 3; [Cm] = $1 \cdot 10^{-8}$ mol · L⁻¹ in $I_M = 0,5$ und pH = 5 (rechts).

Die Intensität des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs bei 577 - 581 nm korreliert mit der Komplexsymmetrie und kann über diesen Aufschluss geben. Bei einem Komplex mit Inversionszentrum, z. B. dem Aquo-Ion-Komplex, ist der Übergang verboten und somit im Spektrum nicht sichtbar. Erniedrigt sich die Symmetrie

des Komplexes durch Ligandenaustausch, steigt die Emissionsintensität der Bande. Da der 7F_0 -Zustand nicht entartet ist, wird jede Eu(III)-Spezies durch eine definierte Bande verdeutlicht und lässt damit Rückschlüsse auf die Anzahl der Eu(III)-Spezies zu. Dies wird in sog. *site-selective* TRLFS-Messungen ausgenutzt: Bei dieser Methode wird das emittierende Energieniveau direkt angeregt (Eu: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang bei 580 nm). Um die einzelnen Spezies zu identifizieren, wird zunächst ein Anregungsspektrum aufgenommen, was die gesamte Fluoreszenzemission in einem festgelegten Wellenlängenbereich über die variable Anregungswellenlänge wiedergibt. Durch die selektive Anregung in den ermittelten Bandenmaxima können Informationen (Emissionsspektren und Lebensdauern) zu den einzelnen Spezies erfasst werden, auch wenn diese gleichzeitig in einem komplexen System vorliegen. Zusätzlich kann bei tiefen Temperaturen ($T < 20$ K) gearbeitet werden, um die Linienverbreiterung aufgrund thermischer Bewegungen der Moleküle zu minimieren.¹⁰⁸⁻¹¹⁰

Unter den An zeigen U(IV), U(VI), Cm(III), Am(III), Cf(III), Es(III) und Bk(III) fluoreszierende Eigenschaften. Jedoch werden nur U(VI) und Cm(III) aufgrund ihrer Empfindlichkeit für Untersuchungen im Ultraspurenbereich eingesetzt (Cm $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ mol·L⁻¹, vgl. Eu $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹ aus¹¹¹), da die anderen An nur sehr schwach fluoreszieren.

Die geringere Abschirmung und die größere Ausdehnung der 5f-Orbitale, wodurch die 5f-Elektronen nicht so kernnah sind wie die 4f-Elektronen, resultieren in einer höheren Sensitivität der An-Kationen bezüglich Veränderungen der Koordinationssphäre durch Liganden verglichen mit Ln. Dadurch ergeben sich größere Ligandenfeldeffekte und eine deutlich sichtbare Verschiebung der Emissionsbanden in den Spektren.

Cm(III) zeigt bei Anregung im UV-Bereich ($\lambda_{exc} = 397$ nm) den hypersensitiven ${}^6D_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ -Fluoreszenzübergang im Emissionsspektrum bei 593,8 nm (Abbildung 3.6). Dabei finden strahlungslose Relaxationsprozesse vom ${}^6I_{9/2}$ - in den ${}^6D_{7/2}$ -Übergang statt. Der ${}^6D_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ -Übergang ist ein elektrischer Dipolübergang und wird somit vom Ligandenfeld beeinflusst. Der Grundzustand von Cm(III) wirkt bei Raumtemperatur entartet, da die Aufspaltung der Energieniveaus nur wenige Wellenzahlen beträgt. Diese geringe Aufspaltung hat zur Folge, dass die Lumineszenzintensität des ${}^6D_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ -Fluoreszenzübergangs höher als die der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ -Übergänge bei Eu(III) und nur eine Fluoreszenzbande sichtbar ist. Bei einer Komplexierung verschiebt sich die Emissionsbande in den bathochromen Wellenlängenbereich (Rotverschiebung). Zusätzlich dazu kann der Grundzustand oder auch der erste angeregte Zustand durch die teilweise oder komplette Aufhebung der Entartung in je vier Unterniveaus aufgespalten werden. Die Aufspaltung des Grundzustandes liegt erwartungsgemäß zwischen 2 und 36 cm⁻¹ und hängt – wie bei Eu – von der Stärke und der Symmetrie des Ligandenfeldes ab. Die Aufspaltung des emittierenden Zustandes kann wesentlich größer ausfallen.^{103,111,112}

Die Direktanregung von Cm(III) erfolgt in den ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$ -Fluoreszenzübergang zwischen 593 und 625 nm.

Americium zeigt sehr geringe Lumineszenzquantenausbeuten (und sehr kurze Fluoreszenzlebenszeiten, s. u.), wodurch fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen mit Am(III) vor allem technisch eine große Herausforderung darstellen. Dennoch wurden einige Komplexierungs- bzw. Sorptionsreaktionen mit Am(III) erfolgreich mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht.^{104,113-117}

Die 5f⁶ Konfiguration von Am(III) ist isoelektronisch zu derer von Eu(III) (4f⁶). Beide Metallionen zeigen daher die gleichen Termsymbole des Grund- und der Anregungszustände; jedoch auf unterschiedlichen Energieniveaus. Bei Anregung von Am(III) mit 504 nm in den ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ Zustand erfolgt nach

strahlungsloser Relaxation die Fluoreszenzemission des 5D_1 angeregten Zustand in den 7F_1 -Grundzustand bei 691 nm. Das Spektrum des Am(III)-Aquo-Ions in Abbildung 3.6 ist aufgrund der geringen Quantenausbeute von Am(III) verrauscht. Dies erschwert eine Identifikation einer möglichen Aufspaltung der Bande aufgrund einer Komplexierung. Ebenso wie bei Cm(III) verschiebt sich bei einer ausgeprägten Komplexierung die Emissionsbande in den bathochromen Wellenlängenbereich. ^{103,118}

Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Neben der statischen Fluoreszenzmessung kann mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie der zeitliche Verlauf des Abklingens der Fluoreszenzintensität gemessen werden. Hierbei werden gepulste Laser verwendet, die kohärente Lichtpulse mit hohen Energien liefern. Die Pulsdauer muss signifikant kürzer sein als die Abklingzeit des angeregten Zustandes (Abbildung 3.7).

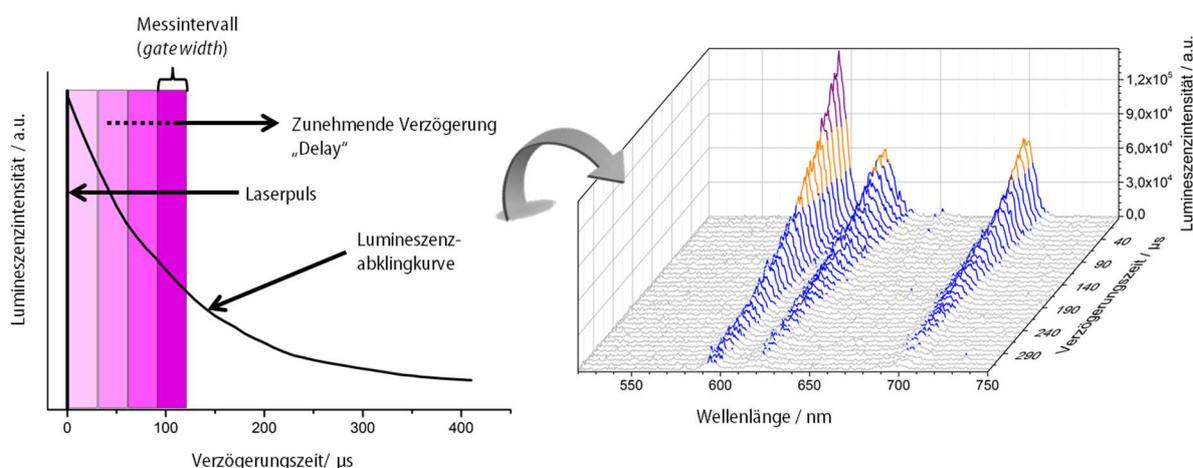


Abbildung 3.7: Prinzip einer zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung am Beispiel von Eu(III) und resultierende Abklingkurve in 3D-Darstellung

Die Emissionsintensität I nimmt nach folgender Gleichung mit der Zeit t ab:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n I_{0,i} \exp(-t/\tau_i) \quad 3.9$$

$I(t)$ – totale Lumineszenzintensität zum Zeitpunkt t ; $I_{0,i}$ – Lumineszenzintensität der Spezies i zum Zeitpunkt $t = 0$; τ_i – Fluoreszenzlebenszeit der Spezies i

Die Probe wird durch einen Laserpuls mehrfach hintereinander angeregt und das Fluoreszenzsignal mithilfe eines Delay-Generators mit zunehmender Verzögerung zum Trigger-Signal ($t = 0$) detektiert (Abbildung 3.7). Dabei wird das Fluoreszenzsignal über ein gewisses Zeitfenster (Messintervall der ICCD-Kamera, *gate width*) detektiert. Um die Lebenszeit des Fluoreszenzabfalls zu berechnen, wird Gleichung 3.9 an die so gemessene Abklingkurve angepasst.

Einzelkomponenten in einem Mehrkomponentensystem können somit sowohl durch die Veränderung der Bandenlagen im Spektrum als auch durch die unterschiedlichen Fluoreszenzlebenszeiten der einzelnen Spezies identifiziert werden.

Zur Untersuchung der Koordinationschemie von Ln(III)/An(III) legten Haas und Stein ¹¹⁹ den Grundstein, indem sie aus Experimenten erkannten, dass die Abklingkonstante k (reziproke Fluoreszenzlebenszeit τ_i) für den angeregten Zustand des Kations proportional zu der Anzahl der Wassermoleküle der ersten Koordinationssphäre ist. Wasser ist ein starker Quencher und bestimmt deshalb die Fluoreszenzlebenszeit der Metall-Ionen in wässriger Lösung. Wie im Energiediagramm gezeigt (Abbildung 3.8), koppelt der angeregte Zustand des Metall-Ions mit den Oberschwingungen $\nu(\text{O-H})$ des koordinierenden Wassers. Dadurch kann ein Energietransfer stattfinden, der in der strahlungslosen Relaxation des angeregten Zustandes des Metall-Ions in den Grundzustand endet. Dies führt zu einer Verkürzung der Lebenszeit des Metallions. Über die Messung der An(III)- und Ln(III)-Komplexe in D_2O und H_2O konnte ein linearer Zusammenhang der Lebenszeit und der Anzahl der Wassermoleküle festgestellt werden.

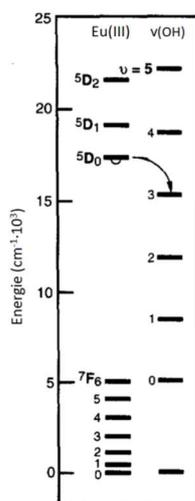


Abbildung 3.8: Schema zur Kopplung des ersten angeregten Zustands des Metall-Ions (Eu(III)) mit den OH-Schwingungen des Wassers und Energietransfer, der in der strahlungslosen Relaxation des angeregten Zustandes des Metall-Ions in den Grundzustand resultiert. ¹¹⁰

Vorausgesetzt, dass der koordinierende Ligand kein Quencher ist und nicht zur Relaxation des angeregten Zustands beiträgt, kann mithilfe der empirischen Gleichungen 3.10, 3.11 und 3.12, die von Horrocks *et al.* ¹²⁰ und Kimura *et al.* ^{85,121} entwickelt wurden, die Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle n in der ersten Hydrathülle von Eu(III), Cm(III) und Am(III) bestimmt werden.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} \pm 0,5 = 1,07 \cdot \tau_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}(\text{ms}) - 0,62 \quad \text{für Eu(III)} \quad 3.10$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} \pm 0,5 = 0,65 \cdot \tau_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}(\text{ms}) - 0,88 \quad \text{für Cm(III)} \quad 3.11$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} \pm 0,5 = 2,56 \cdot 10^{-4} \cdot \tau_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}(\text{ms}) - 1,43 \quad \text{für Am(III)} \quad 3.12$$

Für das Eu(III)-Aquo-Ion wurde eine Fluoreszenzlebenszeit von $110 \pm 3 \mu\text{s}$ in Wasser mit neun koordinierenden Wassermolekülen bestimmt. ^{104,120} Die Fluoreszenzlebenszeit des Cm(III)-Aquo-Ions beträgt

$65 \pm 1 \mu\text{s}$ ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 8,9 \pm 0,5$)¹²¹ und die des Am(III)-Aquo-Ions beträgt $25 \pm 1 \text{ ns}$ ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 8,8 \pm 0,5$)¹⁰⁴. Werden die Wassermoleküle durch andere Liganden ersetzt, erhöht sich die Fluoreszenzlebenszeit. Es liegt ein *inner sphere* Komplex vor. Bleibt die Fluoreszenzlebenszeit hingegen konstant, weist dies auf einen *outer sphere* Komplex hin, da sich die Anzahl der Wassermoleküle nicht verändert.

3.1.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS-Spektroskopie)

Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, engl. *X-ray absorption spectroscopy*) unterteilt sich in Untersuchungen zur Röntgenabsorptionsfeinstruktur im kantennahen Röntgenbereich (XANES, engl. *X-ray absorption near-edge structure*) und im kantenfernen Röntgenbereich (EXAFS, engl. *extended x-ray absorption fine structure*). EXAFS-Spektroskopie wurde vielfach für die elementspezifische Strukturaufklärung von An-komplexen eingesetzt, da gezielt lokale Umgebungen von Atomen in amorphen Festkörpern und in Flüssigkeiten untersucht werden können.^{90,116,122–127}

Für die Verwendung von XAS wird eine Röntgenquelle mit kontinuierlichem Röntgenspektrum, einem hohen Photonenfluss und hoher Brillanz benötigt. Dies wird heutzutage durch die Benutzung eines Synchrotrons realisiert, das eine 10^5 -fach höhere Röntgenintensität ermöglicht als eine herkömmliche Röntgenröhre. Mithilfe des monochromatisierten Röntgenstrahls wird die Änderung des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E , die im Bereich der elementspezifischen Absorptionskante (E_0) liegt, aufgezeichnet. Wird ein einfallendes Photon absorbiert, erfolgt die Anregung eines kernnahen Elektrons in unbesetzte Orbitale bzw. ins Kontinuum (K-, L-, M-Absorptionskanten) (Abbildung 3.9). Ein XANES-Spektrum zeigt die Absorption von Photonen in unbesetzte Zustände eines Elements (bei Uran von $2p_{3/2}$ in das $6d$ -Orbital), d. h. der elektronische Zustand des Absorbieratoms wird repräsentiert. Oxidationszustand und Koordinationsgeometrie (z. B. oktaedrische oder tetraedrische Koordination) können aus dem Spektrum abgeleitet werden.^{128–130}

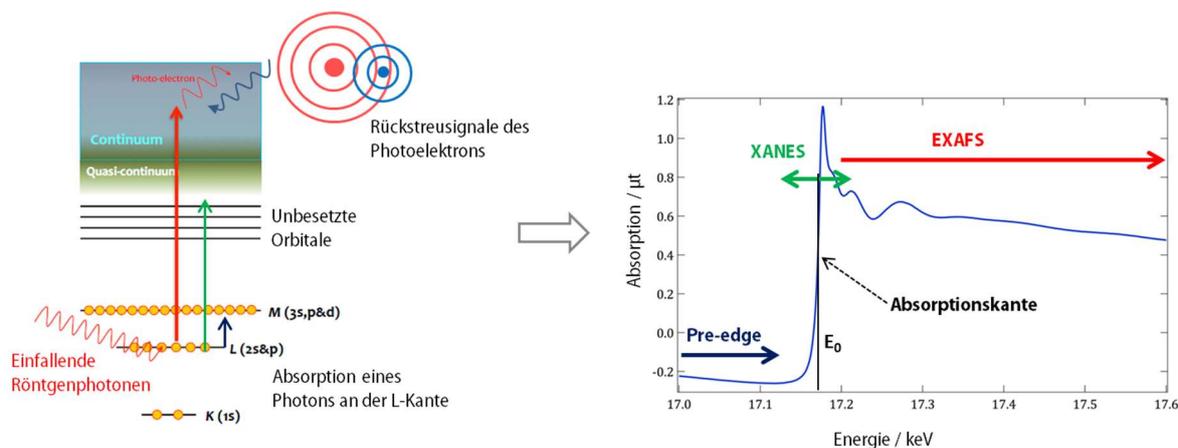


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der XAS-Phänomene am Beispiel der U L_{III} -Kante ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ U(VI) in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4); Pre-edge Region – keine Absorption; XANES – *X-ray absorption near-edge structure*; EXAFS – *extended x-ray absorption fine structure*

Wird ein kernnahes Elektron mit Röntgenenergien größer als E_0 aus dem gebundenen Zustand ins Kontinuum angeregt, wird dieses als Photoelektron emittiert. Durch benachbarte Atome wird die vom Absorbieratom ausgehende Photoelektronenwelle gestreut und interferiert mit sich selbst, was in destruktiven

und konstruktiven Rückstreuungsprozessen mündet. Diese werden als Oszillationen des Absorptionskoeffizienten im EXAFS-Bereich des Spektrums sichtbar, welche die Struktur der Umgebung des Absorberatoms darstellen. Je schwerer ein Rückstreuatom ist (höhere Kernladungszahl), desto stärker sind die Oszillationen. Die Frequenz der Oszillationen korreliert mit den Bindungsabständen zu benachbarten Atomen und die Amplitude korreliert mit der Anzahl der Nachbaratome (CN, Koordinationszahl).¹²⁸⁻¹³⁰

Das EXAFS-Signal kann durch Gleichung 3.13 beschrieben werden.¹²⁸⁻¹³⁰ Es stellt eine Summe aller Oszillationen dar, die durch die Rückstreuatome verursacht werden.

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{CN_j F_j(k)}{kR_j^2} \exp(-2k^2\sigma_j^2) \cdot \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)}\right) \cdot \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad 3.13$$

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad 3.14$$

$\chi(k)$ – EXAFS-Funktion; CN_j – Anzahl der Rückstreuatome j ; R_j – Abstand zwischen Absorberatom und Rückstreuatom j ; σ_j – thermische Vibration der Rückstreuatome j einschließlich Effekte durch strukturelle Unordnung (DW, Debye-Waller-Faktor); $F_j(k)$ – Rückstreuamplitude der Rückstreuatome j ; $\delta_j(k)$ – Phasenverschiebung am Rückstreuatome j ; S_0^2 – Amplitudenreduktionsfaktor; $\lambda(k)$ – Energieabhängige mittlere freie Weglänge des Photoelektrons; k – Betrag des Wellenvektors des Photoelektrons; E_0 – Absorptionskantenenergie; m – Masse eines Elektrons; \hbar – Plancksches Wirkungsquantum $\hbar = h / 2\pi$; E – Röntgenenergie

Mithilfe von theoretischen Amplituden- und Phasenfunktionen können mit dieser Gleichung Abstand, Koordinationszahl und DW-Faktor für jedes benachbarte Atom (Schale) aus dem experimentellen EXAFS-Spektrum bestimmt werden (Shell Fit). Dazu werden zur besseren Anschauung die EXAFS-Spektren (im k -Raum) durch eine Fourier-Transformation in eine radiale Verteilungsfunktion umgewandelt.

Die Röntgenabsorption kann im Transmissions- und im Fluoreszenzmodus gemessen werden. Im Transmissionsmodus wird die Intensität vor und nach der Probe gemessen. Im Fluoreszenzmodus hingegen wird die Röntgenabsorption indirekt über die Emission eines weiteren Röntgenquants, eines Fluoreszenzphotons gemessen. Das Atom, welches nach Absorption des einfallenden Photons im angeregten Zustand verbleibt, besitzt ein „Elektronenloch“ (unvollständige Elektronenschale). Durch Relaxation eines Elektrons aus einer höher gelegenen Schale in das niedriger gelegene „Elektronenloch“ wird ein Röntgenphoton mit spezifischer Energie ausgesendet. Die Energie dieses fluoreszierenden Röntgenquants ist charakteristisch für jedes Atom.

Für die Elemente mit $Z > 18$ werden für die Absorption der K- oder L-Kante Energien zwischen 5 - 35 keV benötigt, welche mit Synchrotron-Strahlung gut realisierbar sind. Die atomare Selektivität von EXAFS ist begrenzt: Atome wie N und O lassen sich schwer unterscheiden. Metallkationen sind von N und O allerdings gut unterscheidbar.

Americium ist aufgrund seiner hohen Kernladungszahl ein starker Rückstreuer. Am-Am-Abstände können daher im EXAFS-Spektrum gut identifiziert werden. Americium zeigt außerdem eine hohe L_{III} -Absorptionskantenenergie von 18.510 eV, womit Störprozesse durch Absorption durch Luft, Proben- oder Verpackungsmaterial minimiert werden. Das EXAFS-Spektrum und die Fourier-Transformation (FT) des

Am(III)-Aquo-Ions ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Durch die Anpassung des experimentellen Spektrums (Shell Fit) kann ein Am(III)-O-Abstand von $2,477(2) \text{ \AA}$ und eine Koordinationszahl von $CN = 9,6(2)$ ($\sigma^2 = 0,01 \text{ \AA}^2$, $\Delta E_0 = -1,4(3) \text{ eV}$) ermittelt werden, was sehr gut mit Literaturwerten ^{116,131,132} übereinstimmt. Es ist bekannt, dass sich bei neun Wasserliganden ein dreifach überkappter, trigonal-prismatischer Koordinationspolyeder gemäß Abbildung 3.10 ergibt. ^{133,134}

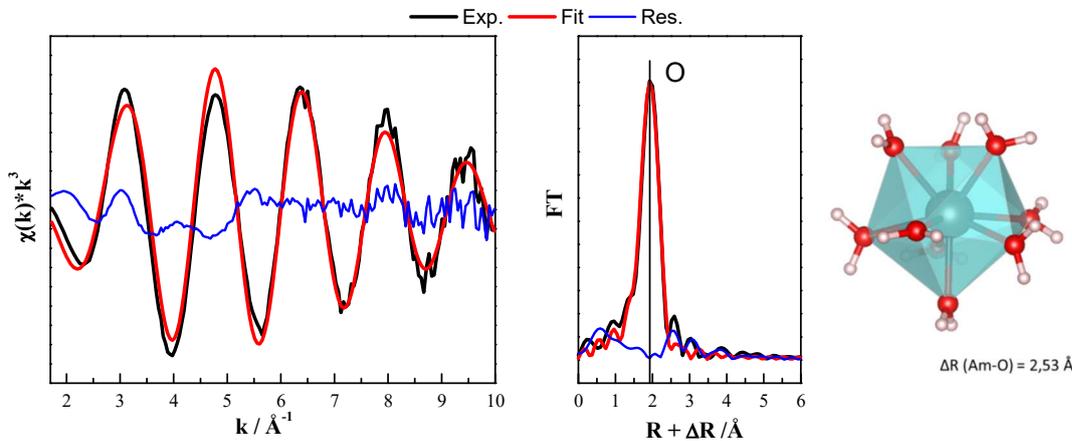


Abbildung 3.10: EXAFS-Spektrum und FT des Am(III)-Aquo-Ions aus dieser Arbeit bei pH 1 (links und Mitte) und gerechnete Molekülstruktur des Am(III)-Aquo-Ions mit mittlerem Am(III)-O-Abstand (rechts).

3.2 Zementphasen für die Radionuklidretention

3.2.1 Zementzusammensetzung und Strukturmodell

Gewöhnlicher Portlandzement besteht aus verschiedenen Klinkermaterialien, die durch Hydratation zu Zementstein erhärten. Durch das „Anmachen“ des Zements mit Wasser, Sand und Kies entsteht Beton.

Zementstein (HCP, engl. *hardened cement paste*) ist ein heterogenes Gemisch, welches mineralogisch aus Calcium(aluminium)silikathydraten (C(A)SH), Portlandit (Calciumhydroxid), Calciumaluminaten wie z. B. AFm (Aluminatferrit-Monosulfat) und AFt (Aluminatferrit-Trisulfat, Ettringit) und einem geringfügigen Anteil weiterer Phasen wie Hydrotalkit ($MgAlCO_3$) oder Eisenerz besteht. HCP besteht bis zu 70 Gew.-% aus der CSH-Phase ($mCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$). Sie bestimmt Festigkeit und Härte des Zementsteins und ist somit die wichtigste Zementphase. Sie wird aufgrund ihres amorphen Charakters oft als CSH-Gel bezeichnet. Die genaue chemische Zusammensetzung wird über das molare Verhältnis $m(CaO)/m(SiO_2)$, das sog. C/S-Verhältnis angegeben.

CSH-Phasen in handelsüblichen frischen Portlandzement besitzen ein C/S-Verhältnis von 1,7. ^{31,135} In gealtertem Zement liegt das C/S-Verhältnis zwischen 1,2 und 0,9. Wird ein Zementzusatz wie Flugasche oder feinpulvrige Kieselsäure eingesetzt, kann das C/S-Verhältnis auch unter 1 sinken. ²⁷

Durch Zutritt von Grund- bzw. Sickerwasser wird über lange Zeiträume Zementstein durch Auslaugung von Zementphasen langsam abgebaut. Die Degradation beginnt innerhalb von wenigen Wochen und erstreckt sich bis zu mehr als 100.000 Jahren. ^{136,137} Diese Abbauprozesse und die damit verbundene Lebensdauer des Zements sind stark von dessen Eigenschaften und von der chemischen Umgebung, d. h. von den Inhaltsstoffen des Wassers und dessen Flussrate abhängig. So kann z. B. der Zutritt von Chloriden

und Sulfaten, eine Carbonatisierung, Decalcifizierung, Bestrahlung oder Erhitzung zum Abbau führen.^{138,139}

Es ist bekannt, dass die Zementdegradation mehrere Abbaustufen umfasst. Abbildung 3.11 zeigt eine schematische Darstellung der verschiedenen Stufen der Zementdegradation, welche mit dem Abfall des pH -Wertes als Funktion der Zeit bzw. der Anzahl der Zyklen des Porenwasseraustausches einhergeht.

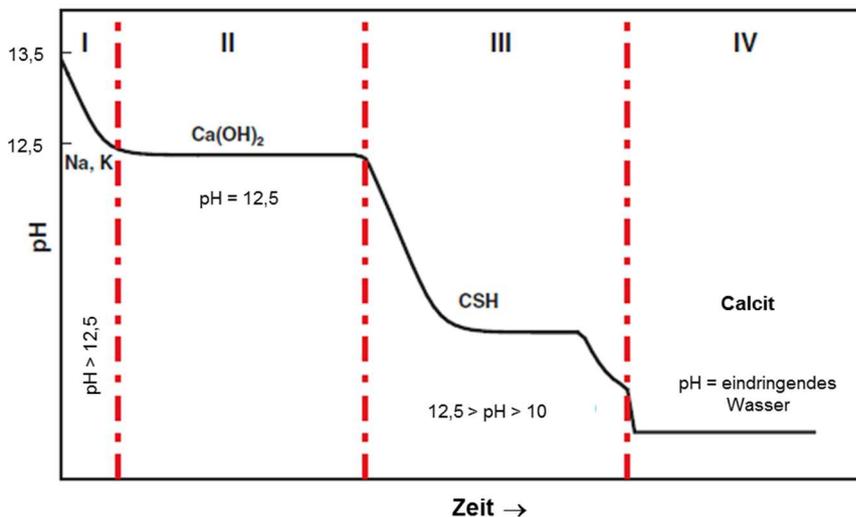


Abbildung 3.11: Änderung des pH -Wertes in Zementporenwasser während der Zementdegradation mit der Zeit (Zyklen des Porenwasseraustausches); adaptiert aus^{136,140}

In der ersten Stufe der Degradation von frischer Zementpaste werden hauptsächlich Na- und K-Ionen aus der Zementmatrix herausgelöst. Durch die Bildung von Natronlauge und Kalilauge entsteht hochalkalisches Zementporenwasser ($pH \sim 13$). Die zweite Stufe ist durch einen stabilen pH von 12,5 charakterisiert, welcher durch die Löslichkeit von Portlandit kontrolliert wird. In der dritten Abbaustufe sinkt der pH weiter auf ~ 10 ab einhergehend mit der Freisetzung der verbliebenen Zementphasen wie CSH, Ettringit und den Calciumaluminaten, wobei die CSH-Phase die wichtigste Phase darstellt. Mit der Alterung der CSH-Phasen sinkt das C/S-Verhältnis von $\sim 1,7$ auf $\sim 0,7$ (Decalcifizierung). Der pH bewegt sich zwischen 10 und 12,5. In Stufe IV der Zementdegradation sind alle Zementphasen vollständig aufgelöst und der pH sinkt unter 10. Die Zusammensetzung des Porenwassers wird durch die verbleibenden Zuschlagstoffe und das zugeführte Wasser bestimmt. Es können u. a. Calcit, Silikagel (Kieselsäure) und weitere Mineralstoffgemische entstehen.^{30,137–142}

Eine akkurate Beschreibung der CSH-Struktur sowohl im mikroskopischen als auch im makroskopischen Maßstab ist aufgrund ihres (teil-)amorphen Charakters eine große Herausforderung. Viele Veröffentlichungen befassen sich mit dieser Fragestellung, wobei eine Vielzahl an Methoden (XRD mit Rietveld-Analyse, NMR-, Raman-, IR-Spektroskopie, TEM, SANS) Anwendung fanden.^{143–149}

Bei einem C/S-Verhältnis von 0,7 besitzen CSH-Phasen eine tobermorit-ähnliche Struktur. Das Mineral Tobermorit ist ein seltenes kristallines Calciumsilikathydrat, dessen Struktur sich aus linearen Silikatketten in Form von Dreierketten, auch wollastonit-ähnliche Ketten genannt, zusammensetzt.¹⁵⁰ Bernal *et al.*¹⁵¹ postulierte in einer Pionierarbeit erstmals das sog. *Dreierkette*-Modell für CSH-Phasen, welches

in Abbildung 3.12 dargestellt ist. Hier liegen CaO-Schichten vor, in denen die Ca-Ionen 7-fach durch Sauerstoffatome koordiniert sind. Diese CaO-Schichten sind von Silikat-Schichten umgeben, die in Form von Dreierketten vorliegen. Diese Dreierketten bestehen aus Si-Dimeren (gepaarte Si-Tetraeder, Q^2_p), die über verbrückende Si-Tetraeder (Q^2_b) verbunden sind. Si-Tetraeder, die jeweils zwei weitere Siloxan-Bindungen aufweisen werden als Q^2 -Tetraeder bezeichnet (Abbildung 3.12). Bei niedrigen C/S-Verhältnissen ($< 0,7$) liegen beide Arten von Si-Tetraedern (Q^2_p und Q^2_b) vor. Die Q^2_p -Tetraeder teilen sich je eine O,O-Kante mit einem anliegenden CaO-Polyeder und die übrigen Sauerstoffatome mit weiteren Si-Tetraedern. Die Q^2_b -Tetraeder teilen sich lediglich ein Sauerstoffatom mit der pyramidalen Spitze eines CaO-Polyeders. Es liegt ein freies Sauerstoffatom in den Q^2_b -Tetraedern vor, welches durch ein Proton neutralisiert wird; sog. Silanole ($\equiv\text{Si}-(\text{OH})_n$). Die Silikat-Endgruppen, die als Q^1 -Tetraeder bezeichnet werden, besitzen ebenfalls freie Silan(di)ol-Gruppen. Wassermoleküle und Ca-Ionen liegen in der Zwischenschicht vor.^{28,152-155}

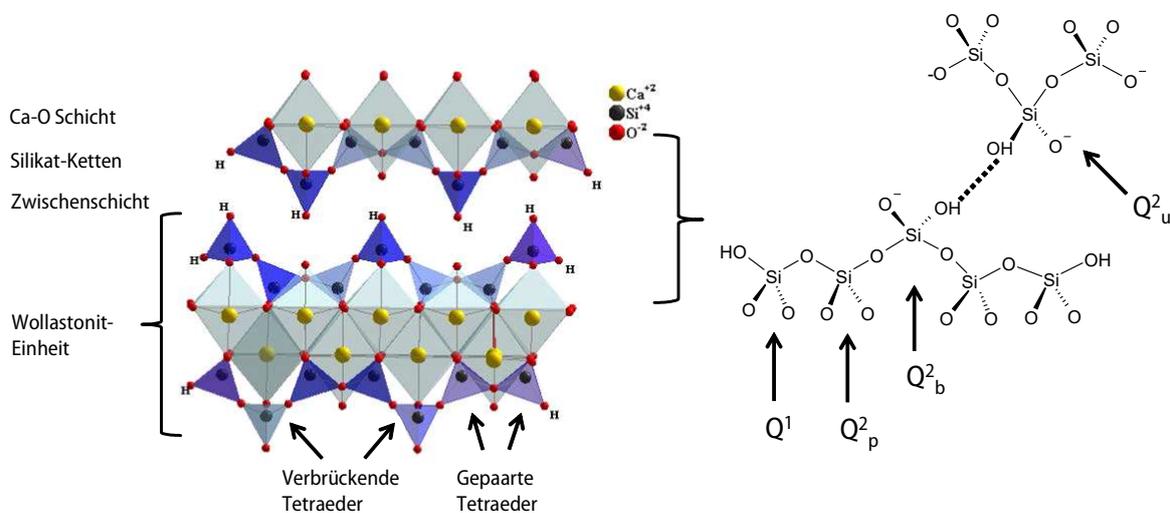


Abbildung 3.12: Schematische 14 Å-Tobermorit-basierte CSH-Struktur mit $C/S = 0,7$ und mit Kennzeichnung der Si-Tetraeder; Erklärung siehe Text; adaptiert aus Richardson²⁸

Einige Literaturstellen beschreiben CSH-Phasen als jennit-ähnliche Strukturen.^{135,156} Jennit ist, ebenso wie Wollastonit, ein kristallines Calciumsilikat, welches ein höheres C/S-Verhältnis als Tobermorit hat ($C/S (J) 1,5$).²⁸

Abbildung 3.13 zeigt schematisch die Entwicklung der CSH-Phasen mit steigendem C/S-Verhältnis. Bei einem C/S-Verhältnis $> 0,7$, d. h. mit steigendem pH , werden die Q^2_b -Tetraeder stufenweise eliminiert und die Silan(di)ol-Gruppen in der Zwischenschicht bzw. an den Endgruppen dissoziieren. Daraus ergeben sich potentielle Bindungsstellen für Ca- und andere Kationen. Grangeon *et al.*¹⁴⁴ und Matsuyama *et al.*¹⁵⁷ zeigten durch XRD- und ^{29}Si -NMR-Messungen eine Verkürzung oder Depolymerisation der Si-Ketten (mittlere Anzahl der Si-Tetraeder in der wollastonit-ähnlichen Struktur) mit steigendem C/S-Verhältnis. Durch die verminderte Anbindung der eliminierten Si-Tetraeder wird der Schicht-zu-Schicht-Abstand erhöht. Eine weiter zunehmende Erhöhung des C/S-Verhältnisses verkleinert den Schicht-zu-Schicht-Abstand wieder, da die inkorporierten Ca-Ionen die Schichten zusammenhalten. Der finale Abstand des basalen Zwischenraums wird durch eingelagertes Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bestimmt.

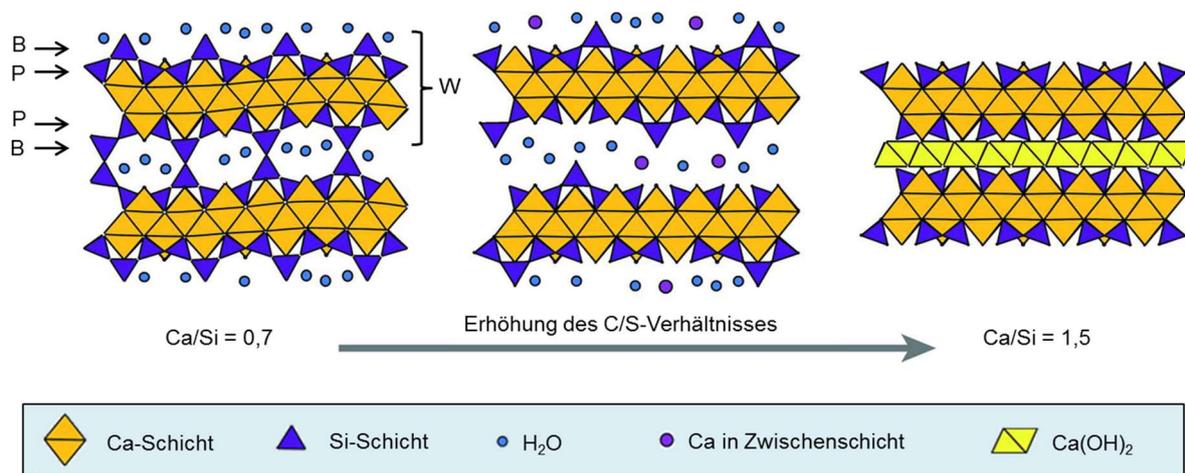


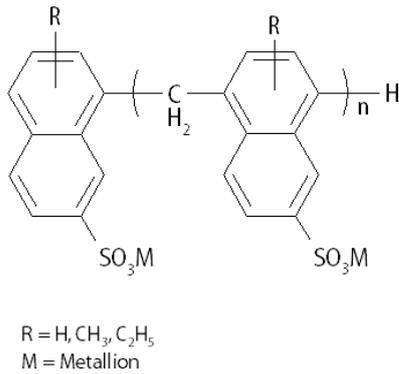
Abbildung 3.13: Schema zur Entwicklung der CSH-Struktur in Abhängigkeit des C/S-Verhältnisses aus Grangeon *et al.* ¹⁴⁴; B – (engl. *Bridging*) verbrückende Si-Tetraeder; P – (engl. *Pairing*) gepaarte Si-Tetraeder; W – Wollastonit-Einheit

3.2.2 Betonzuschlagmittel

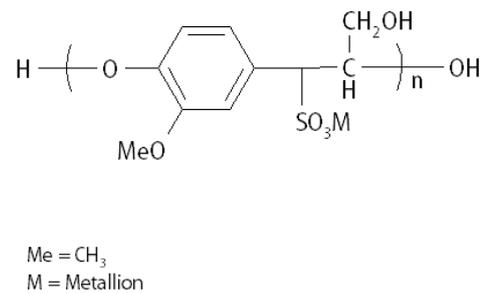
Additive (Betonzuschlagmittel BZM) werden dem Zement zugeführt, um die Verarbeitbarkeit der zementbasierten Materialien zu verbessern und um physikalische Eigenschaften wie Druckfestigkeit, Widerstandsfähigkeit oder Abbindezeit zu beeinflussen. Es gibt verschiedenste Arten von BZM: Fließmittel (Verflüssigungsmittel), Verzögerer, Beschleuniger, Luftporenbildner, Korrosionsschutzmittel etc. Sie bestehen aus einer Vielzahl von verschiedenen Substanzklassen, einfachen Kohlenhydraten bis zu komplexen Mischungen aus Makromolekülen. Dabei ist die genaue Zusammensetzung der BZM meist aus Gründen des Geschäftsgeheimnisses nicht bekannt. ^{26,34,158}

Fließmittel verlängern die Phase, in der der Zementleim flüssig ist und in Form gebracht werden kann. Sie vermindern meist gleichzeitig die Wassermenge, die für das Anmachen des Betons nötig ist (wasserreduzierende BZM). Dies hat eine Verringerung der Porosität zur Folge. Sulfonierte Naphthalin- oder Melamin-Formaldehyd-Polykondensate und Ligninsulfonate sind traditionelle Fließmittel (Abbildung 3.14). Die am häufigsten eingesetzten Verzögerer, die ähnlich wie Fließmittel nur in einem geringeren Ausmaß wirken, sind u. a. Hydroxycarboxylate (Gluconsäure, Calciumcitrat), Zucker wie Saccharose und Glucose sowie Phosphate (Abbildung 3.14). Ihre verzögernde Wirkung wird auf die Ausfällung von schwerlöslichen Ca-Komplexen auf den CSH-Kornoberflächen zurückgeführt. ^{42,46,159-161}

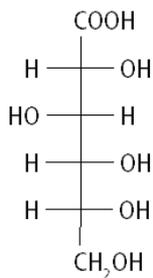
(a) Sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Kondensate



(b) Ligninsulfonate



(c) Gluconsäure



(d) Acrylsäure-basierte Polycarboxylate

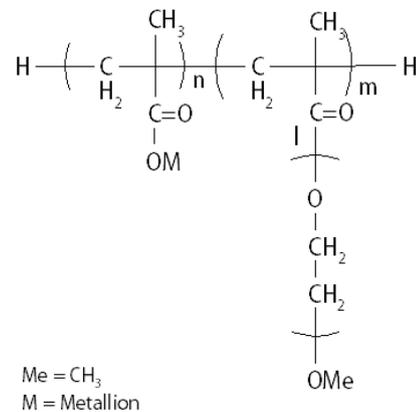


Abbildung 3.14: Strukturformeln ausgewählter Zementadditive

Der Gebrauch von Fließmitteln der neuen Generation (sog. Superverflüssiger, engl. *Superplasticizer*, SP) hat seit den 1990er Jahren aufgrund ihrer hohen Effizienz stark zugenommen. Polycarboxylat- und Polycarboxylatether-basierte Makromoleküle (z. B. Glenium 51, BASF AG, Schweiz) sind zwei der wichtigsten SP-Gruppen (Abbildung 3.14). Sie sind aufgrund ihrer Vielzahl an möglichen Monomeren, Monomerkombinationsmöglichkeiten und dem flexiblen Polymerisationsgrad der entsprechenden Haupt- und Seitenketten sehr variabel. Die negativ geladenen Carboxylatgruppen der sog. Kammpolymere adsorbieren an der positiv geladenen Zementkornoberfläche. Durch sterische Hinderung der langen Seitenketten in Kombination mit elektrostatischer Abstoßung findet eine Dispergierung der Zementpartikel statt (Abbildung 3.15). SP verzögern somit die Bindungsbildung der Hydratationsprodukte und die Kristallisation. Das verbessert die Fließfähigkeit des Zementleims. Nach der verzögerten Hydratation werden die SP durch Adsorption oder Einbau/Inkorporation in die Zementphase aufgenommen. ^{34,35,45,145,162-164}

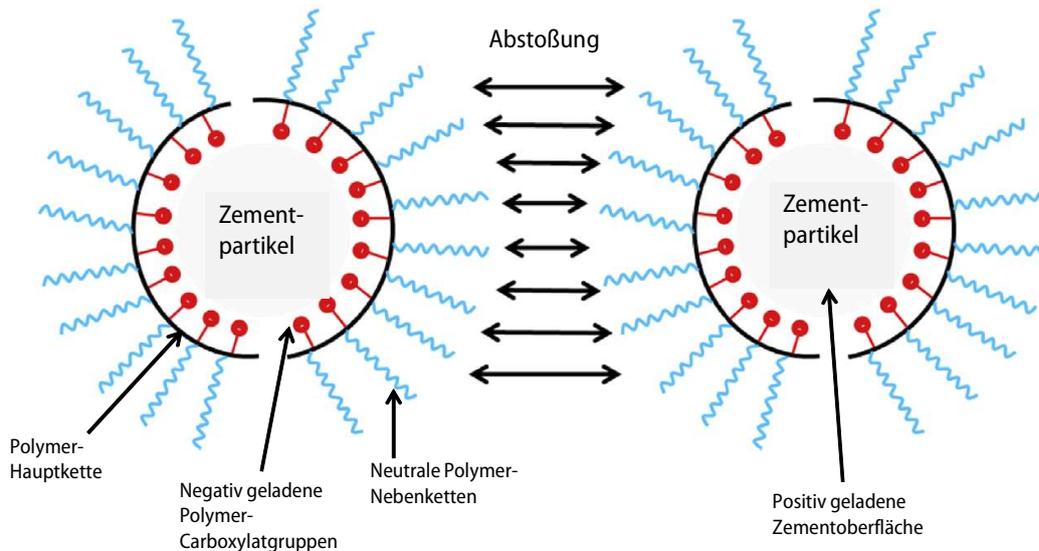


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Superplasticizern (SP) mit Zementpartikeln, adaptiert aus García *et al.* ¹⁶⁴

Obwohl BZM nur in geringen Mengen im fertigen Beton vorliegen (1 - 2 % bezogen auf die Beton-Trockenmasse) wird ihre Gesamtmasse im Endlager nicht vernachlässigbar sein. ¹⁶⁵

3.2.3 Wechselwirkung von Radionukliden mit Zement

Die Nutzung zementbasierter Materialien (Beton, Mörtel) als Verfüll- bzw. Konstruktionsmaterial in einem potentiellen Endlager erfordert für die Langzeitsicherheitsanalyse ein detailliertes Verständnis der RN-Aufnahme in Zement sowie die Klärung des Einflusses der BZM.

Wie in Kapitel 3.1.3 erläutert, sind An(III) und Ln(III) gemäß dem HSAB-Prinzip harte Lewis-Säuren und binden damit stark an harte Lewis-Basen wie z. B. OH-Gruppen. Da CSH-Phasen viele Sauerstoffatome als Elektronendonoren enthalten, ist eine starke Ln(III)/An(III)-Sorption an CSH-Phasen zu erwarten. Die CSH-Phase nimmt bedingt durch die hohe Anzahl reaktiver Bindungsstellen an der Oberfläche (reaktive Oberfläche von $148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ¹⁶⁶) eine entscheidende Rolle für den Immobilisierungsprozess von RN ein.

In einer Vielzahl von Publikationen wurde bereits die Sorption von Ln/An in HCP und CSH-Phasen untersucht und entsprechende K_d -Werte bestimmt (Auswahl für Ln(III)/An(III) in Tabelle 3.2). ^{30,31,167-169} Einige Arbeiten belegen außerdem, dass Ln/An in HCP und CSH-Phasen in der gleichen chemischen Umgebung vorliegen und somit die CSH-Phase den Hauptbindungspartner in HCP darstellt. ¹⁷⁰⁻¹⁷²

Die Ln(III)/An(III)-Sorption an CSH-Phasen ist generell sehr hoch und wird nicht vom C/S-Verhältnis beeinflusst. Für Am(III) und Eu(III) wurde explizit ein gleichstarkes Sorptionsverhalten von Tits und Wieland ³¹ beobachtet. Ochs *et al.* ³⁰ hingegen fanden eine höhere Affinität von Eu(III) an CSH-Phasen im Vergleich zu Am(III). Diese Unterschiede werden auf die größere Eu(III)-Hydrolysekonstante für den 1:3-Komplex (Hauptspezies unter hochalkalischen Bedingungen), d. h. auf die stärkere Hydrolyse von Eu(III) zurückgeführt (siehe Tabelle 3.1 in Kapitel 3.1.3). Dennoch bewegen sich alle bestimmten K_d -Werte in ähnlichen Regionen ($10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} < K_d < 10^6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, Tabelle 3.2) und die geringen Diskrepanzen können auf unterschiedliche experimentelle Parameter zurückzuführen sein.

Tabelle 3.2: Verteilungskoeffizienten dreiwertiger Ln/An an CSH-Phasen und HCP aus der Literatur

Metallion	C/S-Verhältnis	pH und Medium	S/L kg·L ⁻¹	[Metall] _{ini} mol·L ⁻¹	K _d L·kg ⁻¹	log K _d	Referenz
Eu(III)	0,66 – 1,25	H ₂ O	2·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	≥ 2,7·10 ⁴	≥ 4,43	173
	0,66 – 1,25	H ₂ O	2·10 ⁻³	2,6·10 ⁻¹⁰	≥ 1,8·10 ⁵	≥ 5,26	173
	1,0/ 1,1	13,3; ACW	3,8·10 ⁻⁴ , 5,4·10 ⁻³	2·10 ⁻⁹	(6 ± 3)·10 ⁵	5,78 ± 0,24	174
	1,0	13,3; ACW	5·10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰ – 5·10 ⁻⁸	(4 ± 2)·10 ⁵	5,60 ± 0,24	31
	HTS cement	13,3; ACW	10 ⁻⁵ – 10 ⁻³	10 ⁻¹⁰	(5 ± 2)·10 ⁵	5,70 ± 0,19	175
Am(III)	1,25 – 1,70	H ₂ O	1·10 ⁻³	1·10 ⁻¹¹	(6 ± 2)·10 ⁴	4,78 ± 0,15	169
	0,76 – 1,46	H ₂ O	0,5 – 2·10 ⁻²	1·10 ⁻⁸	4·10 ⁵	5,60	168
	0,7 – 1,3	9,8 – 12,2; H ₂ O	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁶	(86 – 200)·10 ³	4,93 – 5,30	30
	CEM I	9,8 – 12,2; H ₂ O	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁶	(40 – 150)·10 ³	4,60 – 5,18	30

HTS – Haute Teneur en Silice, Sulfat-resistenter Portlandzement; CEM I – Handelsüblicher Portlandzement; ACW – künstliches Zementporenwasser

Tits *et al.*¹⁷⁶ und Häußler *et al.*¹⁶⁸ erklären die hohe Affinität von Ln(III)/An(III) an CSH-Phasen mit dem Konzept der elektrostatischen Ligand-Ligand-Abstoßung. Dieses Konzept wurde ursprünglich von Neck und Mitarbeitern¹⁷⁷ eingesetzt, um Stabilitätskonstanten für An-Komplexe mit anorganischen Liganden vorherzusagen. Es besagt, dass für jeden Oxidationszustand nur eine begrenzte Anzahl von Liganden in der ersten Koordinationssphäre des jeweiligen An binden kann. Für trivalente und hexavalente An ist eine maximale Anzahl von vier OH-Gruppen bzw. Liganden vorgesehen. Damit kann die Hydrolysespezies An(III)(OH)₃, die ab pH > 10 vorliegt, eine zusätzliche Bindung zu einer Oberfläche eingehen, während z.B. An(VI)O₂(OH)₄²⁻ keine weiteren Oberflächenkomplexe bilden kann.

Während ältere Publikationen eher von einer Oberflächenkomplexierung der Ln/An an den Silanolgruppen in den Zwischenschichten bzw. an den Endgruppen der CSH-Phasen ausgehen, wurden in den letzten Jahren vermehrt Beweise für eine Inkorporation (Einbau) der Ln/An in die CSH-Phasen erbracht. Dabei konnte ein Zweistufenprozess identifiziert werden: eine schnelle Oberflächenkomplexierung/-absorption (*inner sphere*) oder Oberflächenausfällung gefolgt von einer langsamen Inkorporation in die CSH-Phasen. Für dreiwertiger An konnte eine Einlagerung in die CaO- und in die CSH-Zwischenschicht nachgewiesen werden. Dabei wird eine Substitution des Ca durch die dreiwertigen Ln/An angenommen.^{170–174,178–183}

Zementadditive zersetzen sich in dem hochalkalischen Medium während der Zementdegradation zu kleinen organischen Verbindungen (Acetat, Oxalat, Phthalat, Phenol).^{46,164,184} Umgekehrt können diese organischen Substanzen auch die Zementdegradation beschleunigen, da sie durch Komplexierung des Ca eine Decalcifizierung des Zements verursachen.^{185,186} Die Ln/An-Aufnahme in Zement bzw. CSH-Phasen

könnte folglich durch die Bildung ternärer oder quarternäre Oberflächenkomplexe (Ln/An-Ligand-CSH oder Ln/An-OH-Ligand-CSH) ^{46,187,188} erhöht werden. Allerdings könnten sich ebenfalls unter der Voraussetzung von entsprechend hohen Stabilitätskonstanten lösliche Mischspezies (Ca-Ln/An-OH-Ligand) ¹⁸⁹ bilden, die nicht an der CSH-Oberfläche sorbieren bzw. die mit Ln/An um Sorptionsplätze an der Zementoberfläche konkurrieren.

Im Kontext der Sicherheit eines nuklearen Endlagers sind BZM ebenso von Bedeutung wie andere organische Stoffe, z. B. Cellulose oder Ionenaustauscherharze. ¹⁸⁴ Eine wichtige Substanz in diesem Zusammenhang ist die Isosaccharinsäure (ISA), da sie einen starken Komplexbildner für Ln/An darstellt. Sie ist Hauptdegradationsprodukt von Cellulose unter alkalischen Bedingungen. ^{49,190} In zahlreichen Untersuchungen wurde konstatiert, dass ISA unter alkalischen Bedingungen die Löslichkeit von Ln/An durch Bildung stabiler Ln/An-ISA-Komplexe in Abhängigkeit von der ISA Konzentration erhöhen kann. ^{184,190,189,191–193} Generell sind α -Hydroxycarboxylate für eine starke Komplexbildung im alkalischen *pH*-Bereich bekannt und besitzen so die Möglichkeit, die Ln/An-Speziation auch in Anwesenheit von Zementphasen zu beeinflussen. ^{46,187,194–196}

Sorptionsexperimente mit u. a. Eu lassen keinen signifikanten Einfluss von polycarboxylatbasierten SP, sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensaten, Ligninsulfonaten und deren Degradationsprodukten auf die RN-Sorption an HCP und auf die strukturellen Eigenschaften der CSH-Phasen (Anteile Q^1 und Q^2) erkennen. Weiterhin wurden sehr geringe Verteilungskoeffizienten ($K_d = 0,85 - 17 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ vgl. Tabelle 3.2) von SP bzw. niedermolekularen organischen Verbindungen an Zementphasen festgestellt, was auf eine geringe Affinität der SP im Vergleich zu den Ln(III)/An(III) schließen lässt. ^{45,46,197}

Bisherige Arbeiten zum Einfluss der BZM auf die Ln/An-Mobilisierung verdeutlichen, dass die Wechselwirkungen entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung und der chemischen Eigenschaften der BZM variieren. Mögliche Bindungsmechanismen hierzu sind bisher kaum untersucht worden. ^{45,47} Daher sind additivspezifische Untersuchungen notwendig, um ein vertieftes Verständnis der Wechselwirkungen der Ln/An mit den BZM (in Zementphasen) zu erlangen. Aufgrund der Komplexität der BZM müssen dazu vereinfachte Strukturmodelle bzw. einzelne Komponenten des Additivgemisches untersucht werden, um Stabilitätskonstanten und Stöchiometrie der RN-(Ligand-)Komplexe bestimmen zu können.

3.3 Modellliganden

Als Modellliganden dienen in dieser Arbeit Äpfelsäure (H_2Mal , engl. *malic acid*, $\text{COOH-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$), Milchsäure (HLac, engl. *lactic acid*, COOH-CH(OH)-CH_3) und Oxalsäure (H_2Oxa , engl. *oxalic acid*, COOH-COOH). Der Schwerpunkt wurde auf die Untersuchungen mit dem Dicarboxylat Malat (Mal, anionische Form der Äpfelsäure) gelegt, da hier kaum thermodynamische und strukturelle Daten zur Ln(III)/An(III)-Komplexierung vorliegen. Lac wurde als kleine Struktureinheit von Mal und Oxa als weiterer Chelatligand betrachtet.

Alle drei Liganden werden als Abbauprodukte hochmolekularer organischer Substanzen (Huminstoffe bzw. *Natural Organic Matter*) über natürliche Poren- oder Oberflächenwässer in ein Endlager getragen, sind Teil der Tonorganik bzw. Teil der BZM oder deren Degradationsprodukten. ^{34,188,198–203} In Abbildung 3.16 sind die Molekülstrukturen und mögliche Eintragungsquellen der verwendeten Liganden dargestellt.

Für die Extrapolation von Stabilitätskonstanten auf höhere Temperaturen, wie sie in einem Endlager erwartet werden, werden Enthalpiewerte der Komplexbildungsreaktionen benötigt. ¹⁶ In der *Nuclear Energy Agency Thermodynamic Database* (NEA-TDB) sind thermodynamische Daten einiger wichtiger Komplexbildungsreaktionen von Ln(III)/An(III) mit kleinen organischen Molekülen zusammengefasst und kritisch validiert. Für die Extrapolation von konditionellen thermodynamischen Daten in den Standardzustand wird dabei die *Specific Ion Interaction Theory* (SIT) genutzt. Aus der NEA-TDB ist ersichtlich, dass Enthalpiewerte für eine Vielzahl von Komplexbildungsreaktionen nicht vorhanden sind. ⁹⁴ Daher wurden in dieser Arbeit Enthalpiewerte der Komplexbildungsreaktionen der untersuchten Liganden ermittelt und auf Standardbedingungen extrapoliert. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass ionenstärkeabhängige Untersuchungen sehr selten durchgeführt worden sind, die jedoch aufgrund der variierenden Salinitäten in den Wirtsgesteinen wichtige thermodynamische Daten zur Modellierung liefern.

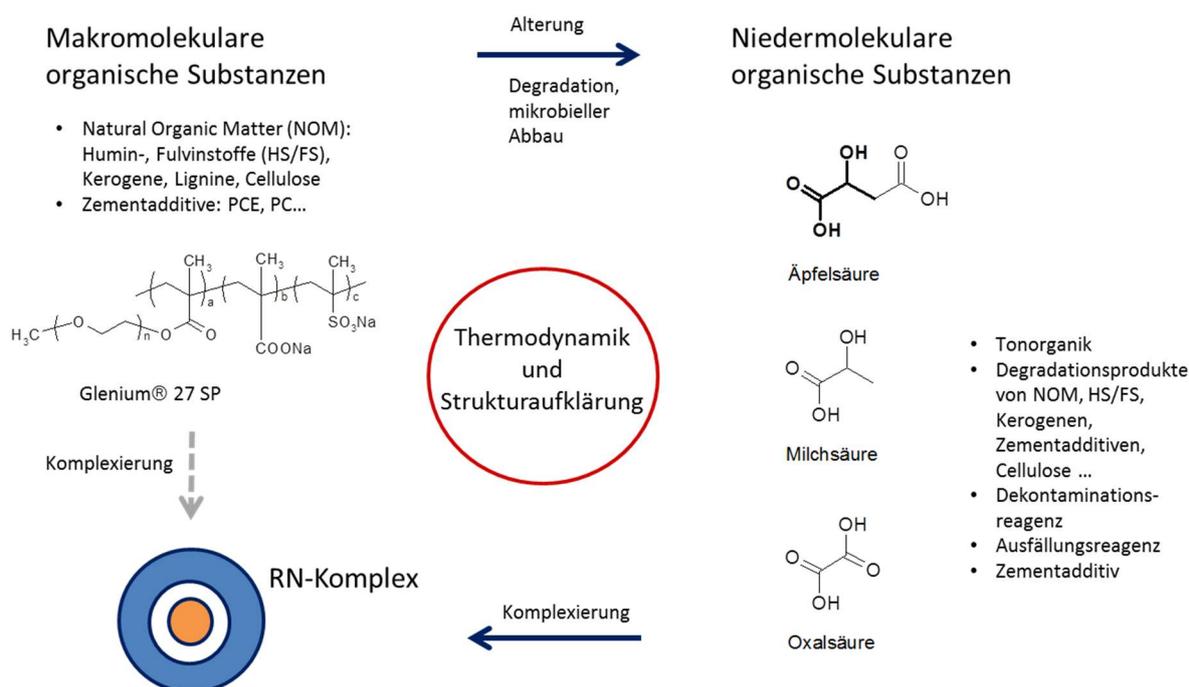


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung zum möglichen Verlauf organischer Substanzen in einem Endlager. In dieser Arbeit werden die Degradationsprodukte, niedermolekulare Verbindungen, als Modellsubstanzen zur Bestimmung thermodynamischer und struktureller Komplexbildungsdaten genutzt.

Mal wird seit den 50er Jahren (neben Gluconat und Citrat) als wasserreduzierender Zementzuschlagstoff genutzt. ^{34,161} Für An(III)-Mal-Komplexe sind weder thermodynamische noch strukturelle Daten bekannt. Für einige Ln(III) wurden Stabilitätskonstanten von Ln(III)-Mal-Komplexen veröffentlicht, die jedoch große Diskrepanzen innerhalb eines Elements aufweisen (Tabelle 8.1). Es liegen keine thermodynamischen Daten im Standardzustand bei unendlicher Verdünnung vor. In einigen wenigen Arbeiten wurde die Molekülstruktur mononuklearer Ln(III)-Mal-Komplexe im sauren pH-Bereich untersucht und die Bildung eines Chelatringes vorgeschlagen. ²⁰⁴⁻²⁰⁹ Die Konstitution des Chelatringes (5-, 6- oder 7-gliedriger Chelatring) wurde jedoch nicht betrachtet.

Lac wird als Hintergrundelektrolyt und Puffer im *Talspeak* (Trivalent Actinide Lanthanide Separations by Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Complexes) Trennprozess verwendet, der ein Teil-

prozess der Wiederaufarbeitung der verbrauchten Brennelemente darstellen könnte.²¹⁰ Ln(III)/An(III)-Lac Komplexe wurden bereits in vielen Studien untersucht und entsprechende Stabilitätskonstanten, Reaktionsenthalpien und -entropien veröffentlicht (Tabelle 8.1).^{115,211–217} Jedoch wurden nur konditionelle thermodynamische Daten bestimmt meist mit NaClO₄ als Hintergrundelektrolyt bei nur einer Ionenstärke. Obwohl NaCl den Hauptbestandteil von Porenwässern von Tonformationen und Salzgestein darstellt und hier mit Konzentrationen von 4 bis 12 mol·L⁻¹ vorliegen kann, sind nur wenige Daten in diesem Medium in der Literatur vorhanden.²¹⁸ Strukturelle Untersuchungen der Ln(III)/An(III)-Lac-Koordination zeigen die Bindung der Metallionen in einem 5-gliedrigen Chelatring über die Carboxylat- und (protonierter) Hydroxygruppe.^{115,219}

Oxa wird als Dekontaminations-, Ausfällungs- und Trennungsreagenz von Ln und An in technischen Prozessen genutzt und somit ins Endlager eingebracht. Die Umwandlung von Plutonium in dessen Oxid mittels Oxa wird z. B. in der AREVA-Anlage für das Recycling abgebrannter Kernbrennstoffe in La Hague angewandt.^{94,220} Somit ist Oxa in großen Mengen im Endlager vorhanden (in der *Waste Isolation Pilot Plant* ~ 50 Tonnen²²¹). Die *side-on* Koordination über beide Carboxylatgruppen von Oxa in Ln/An-Komplexen resultierend in einem 5-gliedrigen Chelatring wurde bereits mittels TRIFS-Spektroskopie und molekulardynamischen Berechnungen bestätigt.^{74,222} Doch ähnlich wie für Lac liegen hier keine bzw. wenig thermodynamische Standarddaten – insbesondere Enthalpiewerte im Standardzustand – vor.

4 Methoden und Materialien

4.1 Chemikalien und Präparation wässriger Lösungen

Die Proben für UV-Vis-, Laserfluoreszenz- und ITC-Messungen wurden im molalen Maßstab ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, "m") vorbereitet, um Konzentrationsänderungen aufgrund von Dichteänderungen bei unterschiedlichen Ionenstärken zu vermeiden. Bei Bedarf erfolgte die Umrechnung in die molare Konzentrationskala mittels den in der NEA-TDB⁹⁴ angegebenen Umrechnungsfaktoren.

Stammlösungen von Nd(III), Eu(III) und der Liganden. Reinstwasser ($0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, TKA Micro Pure, JWT, Jena, Deutschland) wurde für die Vorbereitung aller Proben eingesetzt. Alle Chemikalien wurden ohne vorherige Reinigung verwendet. Die Nd(III)-, Eu(III)-, Malat-, Lactat- und Oxalat-Stammlösungen wurden durch Einwiegen der entsprechenden Ausgangsverbindung (Tabelle 4.1) und Lösen in Reinstwasser hergestellt.

Tabelle 4.1: In dieser Arbeit verwendete Substanzen

Substanz	Firma	Sitz der Firma	Reinheit*
Neodym(III)-chloridhexahydrat	Alfa Aesar	Massachusetts, USA	$\geq 99 \%$
Europium(III)-chloridhexahydrat	Sigma-Aldrich	Missouri, USA	99,99 %
L(-)-Äpfelsäure/ L(-)-malic acid	Sigma-Aldrich	Missouri, USA	$\geq 99 \%$
L(-)-Dinatriummalat/ L(-)-malic acid disodium salt	Goldbiotechnologie	Missouri, USA	99 %
L-Milchsäure/ L- lactic acid 90 %	PanReac Applichem	Deutschland/ Spanien	
L-Natriumlactat/ sodium L-lactate	Sigma-Aldrich	Missouri, USA	99,99 %
Oxalsäure/ oxalic acid	Sigma-Aldrich	Missouri, USA	$\geq 99 \%$
Natriumoxalat/ sodium oxalate	Sigma-Aldrich	Missouri, USA	$\geq 99,5 \%$
Natriumchlorid NaCl	VWR Chemicals	Leuven, Belgium	$\geq 99,5 \%$

* $\geq 99 \%$ entspricht ReagentPlus Reinheit

pH-Messungen. Die Messung der pH-Werte der Lösungen erfolgte bei niedriger Ionenstärke ($I_m < 0,1$) mit einem InoLab pH 730 pH-Meter (WTW, Weilheim, Deutschland) und einer pH-Glaselektrode (SI Analytics, BlueLine 16 pH, Weilheim, Deutschland). Zweipunktkalibrierungen des pH-Meters wurden mit Certipur-Pufferlösungen (Darmstadt, Deutschland) durchgeführt. Durch Zugabe von HCl und NaOH (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) wurde der benötigte pH-Wert entsprechend eingestellt. Anschließend

wurde festes Natriumchlorid (Tabelle 4.1) als Hintergrundelektrolyt zugegeben. Die Ionenstärke betrug in der Regel 0,5 m NaCl ausgenommen die Ionenstärkeabhängigen Messungen.

Bei hohen Ionenstärken entspricht der gemessene pH_{exp} nicht dem thermodynamischen pH aufgrund der Ionenstärkeabhängigkeit des H^+ -Aktivitätskoeffizienten γ (Gleichung 4.1).

$$pH = -\log [H^+] = -\log \frac{a_{H^+}}{\gamma_{H^+}} \quad 4.1$$

Der thermodynamische pH_C setzt sich aus dem experimentellen pH -Wert (pH_{exp}) und einer Korrekturfunktion A zusammen (Gleichung 4.2). Die Korrekturfunktion A wird experimentell ermittelt, indem die Elektrode mithilfe von Kalibrierlösungen mit definierten $NaCl^-$ und H^+ -Konzentrationen kalibriert wird (Gleichung 4.3). Der pH_{exp} -Wert jeder Salzlösung kann so korrigiert werden.^{223,224}

Bei $I_m \leq 0,5$ entspricht pH_{exp} dem pH_C innerhalb der Unsicherheiten von 0,05. Es muss dabei beachtet werden, dass die Korrekturfunktion A nur für die genutzte Elektrode gültig ist.

$$pH_C = pH_{exp} + \log \gamma_{H^+} = pH_{exp} + A \quad 4.2$$

$$A = -0,0050 (m_{NaCl})^2 + 0,2285 (m_{NaCl}) - 0,1075 \quad 4.3$$

Die Mal-Konzentration der Stammlösung wurde durch die Bestimmung des summarischen Kohlenstoffgehalts (engl. *Total Organic Carbon*, multiN/C 2100, *Analytik Jena*, Deutschland) überprüft. Die Konzentrationen von Nd(III) und Eu(III) wurden mithilfe der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaquelle (ICP-MS, engl. *inductively coupled plasma-mass spectrometry*) (NexION 350X, *Perkin Elmer*, Waltham, USA) gemessen.

Am(III)-Stammlösung. ²⁴³Am wurde vom Oak Ridge National Laboratory als AmO_2 erhalten. Das Oxid wurde in 10 M HCl gelöst. Die so gewonnene Stammlösung enthält $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ²⁴³Am und $1,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ²⁴¹Am. Die Reinheit der Isotope wurde mittels α - und γ -Spektrometrie überprüft, wobei nur das Tochternuklid ²³⁹Np im Gleichgewicht ermittelt wurde ($\sim 0,0001 \%$). Aliquote dieser Lösung wurden für ITC-, UV-Vis- und EXAFS-Experimente verwendet. Die Arbeiten mit ²⁴³Am konnten aufgrund der Strahlenschutzanforderungen nur in einer Handschuhbox durchgeführt werden. Daher war das Einwiegen der Substanzen nicht möglich und alle Am(III)-Lösungen wurden im molaren Maßstab vorbereitet.

Cm(III)-Stammlösung. Für Untersuchungen mit Cm wurde eine $2,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Stammlösung des langlebigen Cm-Isotops ²⁴⁸Cm in $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $HClO_4$ verwendet. Die Lösung setzte sich wie folgt zusammen: 97,3 % ²⁴⁸Cm; 2,6 % ²⁴⁶Cm; 0,04 % ²⁴⁵Cm; 0,02 % ²⁴⁷Cm und 0,009 % ²⁴⁴Cm.

4.2 Batchexperimente mit CSH-Phasen

Alle Sorptionsexperimente mit CSH-Phasen wurden in einer Handschuhbox (*MBraun*, Labmaster sp, Garching, Deutschland) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt ($p_{O_2}, p_{H_2O} < 1 \text{ ppm}$). Reinstwasser wurde abgekocht und anschließend in der Handschuhbox mit Stickstoff gespült.

Für die Präparation der CSH-Phasen wurde AEROSIL 300 (SiO_2) (*Evonik*, Essen, Deutschland) und bei 1000 °C ausgeglühtes CaO (*Sigma-Aldrich*, reagent grade, Darmstadt, Deutschland) in PFA-Röhrchen

bzw. Grainer-Röhrchen mit Reinstwasser (Alkali-freie CSH-Phasen) bzw. künstlichem Zementporenwasser (ACW, engl. *artificial cement pore water*) versetzt. Diese direkte Methode der CSH-Herstellung folgt der Beschreibung aus Atkins *et al.*²²⁵ und Tits *et al.*¹⁶⁶. Die Substanzmengen wurden je nach C/S-Verhältnis (0,4 bis 2,0) und die Lösungsmittelmenge je nach Fest-zu-Flüssig-Verhältnis (S/L-Verhältnis $2 \cdot 10^{-3}$ bis $2,4 \cdot 10^{-2}$ kg·L⁻¹) eingesetzt. Anschließend wurden Aliquote von Metall-, Mal- bzw. Metall-Mal-Stammlösung (s. o.) bzw. eingewogene Mengen dieser Substanzen zu der CSH-Suspension zugegeben.

Die Zusammensetzung des ACW von [NaOH] = 0,114 mol·L⁻¹ und [KOH] = 0,18 mol·L⁻¹ basiert auf einer Schätzung der Zementporenwasserzusammensetzung in Zementstein vor der Zementdegradation.³¹ Zur Präparation der Alkali-Stammlösungen wurden NaOH- bzw. KOH-Plättchen mit abgekochtem Reinstwasser abgespült und anschließend eine übersättigte Lösung hergestellt. Ihre Konzentrationen wurden mittels ICP-MS ermittelt.

Die CSH-Suspensionen inaktiver Proben wurden für mindestens 4 Wochen in einem Über-Kopf-Schüttler homogenisiert, anschließend über einen Büchner-Trichter mit Filterpapier (*Sartorius*, grade 391, Göttingen, Deutschland) mithilfe einer Schlauchpumpe abfiltriert, der Filterkuchen kurz mit Reinstwasser gewaschen und der Feststoff gefriergetrocknet. Der Überstand wurde stichprobenartig mittels ICP-MS auf Ca, Si, (Na und K) analysiert. Das C/S-Verhältnis wurde über die Anfangsstoffmengen $n_i(\text{Ca/Si})$ (eingewogene Mengen von CaO und SiO₂) abzüglich der mittels ICP-MS gemessenen Ca- und Si-Konzentration in der Gleichgewichtslösung der CSH-Phasen $c_{sol}(\text{Ca/Si})$ bestimmt (Gleichung 4.4). Die Feststoffe wurden ebenfalls mittels ICP-MS analysiert (HF-Aufschluss) und zur Überprüfung des über Einwaage bestimmten C/S-Verhältnisses verwendet.

$$C:S = \frac{n_i(\text{Ca}) - c_{sol}(\text{Ca}) \cdot V}{n_i(\text{Si}) - c_{sol}(\text{Si}) \cdot V} \quad 4.4$$

Für die Batchexperimente mit Radiotraceren wurden Aliquote einer ²⁴³Am-($1 \cdot 10^5$ Bq in 1 µL), ²⁴⁸Cm-($1 \cdot 10^3$ Bq in 100 µL), ¹⁵²Eu- ($3,5 \cdot 10^5$ Bq in 100 µL) bzw. einer ¹⁴C-markierte Mal-Stammlösung ($1,9 \cdot 10^3$ Bq in 250 µL) abgenommen und zusätzlich zu ihren inaktiven Analoga (Ausnahme: Am, Cm) zu der frisch hergestellten CSH-Suspension in Wasser bzw. ACW zugegeben. Die dotierten CSH-Suspensionen wurden mindestens 4 Wochen in einem Über-Kopf-Schüttler geschüttelt und anschließend zentrifugiert (*Sigma* Laborzentrifugen 3K30H, Osterode, Deutschland; Cm: 30.000 g, 90 min; Am: 6.000 g, 2x 30 min). Die Cm-dotierten CSH-Phasen wurden 14 Tage geschüttelt. Aliquote des Überstands der ²⁴⁸Cm- und C-14-markierten Proben wurden mittels LSC (Tricarb 3100, *Perkin Elmer*, USA) und Aliquote des Überstands und der Suspension der ¹⁵²Eu und der ²⁴³Am markierten Proben mittels γ -Counting (u. a. *Hidex* AMG, Finnland) analysiert.

4.3 Auswertung der Batchexperimente (K_d -Wert-Bestimmung) und allgemeine experimentelle Unsicherheiten

Die Sorption von Radionukliden (RN) an festen Phasen wird mithilfe eines Verteilungsverhältnisses K_d quantifiziert, welches die Verteilung des RN zwischen flüssiger und fester Phase beschreibt und wie folgt definiert ist:

$$K_d = \frac{\{M_S\}}{[M]} = \frac{[M_S]}{[M]} \cdot \frac{V}{m} = \frac{[M_T] - [M]}{[M]} \cdot \frac{V}{m} \quad \text{L} \cdot \text{kg}^{-1} \quad 4.5$$

$\{M_S\}$ ist die Menge des RNs an der festen Phase in mol·kg⁻¹, $[M]$ und $[M_S]$ sind die RN-Konzentrationen in der flüssigen bzw. in der festen Phase in mol kg⁻¹. $[M_T]$ ist die Gesamtkonzentration der RNs in der Suspension in mol·kg⁻¹. V ist das Volumen der Flüssigphase in Liter und m ist die Masse der Festphase in kg.

In dieser Arbeit wurden die K_d -Werte mittels Batchexperimente mit Radiotracern ermittelt, d. h. sie sind über das Verhältnis der Aktivität des RNs in der festen Phase und in der Überstandlösung (flüssige Phase) zu bestimmen (Gleichung 4.6).

$$K_d = \frac{A_S}{A_I} = \frac{(A_{susp} - A_I)}{A_I} \cdot \frac{V}{m} \quad \text{L} \cdot \text{kg}^{-1} \quad 4.6$$

A_S ist die Aktivität des RN in der festen Phase in cpm·kg⁻¹, A_{susp} ist die Aktivität in der Suspension in cpm·L⁻¹ und A_I ist die Aktivität im Gleichgewichtszustand (Überstandslösung) in cpm·L⁻¹.

Normalerweise ist der statistische Fehler bei Aktivitätsmessungen mit ausreichend hoher Countrate vernachlässigbar klein im Gegensatz zu systematischen und zufälligen Fehlern. Da jedoch die Sorption von dreiwertigen Ln/An an CSH-Phasen sehr hoch ist, liegen in der überstehenden Lösung sehr geringe Aktivitäten vor, die auch bei hinreichend langen Zählzeiten nicht wesentlich höher als die Hintergrundaktivität sind. Der statistische Fehler der Zählraten kann daher deutlich zunehmen, sodass die Detektionsgrenze des Messgerätes erreicht ist.

Tits *et al.*²²⁶ führten daraufhin den maximaler Sorptionswert, $K_{d,max}$ ein (Gleichung 4.7). Der $K_{d,max}$ ist das größte Verteilungsverhältnis, das mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden kann. Er basiert auf der Gesamtaktivität, der Hintergrundaktivität und dem S/L-Verhältnis.

$$K_{d,max} = \frac{(A_{susp} - A_{I,min})}{A_{I,min}} \cdot \frac{V}{m} \quad \text{L} \cdot \text{kg}^{-1} \quad 4.7$$

A_{susp} ist die totale Anfangsaktivität in der Suspension in cpm·ml⁻¹, $A_{I,min}$ die minimal messbare Aktivität im Überstand in cpm·ml⁻¹, m ist die Feststoffmasse in kg und V repräsentiert das Volumen der Lösung in Liter.

$A_{I,min}$ stellt die minimal messbare Aktivität dar, die für die Messzeit t bestimmt werden kann. Sie wird durch die minimal messbare Netto-Zählrate im Überstand $C_{I,min}$ beschrieben (Gleichung 4.8). Diese Zählrate $C_{I,min}$ (Gleichung 4.9) wird benötigt, um Ergebnisse mit einer relativen Unsicherheit < 10 % zu erhalten.

$$A_{I,min} = \frac{C_{I,min}}{t} \quad \text{cpm} \cdot \text{ml}^{-1} \quad 4.8$$

$$C_{I,min} = 50 \cdot (1 + \sqrt{(1 + 0,08 \cdot B)}) \quad \text{counts} \cdot \text{ml}^{-1} \quad 4.9$$

$A_{I,min}$ ist die minimal messbare Aktivität, $C_{I,min}$ ist die minimal messbare Netto-Zählrate und B die Hintergrund-Zählrate in counts·ml⁻¹ für die Messzeit t .

Die in dieser Arbeit bestimmten $K_{d,max}$ -Werte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: In dieser Arbeit bestimmte $K_{d,max}$ -Werte

Experiment	S/L	Zählzeit t	Hintergrund Zählrate B	$C_{l,min}$	$A_{l,min}$	A_{susp}	$\log K_{d,max}$
	$\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$	min	$\text{counts}\cdot\text{ml}^{-1}$	$\text{counts}\cdot\text{ml}^{-1}$	$\text{cpm}\cdot\text{ml}^{-1}$	$\text{cpm}\cdot\text{ml}^{-1}$	
C-14	$1\cdot 10^{-2}$	60	430	348	5,8	3605	4,8
Eu-152	$1\cdot 10^{-2}$	1440	21197	2110	1,5	1167	4,9
Cm-248	$2,4\cdot 10^{-2}$	60	1601	618	10,3	31980	5,1

Die Bestimmung von K_d -Werten bzw. Stabilitätskonstanten unterliegt mehreren Unsicherheitsfaktoren, die zufälligen oder systematischen Ursprunges sein können. Die systematischen Fehler können von falsch kalibrierten Geräten oder falschen Messbedingungen herrühren. Zufällige Fehler können aus einer heterogenen Verteilung in Feststoffproben (bei Sorptionsexperimenten), aus der Art der Probenmanipulation (Abwiegen, Verdünnen etc.) oder aus der Messung der Aktivität bzw. Konzentration stammen.

Die größte Unsicherheit der K_d -Werte rührt von den Unsicherheiten des S/L-Verhältnisses und der Aktivitätsbestimmungen der Suspension (A_{susp}) und des Überstandes (A_l) und damit von der Präparation der CSH-Suspension her. Die Unsicherheiten der Aktivität der Blanklösung und die Unsicherheit des Volumens können vernachlässigt werden. Unvollständige Phasentrennung und damit Überführung fester Phase in den Überstand kann zu einer erheblichen Überschätzung der Aktivitäten (A_l) in der Überstandslösung führen. Weiterhin wurden Aliquote der CSH-Suspension mittels Pipette abgenommen, um Proben mit gleichem S/L-Verhältnis (und unterschiedlichen Additivzugaben) herzustellen. Die Präparation von verdünnten CSH-Suspensionen hängt stark von der Homogenität der konzentrierten Suspension ab, was durch die hohe Ionenstärke der Lösung schwer zu realisieren ist. Das kann zu großen Unsicherheiten des S/L-Verhältnisses führen. Diese Unsicherheiten sind schwer quantifizierbar. Daher wurden bei einigen Experimenten Wiederholungen zur Fehlerabschätzung der K_d -Werte durchgeführt. Die Fehler liegen innerhalb 20 %.

Bei mehreren unabhängigen Messungen wird ein Mittelwert mit einer Standardabweichung σ angegeben. Bei 2σ -Fehlerangaben liegen 95 % aller Messpunkte innerhalb des Konfidenzintervalls. In dieser Arbeit wurden alle Fehlerangaben entsprechend der Empfehlungen der NEA-TDB⁹³ berechnet.

4.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS-Spektroskopie)

Probenpräparation

Für die EXAFS-Experimente wurden Aliquote der oben beschriebenen Am(III)-Stammlösung genutzt. Für die Untersuchung der Am(III)-Mal-Komplexierung wurde eine Reihe von Proben mit unterschiedlichen pH -Werten hergestellt (detaillierte Probenzusammensetzung in Tabelle 4.3). Von jeder Probe wurden 250 μL in einen PE-Probenhalter gefüllt, mit einem Deckel verschweißt und in ein Probenröhrchen eingebracht.

Tabelle 4.3: Experimentelle Details zu den wässrigen EXAFS-Proben. $I_M = 0,25-0,32$ (NaCl)

Probenkennzeichnung	pH-Wert	[Am(III)] / mol·L ⁻¹	[Mal] [*] / mol·L ⁻¹
1	0,9	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
2	2,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
3	3,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
4	3,7	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
5	4,1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
6	5,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
7	5,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
8	6,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
9	7,1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
10	8,2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
11 [#]	9,9	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
12	11,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
13	10,9	$1,4 \cdot 10^{-3}$	-
14	12,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$

* – [Mal]_{total} ist die Konzentration der Äpfelsäure bzw. des Natriumsalzes unabhängig vom Protonierungszustand.

– EXAFS-Spektrum eines Feststoffes und der überstehenden Lösung wurden gemessen.

Für die Untersuchung der Am(III)-Mal-Sorption an den CSH-Phasen wurde eine Reihe von Proben mit unterschiedlichen C/S-Verhältnissen und Mal-Konzentrationen in Reinstwasser vorbereitet (Tabelle 4.4). Die Am(III)/Am(III)-Mal-dotierten CSH-Suspensionen wurden zentrifugiert (6000 g), gewaschen, als feuchte Paste in die EXAFS-Probenbehälter gefüllt und unter flüssigem Stickstoff transportiert.

Tabelle 4.4: Experimentelle Details zu den Sorptionsproben, $S/L = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

Probenkennzeichnung	pH-Wert	C/S	[Am(III)] / mol·L ⁻¹	[Am(III)] [#] / ppm	[Mal] [*] / mol·L ⁻¹
a	10,0	0,4	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1300	-
b	11,8	0,8	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1300	-
c	12,0	1,2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1300	-
d	10,1	0,4	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1300	$1,6 \cdot 10^{-3}$
e	11,9	0,8	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1300	$1,6 \cdot 10^{-3}$
f	12,1	1,2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1300	$1,6 \cdot 10^{-3}$
g	11,8	0,8	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1300	$8,2 \cdot 10^{-5}$
h	12,0	1,2	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1300	$8,2 \cdot 10^{-5}$

– Die Am(III)-Konzentrationen wurde mittels γ -Spektrometrie gemessen und beziehen sich auf die Feuchtmasse der CSH-Phasen. * – [Mal]_{total} ist die eingesetzte Konzentration der Äpfelsäure bzw. des Natriumsalzes unabhängig vom Protonierungsgrad.

Gerät und Durchführung

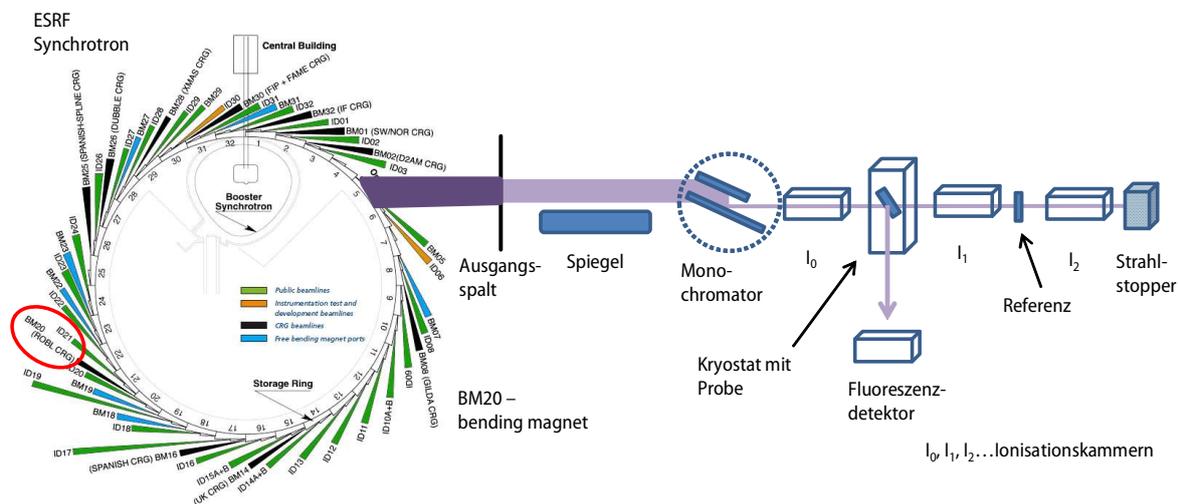


Abbildung 4.1: Der experimentell Aufbau für die EXAFS-Spektroskopie (ESRF)

Die EXAFS-Messungen an der Am L_{III}-Kante (18.510 eV) der Am(III)-Mal-Serie wurden an der Rossendorf Beamline (ROBL, BM20) der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF)²²⁷ bei Elektronen-

energien von 6 GeV und einem Strahlstrom von 200 mA durchgeführt. Die polychromatische Synchrotron-Strahlung wird durch zwei Rh-beschichtete Spiegel fokussiert und auf einen wassergekühlten Si(111)-Doppelkristall-Monochromator gelenkt, der durch Änderung des Kristallanstellwinkels monochromatisches Licht unterschiedlicher Wellenlänge erzeugt und somit die Aufnahme von Spektren erlaubt. Eine gasgefüllte Ionisationskammer misst den einfallenden Photonenfluss I_0 . Dahinter ist die Probe (in einer Handschuhbox in einem Kryostaten) angebracht. In der zweiten Ionisationskammer I_1 wird die Intensität des Strahls hinter der Probe gemessen. Eine dritte Ionisationskammer I_2 misst gleichzeitig die Absorption einer Referenzprobe. In diesem Fall wird die Zr K-Kante (17.998 eV) einer Zr-Metallfolie zur Energiekalibrierung genutzt. Für jede Probe wurden 16 - 19 Energie-Scans durchgeführt und gemittelt, um ein ausreichend hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Die Erfassung des $L_{1,2}$ -Signals erfolgte im Fluoreszenzmodus unter Verwendung eines 13-Elemente-Ge-Detektors, da Messungen im Transmissionsmodus zu einem höheren experimentellen Fehler bei den vorliegenden Am(III)-Konzentration führen würden.

Datenverarbeitung

Die Datenverarbeitung der gemessenen EXAFS-Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms EXAFSPAK²²⁸, welches Standardprozeduren für die Energiekalibrierung, die statistische Gewichtung der 13 Fluoreszenzkanäle, deren Totzeitkorrektur, die Mittelung mehrerer Scans, die Extraktion des EXAFS-Signals und für dessen Anpassung enthält.

Um das EXAFS-Signal zu extrahieren wurde zunächst eine Untergrundabsorption und Normierung durchgeführt. Dazu wird eine Spline-Funktion mit einer festgelegten Anzahl individueller Polynome und Ordnungen verwendet. Zusätzlich wird die Energie des einfallenden Röntgenphotons in den Betrag des Wellenvektors des Photoelektrons k umgewandelt. Um die kinetische Energie der Photoelektronen zu berechnen, wurde das Ionisationspotential (E_0) der Am L_{III} -Kante auf 18.515 eV festgesetzt und als freier Parameter gemäß $\Delta E_0 = E_0 - E_t$ (ΔE_0 – Energieverschiebung, E_t – theoretisches Ionisationspotential) im Shell Fit definiert.

Theoretische Rückstreuphasen und -amplituden wurden *ab-initio* mit dem Programm FEFF 8.20²²⁹ berechnet.

Die radiale EXAFS-Auflösung der Am(III)-Proben beträgt 0,19 Å, welche durch das genutzte k -Intervall von 1,7 - 10,0 Å⁻¹ gegeben ist ($\Delta R = \pi/2\Delta k$).

Für die FEFF-Rechnungen der wässrigen Proben wurden eine modifizierte XRD-Struktur eines Nd(III)-Mal/Fumarat-Feststoffes²⁰⁹ (Abbildung 8.1) und AIMD-Strukturen der Nd-(H₂O)₉(H₂O)_n, Nd-Mal(H₂O)₆(H₂O)_n und Nd-Mal₂(H₂O)₃(H₂O)_n-Komplexe (Tabelle 8.3) verwendet. In allen Strukturen wurde Nd(III) durch Am(III) ersetzt und Mehrstreupfade bis zur dritten Ordnung berücksichtigt. Außerdem wurden H-Atome vernachlässigt und nur Streupfade bis zu einem Radialabstand von 6 Å berücksichtigt. Eine detaillierte Beschreibung der FEFF-Berechnungen, der Streuphasen- und Amplitudenfunktionen, die für die Shell Fits verwendet wurden, ist in Taube *et al.*²³⁰ zu finden.

Für die FEFF-Berechnungen der Feststoffproben wurde die 11 Å-Tobermorit-Struktur aus Merlino *et al.*²³¹ verwendet, wobei ein Ca durch Am(III) ersetzt wurde.

Auswertung mittels *Iterative transformation factor analysis* (ITFA)

ITFA²³² ist eine etablierte Methode zur Zerlegung von Serien von EXAFS-Spektren in linear unabhängige Spektren und für die Bestimmung der zugehörigen Anteile der spektralen Komponenten. Diese Komponenten können Spektren von einzelnen Komplexmolekülen darstellen, aber auch rückstreuende Signale, die von Strukturfragmenten und/oder einzelnen Atomen stammen. ITFA erlaubt eine Zerlegung der spektralen Mischspektren in ihre Einzelkomponenten, auch wenn diese Komponenten nicht in reiner Form vorliegen oder wenn die *pH*-abhängigen spektralen Änderungen im Vergleich zur Gesamtsignallintensität gering sind. Die erfolgreiche Bestimmung von Strukturinformationen mittels ITFA wurde bereits an den wässrigen Am(III)-Komplexen von Lactat, Acetat und Formiat demonstriert.^{131,132,219}

ITFA umfasst drei Hauptschritte: (1) die Hauptkomponentenanalyse (PCA)²³³, (2) die VARIMAX-Rotation²³⁴ und (3) den iterativen *Targettest* (ITT)²³⁵.

Schritt 1. Zur Bestimmung der Anzahl spektraler Komponenten werden Spektralmischungen c in einen Satz von Eigenvektoren c , sog. Faktorladungen, zerlegt. Die Linearkombination dieser Eigenvektoren, die in diesem Falle spektrale Komponenten darstellen, ermöglicht die Reproduktion der spektralen Mischungen. Dabei stehen die Faktorladungen mit den Spektren bzw. den Anteilen und/oder Koordinationszahlen (CN) der spektralen Komponenten in Beziehung. Nur wenige Eigenvektoren c , nämlich die Hauptkomponenten n , tragen zur Spektrenänderung bei. Die verbleibenden $(c-n)$ -Eigenvektoren enthalten nur den experimentellen Fehler (Rauschen, etc.). Durch die Verwendung von nur n Hauptkomponenten für die Reproduktion der Daten wird der Fehler somit um den Faktor $(c/n)^{1/2}$ reduziert. Dies hat den Vorteil, dass die Bestimmung der Spektren und der Anteile der Spektralkomponenten durch die Verringerung des experimentellen Fehlers zuverlässiger wird.

Die Schätzung von n erfolgt durch die Verwendung der empirischen Indikatorfunktion (IND)²³⁶, wobei ein Minimum von $IND(n)$ bei n erwartet wird. Es gibt jedoch Fälle, in denen $IND(n)$ kein klares Minimum bei der korrekten Anzahl von Komponenten anzeigt, so dass das VARIMAX-Verfahren für die Schätzung von n verwendet werden muss.¹³²

Schritt 2. Ziel des VARIMAX-Verfahrens ist es, die von der PCA berechneten Faktorladungen so zu transformieren, dass sie physikalisch interpretierbar und gut strukturiert entsprechend den Kriterien von Thurstone²³⁷ vorliegen. Die Grundidee des VARIMAX-Verfahrens ist es, die Summe der Fehlerquadrate der Faktorladungen für jede Hauptkomponente unter Beibehaltung ihrer Orthogonalität zu maximieren. Unter Einbeziehung von mehr Hauptkomponenten als notwendig und damit von rauschhaltigen Eigenvektoren würde kein unimodaler Trend der Faktorladungen sichtbar, welcher jedoch hier in Abhängigkeit des *pH*-Werts erwartet wird.

Schritt 3. Während Schritt 1 und 2 eindeutige Lösungen ohne die Einbeziehung eines physikalisch-chemischen Modells liefern, wird bei dem ITT auf physikalische Einschränkungen zurückgegriffen. N Werte pro Komponente (der Anteile und/oder CN) werden benötigt, um eine eindeutige Lösung zu erhalten. Durch eine Iteration werden alle unbekanntes Anteile und/oder CN unabhängig voneinander berechnet. Die Spektren der Komponenten werden so aus den von der PCA berechneten Faktorladungen erhalten.²³²

4.5 Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Probenpräparation

Die TRLFS-Experimente zur Eu(III)-Mal-Speziation wurden mit $5 \cdot 10^{-6}$ m Eu(III) und Aliquoten von 0,01, 0,1 und 0,5 m Mal-Lösungen bei unterschiedlichen *pH*-Werten durchgeführt. Die totale Mal-Konzentration betrug $3 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ m am Ende der Titrationsen. Bei der *pH*-Serie wurde mit $[Eu] = 5 \cdot 10^{-6}$ m und $[Mal] = 0,01$ m gearbeitet. Die Cm(III)-Titration mit Mal wurde in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für TRLFS-Messungen der Eu(III)- und Cm(III)-CSH-Sorptionsproben wurden die gefriergetrockneten (nicht bei Cm(III)) dotierten CSH-Phasen mit sehr wenig Reinstwasser aufgeschlämmt, auf den Probenhalter getropft und eingetrocknet. Anschließend wurde der Probenhalter verschlossen und im Kryostaten auf < 20 K gekühlt. Das S/L-Verhältnis der CSH-Proben betrug $2,1 \cdot 10^{-2}$ bzw. $2,4 \cdot 10^{-2}$ $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ (experimentelle Details zu allen Titrationsen siehe Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Experimentelle Details zu den TRLFS-Titrationsen mit Eu(III) und Cm(III) in wässriger Lösung (Konzentrationen wurden von molal in molar umgerechnet) und zu den Sorptionsproben.

Probe / Serie	I_m / Medium bzw. C/S	<i>pH</i> -Wert	[M(III)] / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	[Mal] [*] / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Eu(III)-S1	0,5 m NaCl	4,0	$3,35 \cdot 10^{-6} - 5,02 \cdot 10^{-6}$	$0 - 1,33 \cdot 10^{-1}$
Eu(III)-S2	0,5 m NaCl	5,5	$3,12 \cdot 10^{-6} - 4,99 \cdot 10^{-6}$	$0 - 3,34 \cdot 10^{-2}$
Eu(III)-S3	0,5 m NaCl	1,2 – 6,4	$4,14 \cdot 10^{-6} - 4,97 \cdot 10^{-6}$	$8,18 \cdot 10^{-3} - 9,82 \cdot 10^{-3}$
Cm(III)-S1	0,5 m NaCl	7,8	$2,98 \cdot 10^{-7} - 2,29 \cdot 10^{-7}$	$0 - 5,16 \cdot 10^{-2}$
Eu(III)-CSH [#]	C/S 0,4	10,1	$1,67 \cdot 10^{-4} \triangleq 1278$ ppm	
Eu(III)-CSH [#]	C/S 0,4	10,1	$1,68 \cdot 10^{-4} \triangleq 1285$ ppm	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Eu(III)-CSH [#]	C/S 1,0	12,0	$2,0 \cdot 10^{-4} \triangleq 1530$ ppm	-
Eu(III)-CSH [#]	C/S 1,0	12,1	$2,0 \cdot 10^{-4} \triangleq 1530$ ppm	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Eu(III)-CSH [#]	C/S 2,0 [§]	12,3	$2,0 \cdot 10^{-4} \triangleq 1530$ ppm	-
Eu(III)-CSH [#]	C/S 2,0 [§]	12,3	$2,0 \cdot 10^{-4} \triangleq 1530$ ppm	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Cm(III)-CSH	C/S 1,0	13,3 [§]	$2,80 \cdot 10^{-6} \triangleq 28$ ppm	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Cm(III)-CSH	C/S 2,0 [§]	13,3 [§]	$2,80 \cdot 10^{-6} \triangleq 28$ ppm	$1,5 \cdot 10^{-2}$

* – $[\text{Mal}]_{\text{total}}$ ist die Konzentration der Äpfelsäure bzw. des Natriumsalzes unabhängig vom Protonierungszustand; [#] – Die Eu(III)-Konzentrationen wurden mittels ICP-MS gemessen und beziehen sich auf die Trockenmasse der CSH-Phasen; [§] – in 0,3 M NaOH; [§] – Gehalt an Portlandit inbegriffen.

Geräte und Durchführung

Für wässrige Speziationsuntersuchungen von Eu(III) wurde ein gepulstes Nd : YAG-OPO-Lasersystem (Green Panther Ex OPO, Powerlite Precision II 9020 Laser, *Continuum*, USA) genutzt, mit welchem eine Anregungswellenlänge von 394 nm erzeugt wird. (Abbildung 4.2). Die Laserpulsenergie betrug ~ 3 mJ. Die Probenküvette (10 mm) wurde in ein temperierbares Küvetten-Gehäuse ($T = 25$ °C) mit Magnetrührer eingesetzt. Die Lumineszenz der Probe wurde über ein Lichtleiterkabel im 90° -Winkel von einem Spektrographen mit verschiedenen optischen Gittern und einer Andor iStar ICCD-Kamera erfasst und detektiert. Das Messintervall (*gate width* der ICCD-Kamera siehe Abbildung 3.7) wurde auf 1 ms eingestellt. Es wurde ein Gitter von 300 Linien pro mm verwendet. Der resultierende Spektralbereich betrug 470 - 750 nm mit einer Auflösung von 0,7 nm. Das Zeitintervall zwischen zwei Spektren wurde dynamisch im Bereich von 0 - 60 μ s ($[ps] = 3 \cdot 10^6 + 2 \cdot 10^6 x$) eingestellt. Eine Reihe von zeitaufgelösten Spektren bestand in der Regel aus 30 einzelnen Spektren. Für die Titration von Cm(III) mit Mal wurde das gleiche Lasersystem genutzt und eine Anregungswellenlänge von 396,6 nm eingestellt. Die zeitaufgelösten Messungen (35 Spektren) wurden mit dynamischen Schrittweiten bzw. Verzögerungszeiten ($[ps] = 2 \cdot 10^6 + 5 \cdot 10^5 x$) im Bereich von 0 - 20 μ s aufgenommen.

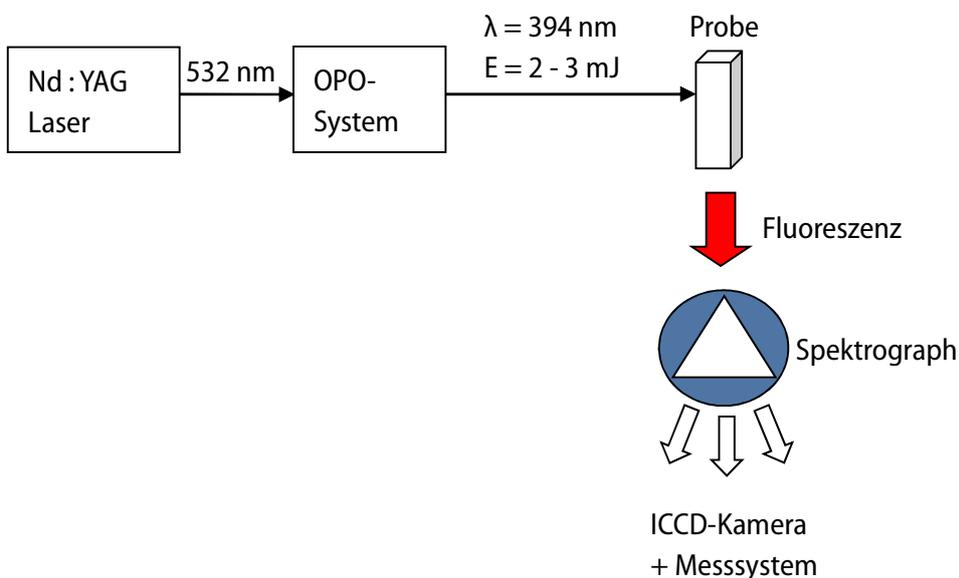


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des für Eu(III)-Speziationsuntersuchungen verwendeten TRLFS-Lasersystems

Die TRLFS-Messungen bei Direktanregung (*site-selective*) wurden an einem gepulsten Nd : YAG (Surelite SL I-20, *Continuum*, USA) Farbstoff-Laser-System (Radiant Dyes NarrowScanK, Wermelskirchen, Deutschland) durchgeführt. Die Lumineszenz der Proben wurde mittels Lichtleiterkabel zum Spektrographen (*Andor Shamrock 303i*) mit verschiedenen optischen Gittern geleitet und mithilfe einer ICCD-Kamera (*Andor iStar DH340T-18H-13*) detektiert. Die Laserpulsenergie und die Wellenlänge wurde mithilfe eines optischen Powermeters (Newport 1918-R, Irvine, USA) bzw. eines Wellenlängenmeters (High Finesse WS-5, Tübingen, Deutschland) gemessen. Anregungsspektren für Eu(III) wurden zwischen 572 und 582 nm in 0,1 - 0,5 nm Schritten (Intensität über den 7F_2 -Peak integriert) und für Cm(III) zwischen

600 und 625 nm in 0,1 - 0,2 nm Schritten, einem Messintervall (*gate width* der Kamera) von 10 - 20 ms und einer Spaltbreite von 10 - 100 μm mit einem 600 Linien pro mm Gitter aufgenommen. Dabei erfolgte bei den Cm(III)-Messungen ein Farbstoffwechsel von SulfoRhB zu 0,05 g RhB & 0,07 g Rh101 bei 605 nm. Zusätzlich wurden bei ausgewählten Wellenlängen zeitaufgelöste Spektren mit dynamischen Verzögerungszeiten von 0 - 300 μs bzw. 0 - 200 μs aufgenommen. Die Cm(III)-CSH-Messungen wurden von J.-M. Wolter (HZDR) unter gleichen Bedingungen und gleicher Vorgehensweise wie die Messungen des Cm(III)-Mal-CSH-Systems durchgeführt.²³⁸

Für Am(III)-TRLFS-Messungen wurde ein Nd : YAG-MOPO-Lasersystem (*Spectra Physics*, Mountain View, USA) genutzt, welches eine Anregungswellenlänge von 504 nm mit Laserpulsenergien von 10 mJ erzeugt. Die Lumineszenz der Probe wurde mittels Spektrographen (M270) und ICCD-Kamera (*Spectrum One*, Horiba-Jobin Yvon, Japan) erfasst. Das Messintervall (*gate width*) betrug 1 μs . Die zeitaufgelösten Spektren wurden mit statischen Verzögerungszeiten von 10 - 20 μs aufgenommen.

Auswertung mittels Parallelfaktoranalyse (PARAFAC)

Parallelfaktoranalyse (PARAFAC, implementiert als N-way-Toolbox in der MATLAB-Software²³⁹) wurde zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten für TRLFS- und UV-Vis-Messungen verwendet. PARAFAC stammt aus der Psychometrie.^{240,241} Detaillierte Informationen zum Algorithmus sind in²⁴² zu finden. In PARAFAC wird ein mehrdimensionaler Datensatz in Faktormatrizen zerlegt. Im Falle von TRLFS-Daten enthalten diese Matrizen Informationen über die Verteilung der Spezies, die Lumineszenzspektren und die Lumineszenzlebensdauern. PARAFAC wurde kürzlich erfolgreich auf mehrere RN-(An-)Organik-Systeme unter Verwendung dreidimensionaler TRLFS-Daten angewendet.^{230,243-247} Die Entfaltung zweidimensionaler Daten wie UV-Vis-Spektren ergibt die Verteilung der Spezies und entsprechende Einkomponenten-UV-Vis-Spektren. Der große Vorteil von PARAFAC - eine eindeutige Lösung zu finden - gilt nicht für 2D-Daten. Um diesem Nachteil der Rotationsinvarianz von 2D PARAFAC entgegenzuwirken, wurden diese Daten mit einem globalen Analyseansatz entfaltet. Dazu wurden UV-Vis-Daten mehrerer Serien (Konzentrations- sowie *pH*-Reihen) gleichzeitig analysiert. Die dadurch erzielte Eindeutigkeit wird weiter verbessert, indem die Verteilung der Spezies auf ihre chemische Verteilung beschränkt wird, wie bereits in Drobot *et al.*²⁴⁴ gezeigt. Mehrere PARAFAC-Durchläufe mit zufällig gewählten Startvektoren führen zu Abweichungen in den erhaltenen Minima, welche die realistischen Unsicherheiten der zu bestimmenden Werte widerspiegeln.

4.6 Isotherme Titrations-Mikrokalorimetrie (ITC)

Grundlagen

Die Titrationskalorimetrie ist ein klassisches Verfahren zur Untersuchung der Wärmeentwicklung während einer chemischen Reaktion. Die Reaktionsenthalpie kann dabei direkt quantitativ durch eine Titration einer Ligand- zu einer Metalllösung bestimmt werden.

Die Reaktionswärme $Q_{r,p}$ ist eine Funktion von $\Delta n_{p,j}$, der Änderung der Mole der *p*-ten Spezies am *j*-ten Titrationsschritt und der molaren Reaktionsenthalpie der *p*-ten Spezies $\Delta_r H_{p,j}$ (Gleichung 4.10). $\Delta n_{p,j}$ ist wiederum eine Funktion des Reaktionsvolumens *V* der Probenzelle des Kalorimeters und der Gleichgewichtskonzentrationen der Spezies *p* am Titrationsschritt *j* und steht damit im Zusammenhang mit der

Stabilitätskonstanten für diese Spezies (Gleichungen 4.11 und 4.12). Wenn die Stabilitätskonstante bekannt ist, ist Gleichung 4.13 als quadratische Funktion lösbar (gilt nur für den 1:1 Komplex) und die Komplexierungsenthalpie wird durch Minimierung der Fehlerquadratsumme U bestimmt.^{248–250}

$$Q_{r,j} = \sum_p \Delta_r H_{p,j} \cdot n_{p,j} \quad 4.10$$

$$Q_{r,j} = V \cdot \sum_p \Delta_r H_p \cdot [L_{B,p}] \quad 4.11$$

$$[L_{B,p}] = [M] \cdot \frac{n_p K_p [L]}{1 + K_p [L]} \quad 4.12$$

$$U(K_p, \Delta_r H_p) = \sum_{j=1}^m \left(Q_{r,p} - \sum_p \Delta n_{p,j} \cdot \Delta_r H_p \right)^2 \quad 4.13$$

$Q_{r,j}$ – Reaktionswärme am Titrationschritt j , $n_{p,j}$ – Anzahl der Mole der p -ten Spezies zum Titrationschritt j , $\Delta_r H_p$ – molare Reaktionsenthalpie der p -ten Spezies, $L_{B,p}$ – Konzentration des gebundenen Liganden der Spezies p , V – Reaktionsvolumen, $[M]$ – totale Konzentration des Metalls, K_p – Bindungskonstante der Spezies p , U – Fehlerquadratsumme

Ein großer Vorteil von (mikro)titrationskalorimetrischen Untersuchungen ist, dass gleichzeitig zur Reaktionsenthalpie auch die Stabilitätskonstante direkt ermittelt werden kann. Bei unbekanntem Stabilitätskonstanten kann Gleichung 4.13 als nichtlineare Gleichung nur durch iterative Verfahren gelöst werden. Details zur simultanen Bestimmung von $\log \beta$ und $\Delta_r H$ sind in^{249,251,252} zu finden. Die Festsetzung der Stabilitätskonstanten während der Anpassung der Wärmekurven resultiert jedoch in einer stabileren Anpassung und einer Minimierung der Unsicherheiten der Reaktionsenthalpien.

Neben den instrumentellen Parametern des Kalorimeters ist die akkurate Bestimmung von K und $\Delta_r H$ abhängig von der Größe von K und der eingesetzten Konzentration des Metalls M in der Zelle. Dies drückt sich im sog. C -Wert aus (Gleichung 4.14).²⁵³ Der C -Wert sollte bei der Bestimmung eines 1:1-Komplexes zwischen 5 und 500 liegen, um Unsicherheiten der Bestimmung von K zu minimieren. Die Wärmekurve zeigt bei diesen C -Werten eine ideale S-Form, aus dessen Steigung die Stabilitätskonstante bestimmt wird. Wärmekurven mit C -Werten von 1 und 1000 liefern akzeptable Stabilitätskonstanten. Wärmekurven mit C -Werten < 1 bzw. > 1000 zeigen keine ausreichend gute S-Form bzw. zu steile Anstiege und sind damit ungeeignet für eine ausreichend gute Bestimmung der Stabilitätskonstanten. Bei hohen K -Werten müssen somit geringe Metallkonzentrationen eingesetzt werden. Die Verwendung sehr geringer Metallkonzentration ist limitiert durch die Detektionsgrenze des Kalorimeters bzw. das Verhältnis Probenvolumen/Detektionsgrenze der gemessenen Wärme pro Injektion (V/dQ_{limit} in mL/ μ J) und durch $\Delta_r H$. Die Reaktionsenthalpie kann selbst bei kleinen C -Werten noch gut bestimmt werden; sie resultiert aus der Größendifferenz der Wärmekurve zu Beginn und am Ende der Titration. Die Stöchiometrie der Reaktion kann aus dem Wendepunkt der Kurve ermittelt werden (Abbildung 4.3).

Aufgrund der optimalen C -Werte ist das in dieser Arbeit genutzte Kalorimeter (s. u.) auf $\log K$ -Werte zwischen 3 bis 7 und Metallkonzentrationen zwischen $0,1 - 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ limitiert, um zuverlässige thermodynamische Daten für 1:1-Komplexe zu generieren. Dabei soll hier darauf hingewiesen werden, dass vor allem das kleine Probenvolumen der iTC_{200} für Untersuchungen mit Actiniden gut geeignet ist.

$$C = K_1 \cdot [M]_0 \quad 4.14$$

K_1 – Stabilitätskonstanten eines 1:1-Komplexes, $[M]_0$ – Anfangskonzentration des Metalls M in der Zelle

Gerät und Durchführung

In Abbildung 4.3 (links) ist der Aufbau eines ITC-Messgerätes (MicroCal iTC_{200} , General Electric Healthcare, USA) schematisch dargestellt. Die Probenzelle wird mit der Probelösung befüllt (Zellvolumen: $200 \mu\text{L}$) und der Titrant durch eine automatisierte Spritze unter kontinuierlichem Rühren ($750 \text{ Umdrehungen/min}$) in die Probelösung injiziert (maximales Volumen: $40 \mu\text{L}$). Die Temperatur der inneren Abschirmung wurde bei allen Messungen auf $25,00 \pm 0,25 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant gehalten (isotherm). Gemessen wird die Leistungsdifferenz (differential power, DP-Signal), die notwendig ist, um Temperaturdifferenzen zwischen der Mess- und Probenzelle auf $\Delta T = 0$ zu halten. Temperaturänderungen in der Probenzelle infolge einer chemischen Reaktion durch die schrittweise Zugabe des Titranten resultieren somit in einer Änderung des DP-Signales in jedem Titrationschritt bis eine Sättigung der Reaktion erreicht ist (Abbildung 4.3 rechts oben).

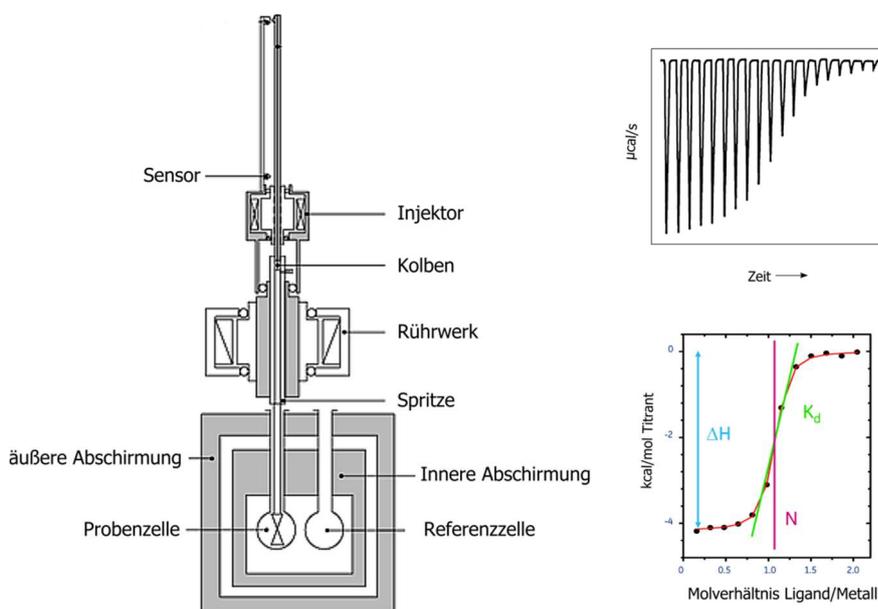


Abbildung 4.3: Aufbau der iTC_{200} (links), Thermogramm (rechts oben) und integrierte Wärmekurve (rechts unten) eines 1:1-Komplexes, adaptiert nach ²⁵⁰

Um Stabilitätskonstanten und -enthalpien der Komplexbildungsreaktionen zu erhalten, wurden n Aliquoten ($n_{\text{min}} = 19$, $V_{\text{max}} = 40 \mu\text{L}$) des Titranten in $0,5 - 2 \mu\text{L}$ Schritten in die Probenzelle titriert. Die Zeitabstände zwischen zwei Injektionsschritten betrugen $120 - 180 \text{ s}$. In einem typischen Titrationsexperiment enthält die Probenzelle das Metall ($[M] = 1 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $pH_C = 5,5$) und die Spritze ist mit dem Liganden

([Mal] = $7 \cdot 10^{-2}$ m bis $2 \cdot 10^{-1}$ m, $pH_C = 5,5$) befüllt bei jeweils gleicher Hintergrundelektrolyt-Konzentration und pH -Wert. n Zugaben des Titranten führen nach Integration der Wärmepeaks zu n erzeugten Wärmeschritten $\Delta Q_{ex,j}$ bei jedem Schritt j (wobei $1 \leq j \leq n$).

Die schrittweisen Wärmen $\Delta Q_{ex,j}$ wurden um die Verdünnungswärmen des Titranten und die Wärme des Rührens korrigiert. Letztere beide Wärmen wurden in separaten Experimenten mithilfe einer Blindlösung, die entsprechende Natriumchlorid-Konzentrationen enthält, bestimmt. Die resultierende Netto-Reaktionswärme ist $\Delta Q_{r,j}$.

Das Kalorimeter wurde mittels Messung der in der Literatur sehr gut dokumentierten Reaktionsenthalpie von CaCl_2 mit EDTA (in MES-Puffer bei 25°C und pH 5,6, Test Kit von GE Healthcare) validiert. Der erhaltene Wert ($-16,77 \pm 0,19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) steht in hervorragender Übereinstimmung mit den Literaturdaten ($-17,97 \pm 1,80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Die ionenstärkeabhängigen Messungen wurden in einem Bereich von 0,5 bis 2 m NaCl durchgeführt. In Hinblick auf die Komplexierung wurden die Protonierungsenthalpien von Mal, Lac und Oxa in separaten Experimenten bestimmt. Dafür wurden Ligandkonzentrationen von $1 \cdot 10^{-2}$ m bis $2 \cdot 10^{-2}$ m ($pH_b \sim 7$) und HCl-Konzentrationen von 0,1 m bis 0,2 m eingesetzt.

Auswertung

Die Integration der Wärmen $Q_{ex,j}$ erfolgte mit der Origin 7²⁵⁴ und der NITPIC^{255,256} Software. Für die Bestimmung der Komplex- bzw. Protonierungskonstanten und der entsprechenden Enthalpien wurde die Software CHASM²⁵⁷ und HypDH²⁵² verwendet.

Die konditionellen molaren $\Delta_r H_m$ - und $\log \beta_m$ -Werte der Komplexierungsreaktionen wurden durch die Anpassung der experimentellen Wärmen unter Einbeziehung und Festsetzung der konditionellen $\log \beta_m$ und $\Delta_r H_m$ der jeweiligen Protonierungsreaktion erhalten. Bei der Nd(III)-Mal-Komplexierung wurden zwei Komplexspezies mit 1:1 und 1:2-Stöchiometrie und bei der Eu(III)-Lac und Nd(III)-Oxa-Komplexierung wurde lediglich eine Komplexspezies einbezogen. Die Werte des Ionenprodukts und der Bildungsenthalpie von Wasser wurden der NIST-Datenbank 46.6/7²⁵⁸ entnommen. Jedes ITC-Experiment wurde doppelt durchgeführt und die erhaltenen Werte gemittelt.

4.7 Weitere spektroskopische und analytische Methoden

UV-Vis-Spektroskopie

Die photometrischen Untersuchungen mit Nd(III) wurden an einem Cary Variant 300 (Agilent Technologies Inc., USA) durchgeführt. Aliquoten einer 0,05, 0,1 oder 0,5 m Mal-Lösung wurden in eine $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ m Nd(III)-Lösung bei konstantem pH -Wert titriert und in einer 10 mm Quarzküvette gemessen (experimentelle Details zu den UV-Vis-Serien in Tabelle 4.6). Am Ende der Titration lagen Mal-Konzentrationen von 0,01 m bis 0,16 m vor. Die pH -Serie wurde in einer 5 cm Durchflussküvette mit [Mal] = 0,02 m durchgeführt. Alle Spektren wurden im Wellenlängenbereich zwischen 450 - 650 nm aufgenommen. Die spektrale Auflösung betrug 0,25 nm.

Tabelle 4.6: Experimentelle Details zu den UV-Vis Titrationsen. Konzentrationen wurden von molal in molar umgerechnet.

Probe / Serie	I_m / Medium	pH-Wert	[M(III)] / mol·L ⁻¹	[Mal] _{total} / mol·L ⁻¹ ^a
Nd(III)-S1	0,5 m NaCl	3,9	$8,14 \cdot 10^{-4} - 1,01 \cdot 10^{-3}$	$0 - 9,42 \cdot 10^{-2}$
Nd(III)-S2	0,5 m NaCl	5,7	$8,36 \cdot 10^{-4} - 9,88 \cdot 10^{-4}$	$0 - 1,45 \cdot 10^{-2}$
Nd(III)-S3	0,5 m NaCl	5,9	$7,09 \cdot 10^{-4} - 9,88 \cdot 10^{-4}$	$0 - 1,39 \cdot 10^{-1}$
Nd(III)-S4	0,5 m NaCl	5,6 - 1,5	$9,87 \cdot 10^{-4} - 9,97 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-2} - 1,99 \cdot 10^{-2}$
Nd(III)-S5	0,5 m NaCl	2,2	$7,01 \cdot 10^{-4} - 9,99 \cdot 10^{-4}$	$0 - 8,44 \cdot 10^{-2}$
Am(III)	0,3 m NaCl	0,9 - 6,0	$1,3 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2} - 1,9 \cdot 10^{-2}$

^a – [Mal]_{total} ist die Konzentration der Äpfelsäure bzw. des Natriumsalzes unabhängig vom Protonierungszustand

Am(III)-Absorptionsspektren (experimentelle Details in Tabelle 4.6) wurden zwischen 350 und 750 nm mit 1000 Akkumulationen mittels Mehrkanalanalysator (*Carl Zeiss* MCS601, Jena, Deutschland) mit einer Auflösung von 0,8 nm/Pixel aufgenommen. Die Deuterium-Halogen-Lichtquelle DH-2000 (*Avantes*, Eerbeek, Niederlande) wurde mittels Lichtleiterkabel mit dem Küvettenhalter und mit dem Spektrographen verbunden.

Die Am(III)- und Nd(III)-Absorptionsspektren wurden mittels PARAFAC basislinienkorrigiert, normiert und analysiert, um Stabilitätskonstanten zu ermitteln (Kapitel 4.5).

Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotspektroskopische Experimente wurden mit einem Vertex 80/V Vakuum-FT-IR-Spektrometer (Bruker Optics Inc., USA) durchgeführt, welches mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor ausgestattet ist. Alle Experimente wurden unter Normalatmosphäre bei 24 ± 1 °C durchgeführt.

Für die Messungen der wässrigen Proben (sowie des Nd(III)-Mal-Feststoffes) wurde eine abgeschwächte Totalreflexionseinheit (DURA SamplIR II, Smiths Inc.) mit einem horizontalen Diamanten mit neun Innenreflexionen auf der Oberseite und einem Einfallswinkel von 45° verwendet. Eine Durchflusszelle mit einem Volumen von 200 µL wurde montiert, um störende Einflüsse auf das Hintergrundsignal zu minimieren. Die Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen. Zunächst wurden die Spektren des reinen Mal-Liganden bei pH 1 bis 13 als Referenzspektren aufgenommen. Die Komplexbildung mit Nd(III) wurde bei einem festen Metall-Ligand-Verhältnis von 1 : 1 (10⁻² M) bei $I_M = 0,5$ im pH-Bereich von 1 bis 6 untersucht. Alle Absorptionsspektren wurden mittels eines Hintergrundspektrums einer reinen Elektrolytlösung erhalten. Für die Berechnung der Differenzspektren wurden die bei jeweils gleichem pH-Wert gemessenen Einkanalspektren des gelösten Liganden von den Einkanalspektren der Lösung mit Metallion und Ligand (nach dem Lambert-Beer-Gesetz) abgezogen. Die positiven und negativen Banden in den Differenzspektren repräsentieren somit Schwingungsmoden des Mal-Liganden in An- bzw. Abwesenheit von Nd.

Die CSH-Feststoffproben wurden als KBr-Presslinge präpariert und die Spektren als Transmissionspektren mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Eine Carbonatisierung der Proben über den Zeitraum der Messung konnte ausgeschlossen werden. Die CSH-Phasen wurden mit $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ des jeweiligen Additivs versetzt und wiesen alle denselben *pH*-Wert auf, welcher durch Zugabe von $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH eingestellt wurde (siehe Kapitel 4.2).

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einem *Bruker Ascend* 800 MHz NMR-Spektrometer mit einem H/X MAS BL 3.2 Probenkopf durchgeführt. Die MAS Rotationsfrequenz ist 15 kHz.

Die ^{29}Si -MAS NMR Spektren wurden mit einer Resonanzfrequenz von 158,97 MHz mit folgenden Parametern aufgenommen: 15 kHz Rotationsgeschwindigkeit; 500 Scans; $3,25 \mu\text{s}$ Pulslänge; 360 s Puls-wiederholzeit. Die beobachteten ^{29}Si -Resonanzen wurden unter Verwendung der Q^n -Klassifizierung analysiert, wobei ein Si-Tetraeder zu n weiteren Si-Tetraedern ($n = 0$ bis 4) gebunden ist.

Die chemische Verschiebung in den NMR-Spektren wurde für ^{29}Si mittels DSS (2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure, Natriumsalz) als externem Standard kalibriert (0,0 ppm). Für die Referenzierung von ^{13}C sowie ^1H wurde Adamantan verwendet (29,5 ppm bzw. 1,85 ppm).

Die Datenaufnahme und -verarbeitung der NMR-Spektren erfolgte mit der Software TopSpin 3.2 (Bruker, Deutschland) und die Datenzerlegung/Peakentfaltung mit der dmfit-Software ²⁵⁹. Die Peakform der ^{29}Si -NMR-Spektren wurde dabei mit einer Gauß-/Lorentzkurve angepasst, die FWHM betrug ≤ 3 ppm. Jeweils zwei Peaks, für Q^1 - und Q^2 -Tetraeder wurden angepasst. In dieser Arbeit sind relativ schmale Si-Signale zu verzeichnen, die eine Integration nach Peakentfaltung mit einem Fehler von 10 % erlauben.

Aus den Intensitäten der Si-Peaks kann die mittlere Si-Kettenlänge (MCL, engl. *main chain length*) mithilfe der Gleichung 4.15 berechnet werden. ^{260,261} Dabei repräsentieren Q^2_p die gepaarten, Q^2_b die verbrückenden und Q^2_u die Tetraeder, die über eine Wasserstoffbrücke zu einem weiteren verbrückenden Si-Tetraeder verbunden sind (Abbildung 3.12). Dabei wird angenommen, dass entsprechend der Tobermorit-Struktur ein Q^2_p - und zwei Q^2_b -Tetraeder vorliegen ($Q^2_p / (Q^2_b + Q^2_u) = 2$).

$$MCL = \frac{2 (Q^1 + Q^2_p + Q^2_b + Q^2_u)}{Q^1} \quad 4.15$$

Thermoanalyse

Thermogravimetrische (TG) und dynamische differenzkalorimetrische (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) Untersuchungen wurden mit einem STA 449 F5 Jupiter (*Netzsch*, Selb, Deutschland) Gerät durchgeführt. Dafür wurden 20 - 40 mg der Probe eingesetzt und bei einer Aufheizrate von $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ von 25 bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ unter einer Argondurchflussrate von $200 \text{ mL}/\text{min}$ erhitzt. Der Probenraum wurde sofort nach Positionierung des Probeniegels evakuiert und mit Argon geflutet, damit eine Kontamination der Probe mit Sauerstoff bzw. Kohlenstoffdioxid verhindert wird.

Die Onset-Temperatur, die Peakflächen und die Ableitung und Glättung der DSC-Kurven wurden mit der Software *Netzsch* Proteus TA durchgeführt.

PXRD-Messungen

Röntgenbeugungsmessungen (XRD) der CSH-Pulver wurden zwischen 5° und 70° 2θ mit einem Bragg-Brentano-Diffraktometer (*Rigaku* MiniFlex 600, Tokio, Japan) durchgeführt, welches eine Cu K_α Strahlung und einen Graphitmonochromator nutzt. Die Auflösung betrug $0,02 - 0,03^\circ$ 2θ mit einer Scandauer von $1^\circ/\text{min}$. Das Diffraktometer wurde vor den Messungen kalibriert. Für die Messungen wurde ein Inertgasprobenhalter genutzt. Für die Festphasencharakterisierung wurde die ICDD PDF Datenbank genutzt.

4.8 *Ab-initio* Molekulardynamische (AIMD) Simulationen

Ab-initio molekulardynamische (AIMD) Simulationen wurden mit dem Programm TURBOMOLE und dem darin implementierten FROG-Modul durchgeführt.²⁶² Für die Simulationen wurde ein Zeitschritt von 1 fs gewählt. Anfangsgeschwindigkeiten wurden zufällig entsprechend einer Temperatur von 300 K festgesetzt. Die Durchschnittstemperatur wurde durch die Kopplung des Systems an einen Nosé-Hoover-Thermostat von 300 K eingestellt.²⁶³ Das Nd(III)-Ion wurde durch ein ECP49MWB f-in-core Potential und entsprechenden Basissätzen in Triple-Zeta-Qualität beschrieben.^{264,265} Bei allen anderen Atomen wurden die Basissätze mit Doppel-Zeta-Qualität verwendet, um eine hohe Genauigkeit in einem akzeptablen Zeitrahmen zu erreichen. DFT-Berechnungen (Density Functional Theory) unter Verwendung der BP86-Funktion^{266,267} wurden sowohl am Nd(III)-Aquo-Ion als auch an den 1:1- und 1:2- Nd(III)-Mal-Komplexen einschließlich drei Hydratationsschalen durchgeführt.

Nach einer Gleichgewichtseinstellung nach 0,5 ps und einer Aufnahmezeit von 3 ps wurden radiale Verteilungsfunktionen der Nd(III)-O- und Nd(III)-C-Abstände berechnet. Aus diesen radialen Partikelverteilungsfunktionen (RPDF) wurden die EXAFS-Spektren für jeden Komplex berechnet, wobei Nd(III) durch Am(III) ersetzt wurde (Details siehe Taube *et al.*²³⁰). Die Kombination von EXAFS-Experimenten und quantenchemischen Berechnungen wurde bereits erfolgreich für mehrere Systeme gezeigt.^{132,268–271}

4.9 *Specific Ion Interaction Theory* (SIT)

Jede Komplexbildung eines Metallions M mit einem Liganden L (Gleichung 4.16) lässt sich mithilfe des Massenwirkungsgesetzes beschreiben (die Ladungen und die Hydrathüllen wurden zum besseren Verständnis vernachlässigt):



$$K = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L} \quad 4.17$$

a – Aktivität, K – Stabilitätskonstante

K ist ein Maß für die Stabilität des Komplexes. Läuft die Komplexbildung schrittweise ab, können mehrere Spezies im Gleichgewicht miteinander vorliegen. Die individuellen Stabilitätskonstanten K_n werden dann zu Bruttostabilitätskonstanten β_n des jeweiligen Komplexes ML_n zusammengefasst.



$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \quad K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} \cdot a_L} \quad 4.19$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \quad \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n} \quad 4.20$$

Dabei ist die Aktivität a_p der Spezies p in folgender Weise mit der Konzentration c_p verknüpft.

$$a_p = \gamma_p \cdot c_p \quad 4.21$$

a_p – Aktivität der Spezies p ; γ_p – Aktivitätskoeffizient der Spezies p ; c_p – Konzentration der Spezies p

Nur bei unendlicher Verdünnung ist der Aktivitätskoeffizient $\gamma_p = 1$. Unter realen Bedingungen ist dieser jedoch ionenstärke-, druck- und temperaturabhängig.

Um thermodynamische Konstanten β^0 ($I_m = 0$; $T = 298,15$ K; $p = 1$ bar) zu erhalten müssen die konditionellen Konstanten β' auf Ionenstärke null extrapoliert werden. Die Konstanten bezogen auf den Standardzustand können innerhalb verschiedener Systeme verglichen werden und sind deshalb wichtig für thermodynamische Betrachtungen.

Um Standarddaten zu erhalten, werden die Aktivitätskoeffizienten durch Modellansätze abgeschätzt.

Die SIT-Theorie bezieht neben den weitreichenden Wechselwirkungen zwischen den Ionen (Debye-Hückel-Theorie), auch die Solvathülle, den spezifischen, effektiven Durchmesser der Ionen, der durch den Debye-Hückel-Term D ausgedrückt wird, sowie auch die kurzreichenden, nicht-elektrostatistischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen mit ein. Letzteres wird in einem weiteren Term, den Wechselwirkungskoeffizient ε zwischen Kation i und Anion k über alle in der Lösung vorhandenen Ionen k berücksichtigt. Der Aktivitätskoeffizient γ_p wird so nach Gleichung 4.22 definiert. Erstmals wurde diese Theorie von Brønsted^{272,273} entwickelt und durch Scatchard²⁷⁴ und Guggenheim²⁷⁵ verfeinert. Die SIT-Theorie ist für Ionenstärken zwischen 0,1 und 3 mol·kg⁻¹ gültig.⁹⁴

$$\log \gamma_p = -z_p^2 \cdot D + \sum_k \varepsilon(i, k, I_m) m_k \quad 4.22$$

γ_p – Aktivitätskoeffizient der Spezies p ; z – Ladung des Ions i ; D – Debye-Hückel-Term; ε – Wechselwirkungskoeffizient zwischen Kation i und Anion k ; I_m – molale Ionenstärke; m – molale Konzentration

D ist der Debye-Hückel-Term.

$$D = \frac{A \cdot I_m^{1/2}}{1 + B \cdot a_i \cdot I_m^{1/2}} \quad 4.23$$

A und B sind Debye-Hückel-Konstanten, a_i ist ein Ionengrößenparameter. $A = 0,509$ kg^{1/2}·mol^{-1/2} und $B \cdot a_i = 1,5$ kg^{1/2}·mol^{-1/2} bei $T = 25^\circ$ C.

Wird $\log \gamma_p$ im Massenwirkungsgesetz (Gleichung 4.20) durch Gleichung 4.22 substituiert, ergibt sich die lineare SIT-Gleichung 4.24.

$$\log \beta'_{m,n} - \Delta z^2 \cdot D = \log \beta^0_{m,n} - \Delta \varepsilon_n \cdot I_m \quad 4.24$$

wobei

$$\Delta z^2 = \sum z_{\text{Produkte}}^2 - \sum z_{\text{Edukte}}^2 \quad 4.25$$

$$\Delta \varepsilon_n = \sum_j v_j \cdot \varepsilon_n(i, k) \quad 4.26$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad 4.27$$

$\log \beta'$ – konditionelle Stabilitätskonstante; $\log \beta^0$ – thermodynamische Stabilitätskonstante; z – Ladung des Ions i ; D – Debye-Hückel-Term; ε – Wechselwirkungskoeffizient zwischen Kation i und Anion k ; I_m – molale Ionenstärke; v – Stöchiometrikoeffizient; m – molale Konzentration

Die Stabilitätskonstante $\log \beta_{m,n}^0$ ($I_m = 0$; $T = 298,15$ K; $p = 1$ bar) kann durch lineare Auftragung von $\log \beta_{m,n}^0 - \Delta z^2 D$ vs. I_m durch Extrapolation aus dem Achsenabschnitt erhalten werden. Aus der Steigung resultiert der spezifische Summen-Wechselwirkungskoeffizient $\Delta \varepsilon_n$.

Um konstante Aktivitätskoeffizienten bzw. konstante Aktivitäten in der Lösung einzustellen und somit exakte thermodynamische Daten erhalten zu können, müssen Hintergrundelektrolyte eingesetzt werden. Da die Konzentrationen der Ionen des Hintergrundelektrolyten (in dieser Arbeit NaCl) meist um einige Größenordnungen höher sind als die Konzentrationen der Edukte, werden nur noch die Molalitäten m_{Na^+} und m_{Cl^-} für die Wechselwirkungskoeffizienten (in Gleichung 4.26) betrachtet. Damit beschreiben die Ionenwechselwirkungskoeffizienten ε die spezifischen kurzreichweitigen Wechselwirkungen der ionischen Spezies mit dem jeweiligen Gegenion des Hintergrundelektrolyts. Sie sind abhängig von der Ladung und der Größe des Ions. Falls der Reaktant i keine Ladung trägt, ist $\varepsilon = 0$.

Nach demselben Prinzip wie für die thermodynamischen Stabilitätskonstanten können Standardenthalpien entsprechend Gleichung 4.28 erhalten werden.

$$\Delta_r H'_{m,n} - \Delta z^2 \cdot D_L = \Delta_r H^0_{m,n} - RT^2 \Delta \varepsilon_{L,n} \cdot I_m \quad 4.28$$

mit

$$D_L = \frac{3}{4} \frac{A_L \cdot I_m^{1/2}}{\left(1 + B \cdot a_i \cdot I_m^{1/2}\right)} \quad 4.29$$

$\Delta_r H'$ – konditionelle Reaktionsenthalpie; $\Delta_r H^0$ – thermodynamische Reaktionsenthalpie; z – Ladung des Ions i ; D_L – enthalpischer Debye-Hückel-Term; ε_L – enthalpischer Wechselwirkungskoeffizient zwischen Kation i und Anion k ; I_m – molale Ionenstärke, A_L – enthalpische Debye-Hückel-Konstante

Der enthalpische Debye-Hückel-Term D_L unterscheidet sich von D . Dieser wird nach Gleichung 4.29 definiert. A_L ist die Debye-Hückel-Konstante und unterscheidet sich von A . $A_L = 1,986 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$ bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Beziehung zwischen dem spezifischen Enthalpie-Wechselwirkungskoeffizient $\varepsilon_{L,n}(i, k)$ und $\Delta\varepsilon_{L,n}(i, k)$ ist in Analogie zu Gleichung 4.26. Ähnlich zu $\log \beta_{m,n}^0$, kann $\Delta_r H_{m,n}^0$ durch lineare Auftragung von $\Delta_r H_{m,n}^0 - \Delta z^2 D_L$ gegen I_m als Achsenabschnitt erhalten werden. Die Steigung ergibt $\Delta\varepsilon_{L,n}(i, k)$. Schließlich können die Standardentropie $\Delta_r S_{m,n}^0$ und die freie Gibbs Energie $\Delta_r G_{m,n}^0$ nach Gleichung 4.30 bzw. 4.31 (Gibbs-Helmholtz-Gleichung) berechnet werden.

$$\Delta_r S_{m,n}^0 = \frac{\Delta_r H_{m,n}^0}{T} + R \cdot \ln K^0 \quad \text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1} \quad 4.30$$

$$\Delta_r G_{m,n}^0 = \Delta_r H_{m,n}^0 - T \cdot \Delta_r S_{m,n}^0 \quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 4.31$$

R – ideale Gaskonstante

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Komplexierung von Ln(III)/An(III) mit organischen Modellliganden

5.1.1 Kalorimetrische Untersuchungen zu den Liganden Malat, Lactat und Oxalat

Protonierungsreaktionen

Die Enthalpien, Entropien und Gibbs-Energien der Protonierungsreaktionen der Liganden Malat (Mal), Lactat (Lac) und Oxalat (Oxa) wurden mittels ITC bestimmt. Dies ist Voraussetzung, um die Komplexbildungsreaktionen mit den Ln und An zu untersuchen.

Die Thermogramme der Protonierungsreaktionen der drei Liganden bei unterschiedlichen Ionenstärken sind in Abhängigkeit der jeweiligen Molverhältnisse in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Liganden Mal und Lac zeigen exotherme Protonierungsreaktionen und ähnliche Enthalpiewerte $\Delta Q_{r,j}$ bei kleinen HCl/Ligand-Verhältnissen bei gleicher Ionenstärke. Unterschiede zeigen sich jedoch in den sigmoidalen (S-förmigen) Verläufen der Thermogramme, die in der unterschiedlichen Anzahl von Carboxylgruppen der Liganden begründet sind. Beim Mal werden daher zwei sich überlagernde, exotherme Wärmeeffekte beobachtet, wohingegen sich eine sigmoidale Wärmekurve beim Lac zeigt, die einer Protonierungsstufe entspricht. Oxa besitzt ebenfalls zwei Protonierungsstufen, jedoch liegt H_2Oxa nur unter sehr sauren pH -Bedingungen vor ($\log K^0_2 = 1,40 \pm 0,03$).⁹⁴ Diese Bedingungen ($pH < 2$) können mit dem verwendeten Kalorimeter (Hastelloy-Legierung der Probenzelle und Edelstahl-Rührer) nicht realisiert werden. Daher wurde lediglich die Komplexenthalpie der ersten Protonierungsstufe $\Delta_r H^0_{1,H_2Oxa}$ ermittelt.

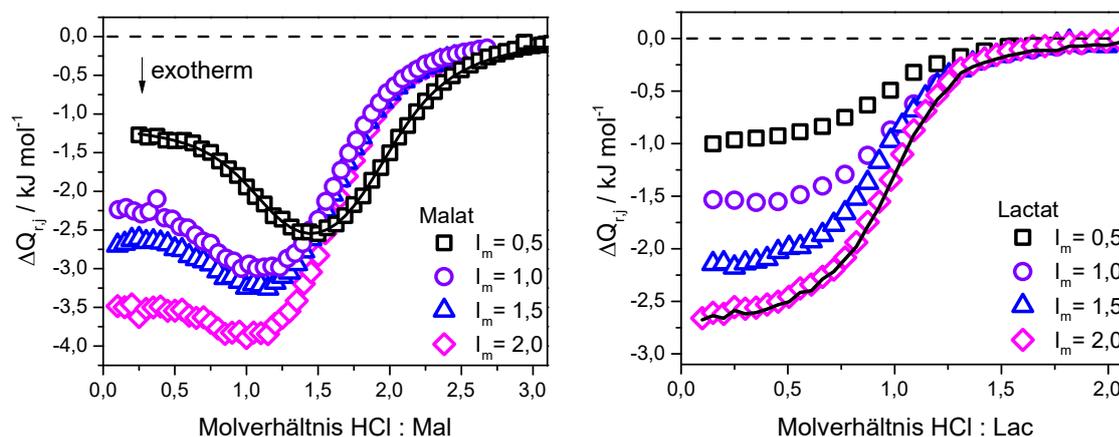
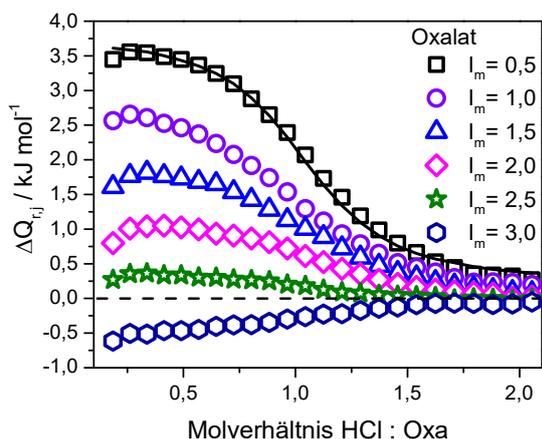


Abbildung 5.1: Kalorimetrische Wärmekurven der Mal- und Lac-Protonierungsreaktion bei verschiedenen Ionenstärken mit Beispielanpassung (Linie), $\Delta Q_{r,j}$: integrierte stufenweise Wärme bei dem jeweiligen Titrationschritt j ; $[\text{Mal}]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, $pH_C = 7,1$; $[\text{Lac}]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, $pH_C = 6,7$; $pH_C = 5,6$; $[\text{HCl}] = 0,05 - 0,17 \text{ m}$ (wird fortgesetzt)



Fortsetzung Abbildung 5.1: Kalorimetrische Wärmekurven der Oxa-Protonierungsreaktion bei verschiedenen Ionenstärken mit Beispielanpassung (Linie), $\Delta Q_{r,j}$: integrierte stufenweise Wärmen bei dem jeweiligen Titrationschritt j ; $[\text{Oxa}]_{\text{ini}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $\text{pH}_C = 5,6$; $[\text{HCl}] = 0,05 - 0,17 \text{ m}$

Während die Protonierungsreaktionen von Lac und Mal exotherm sind, wird bei der Protonierung von Oxa ein endothermer Wärmeeffekt mit ca. $3 - 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei niedrigen Ionenstärken beobachtet (Abbildung 5.1). Die $\Delta Q_{r,j}$ -Werte nehmen mit zunehmender Ionenstärke ab, wobei bei hohen Ionenstärken auch bei Oxa die Reaktion exotherm wird.

Für die Bestimmung der Protonierungsenthalpien wurden die Protonierungskonstanten aus der Literatur entnommen und für den Fit der Wärmekurven konstant gehalten, um die Unsicherheiten der Anpassung zu minimieren (Ausnahme: bei Oxa wurden $\log \beta$ und $\Delta_r H_m$ gleichzeitig bestimmt). Der Beispielfit in Abbildung 5.1 verdeutlicht die gute Anpassung der experimentellen Daten an das chemische Modell (Auswertung siehe Kapitel 4.6). Die ionenstärkeabhängige Auftragung der ermittelten konditionellen Reaktionsenthalpien nach Gleichung 4.24 (SIT-Extrapolation siehe Kapitel 4.9) ist für die drei Liganden in Abbildung 5.2 dargestellt. Aus den negativen Anstiegen der SIT-Extrapolation ist zu erkennen, dass, wie bereits oben erwähnt, die Enthalpiewerte der drei Protonierungsreaktionen mit zunehmender Ionenstärke exothermer werden. Die ermittelten extrapolierten Enthalpien $\Delta_r H_m^0$ und die spezifischen Summen-Wechselwirkungskoeffizienten $\Delta \epsilon_L$ der Protonierungsreaktionen der drei Liganden sind zusammen mit den errechneten Entropien $\Delta_r S_m^0$ und Gibbs-Energien $\Delta_r G_m^0$ in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Die Enthalpie der ersten Mal-Protonierungsstufe $\Delta_r H_{m,1}^0$ ist endotherm während $\Delta_r H_{m,2}^0$ exotherm ist. Für die Lac-Protonierung liegen keine konditionellen $\Delta_r H'_m$ und $\Delta_r S'_m$ -Werte in NaCl vor; lediglich NaClO_4 - und NaTf -Elektrolyten wurden für Untersuchungen verwendet.^{217,276} Die hier ermittelten $\Delta_r H_m^0$ und $\Delta_r S_m^0$ -Werte der Lac-Protonierung in NaCl sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten der NIST-Datenbank²⁵⁸. Die hier bestimmte Enthalpie der ersten Oxa-Protonierungsstufe zeigt eine 8 %-ige Abweichung zu dem Literaturwert der NEA-TDB⁹⁴. Die Ursache der Abweichungen der Enthalpiewerte der Liganden (siehe Tabelle 5.1) zu den Literaturdaten kann in der Verwendung der Van't-Hoff-Näherung in der Literatur liegen.^{277,278} Dabei wird nach Gleichung 5.1 $\log K_n^0$ vs. $1/T$ aufgetragen und aus der Steigung $\Delta_r H_{m,n}^0$ bzw. $\Delta_r S_{m,n}^0$ nach Extrapolation aus dem Achsenabschnitt ermittelt. Dadurch werden die $\Delta_r H_{m,n}^0$ -Werte über den untersuchten Temperaturbereich (283 - 343 K) gemittelt werden und sind somit fehlerbehafteter. Bei kleinen Stabilitätskonstanten, die nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, ist die direkte kalorimetrische Bestimmung von Enthalpien akkurater.⁹³

$$\log K_n^0(T) = \frac{-\Delta_r H_{m,n}^0}{R \ln(10)} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_{m,n}^0}{R \ln(10)} \quad 5.1$$

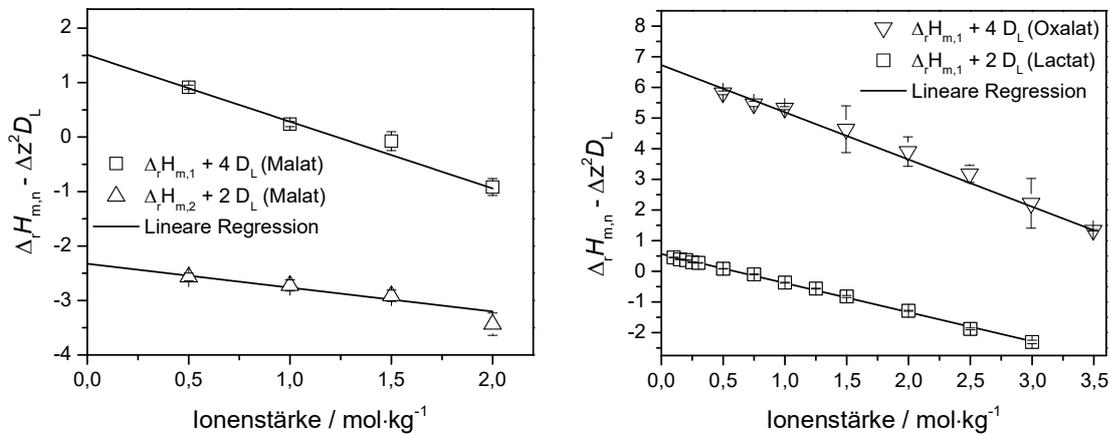


Abbildung 5.2: SIT-Regression der Enthalpiewerte der Mal- (links), Lac- und Oxa- (rechts) Protonierungsreaktionen als f(I_m)

Tabelle 5.1: Ermittelte thermodynamische Standarddaten aus der SIT-Regression für die Mal, Lac- und Oxa-Protonierung bei $T = 25 \text{ °C}$ und $I_m = 0$ verglichen mit Literaturwerten.

Reaktion	$\Delta_r H_m^0 /$ kJ·mol⁻¹	$\Delta \epsilon_L \cdot 10^{-3} /$ kg·mol⁻¹·K⁻¹	$\Delta_r S_m^0 /$ J·mol⁻¹·K⁻¹	$\Delta_r G_m^0 /$ kJ·mol⁻¹
$H^+ + Mal^{2-} \rightleftharpoons HMal^-$	$1,51 \pm 0,18$ $1,18 \pm 0,32^*$	$1,7 \pm 0,1$	$97,4 \pm 0,4$	$-29,0 \pm 0,1$
$H^+ + HMal^- \rightleftharpoons H_2Mal$	$-2,33 \pm 0,21$ $-2,92 \pm 0,28^*$	$0,6 \pm 0,1$	$65,9 \pm 0,4$	$-19,6 \pm 0,1$
$H^+ + Lac^- \rightleftharpoons HLac$	$0,56 \pm 0,04$ $0,33^\#$	$1,29 \pm 0,02$	76 ± 4 $75^\#$	-22 ± 1 $-22^\#$
$H^+ + Oxa^{2-} \rightleftharpoons HOxa^-$	$6,7 \pm 0,1$ $7,3 \pm 0,1^{\$}$	$2,09 \pm 0,07$ $3,3 \pm 0,2^{\$}$	105 ± 2 $105 \pm 0,5^{\$}$	$-24,6 \pm 0,6$ $-24,0 \pm 0,2^{\$}$

* – aus De Robertis *et al.* ²⁷⁹, # – aus der NIST-Datenbank ²⁵⁸, \\$ – aus der NEA-TDB ⁹⁴ in NaClO₄. Alle Unsicherheiten wurden laut Empfehlungen der OECD NEA-TDB berechnet und werden in 2σ-Werten angezeigt. ⁹⁴

In realen Lösungen werden Aktivitätskoeffizienten für die Berechnung von Stabilitätskonstanten benötigt. Diese Koeffizienten können aus Ionenwechselwirkungskoeffizienten ϵ , die die spezifischen kurzreichweitigen Wechselwirkungen der ionischen Spezies mit dem Hintergrundelektrolyt gemäß der SIT repräsentieren, berechnet werden (Gleichung 4.24 in Kapitel 4.9). Die Ionenwechselwirkungskoeffizienten sind somit eine wichtige thermodynamische Größe.

Die spezifischen Summen-Wechselwirkungskoeffizienten $\Delta\epsilon$ und der Ionenwechselwirkungskoeffizient ϵ wurden hier für Mal mittels Literaturdaten aus De Robertis *et al.*²⁷⁹ berechnet. Die Summe der spezifischen Wechselwirkungskoeffizienten $\Delta\epsilon$ wurde über den Anstieg der SIT-Extrapolation der Protonierungskonstanten entsprechend Gleichung 4.24 bestimmt (Daten aus De Robertis *et al.*²⁷⁹). $\Delta\epsilon_1$ ist $-0,158 \pm 0,001 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta\epsilon_2$ ist $-0,099 \pm 0,004 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mit diesen Werten, zusätzlich zu $\epsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = 0,12 \pm 0,01 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (aus NEA-TDB) und $\epsilon(\text{NaCl}, \text{H}_2\text{Mal}) = 0$ können nun die Ionenwechselwirkungskoeffizienten $\epsilon(\text{Na}^+, \text{HMal}^-)$ und $\epsilon(\text{Na}^+, \text{Mal}^{2-})$ berechnet werden. Sie sind zusammen mit ϵ -Werten ähnlicher Liganden in Tabelle 5.2 aufgelistet. Die Ionenwechselwirkungskoeffizienten gleichgeladener Spezies der betrachteten Liganden nehmen in der Reihenfolge Lac > Mal > Oxa ab, d. h., dass sich die elektrostatischen Wechselwirkungen der ionischen Spezies mit dem Medium je nach Ligand ändern. Der Ionenwechselwirkungskoeffizient $\epsilon(\text{Na}^+, \text{Lac}^-)$ stimmt nicht mit $\epsilon(\text{Na}^+, \text{Ace}^-)$ für Acetat überein (Tabelle 5.2), wie es in der Literatur oft angenommen wird. Die zusätzliche OH-Gruppe von Lac im Vergleich zu Acetat hat also einen großen Einfluss auf die Ionenwechselwirkungskoeffizienten. Dies wird auch durch die Unterschiede der $\epsilon(\text{Na}^+, \text{Mal}^{2-})$ - und $\epsilon(\text{Na}^+, \text{Suc}^{2-})$ -Werte bzw. der $\epsilon(\text{Na}^+, \text{HMal}^-)$ - und $\epsilon(\text{Na}^+, \text{HSuc}^-)$ -Werte ersichtlich.

Tabelle 5.2: Spezifische Ionenwechselwirkungskoeffizienten $\epsilon(i,k)$ für Kation i und Anion k .

Spezies	$\epsilon(i,k) / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Referenz
$\epsilon(\text{Na}^+, \text{HMal}^-)$	$-0,02 \pm 0,01$	d. A./ ²⁷⁹
$\epsilon(\text{Na}^+, \text{Mal}^{2-})$	$0,02 \pm 0,01$	d. A./ ²⁷⁹
$\epsilon(\text{Na}^+, \text{Lac}^-)$	$0,01 \pm 0,05$	280
$\epsilon(\text{NaClO}_4, \text{H}_2\text{Oxa})$	$0,00 \pm 0,01$	94
$\epsilon(\text{Na}^+, \text{HOxa}^-)$	$-0,07 \pm 0,01$	94
$\epsilon(\text{Na}^+, \text{Oxa}^{2-})$	$-0,08 \pm 0,01$	94
$\epsilon(\text{Na}^+, \text{Lac}^-) / \epsilon(\text{Na}^+, \text{Ace}^-)$ [#]	$0,08 \pm 0,01$	281,282
$\epsilon(\text{Na}^+, \text{HCit}^{2-})$	$-0,04 \pm 0,02$	94
$\epsilon(\text{Na}^+, \text{HSuc}^-)$	$0,02 \pm 0,01$	283,284
$\epsilon(\text{Na}^+, \text{Suc}^{2-})$	$0,09 \pm 0,01$	283,284

[#] – Acetate (Ace) als Analog zu Lactat (Lac) wie in²⁸² vorgeschlagen, Suc – Succinat, Cit – Citrat. Alle Unsicherheiten wurden laut Empfehlungen der OECD NEA-TDB berechnet und werden in 2 σ -Werten angezeigt.⁹⁴

Die spezifischen Enthalpie-Summenwechselwirkungskoeffizienten $\Delta\epsilon_l$ nehmen in Betrachtung der ersten Protonierungsstufe in der Reihenfolge Lac > Mal > Oxa entsprechend der Endothermie der Protonie-

rungsreaktion zu. Die spezifischen Ionenwechselwirkungskoeffizienten der Enthalpie ε_L können aufgrund des Fehlens konsistenter Literaturwerte nicht berechnet werden.

Aus Betrachtungen der Freien Energien ($\Delta_r G_m$), der Reaktionsenthalpien ($\Delta_r H_m$) und der Reaktionsentropien ($\Delta_r S_m$) können die Anteile an der Triebkraft einer Reaktion abgeleitet und somit das Prozessverständnis erhöht werden. Dies kann mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gleichung 4.31) nachvollzogen werden und ist Abbildung 5.3 (links) grafisch dargestellt.

In Übereinstimmung mit Literaturwerten ähnlicher kleiner organischer Moleküle^{94,279,285} sind die betrachteten Protonierungen bei Standardbedingungen entropiegetrieben, d. h., dass die Reaktionen durch eine positive Entropieänderung ($-T \cdot \Delta_r S_m$ ist negativ) favorisiert sind (Abbildung 5.3 links, B). Der Anteil von $-T \cdot \Delta_r S_m$ relativ zu $\Delta_r G_m$ dominiert bei $I_m = 0$ im Vergleich zu dem Anteil von $\Delta_r H_m$ (Abbildung 5.3 rechts). Die Triebkraft der Reaktion bzw. die jeweiligen Anteile ändern sich jedoch mit steigender Ionenstärke.

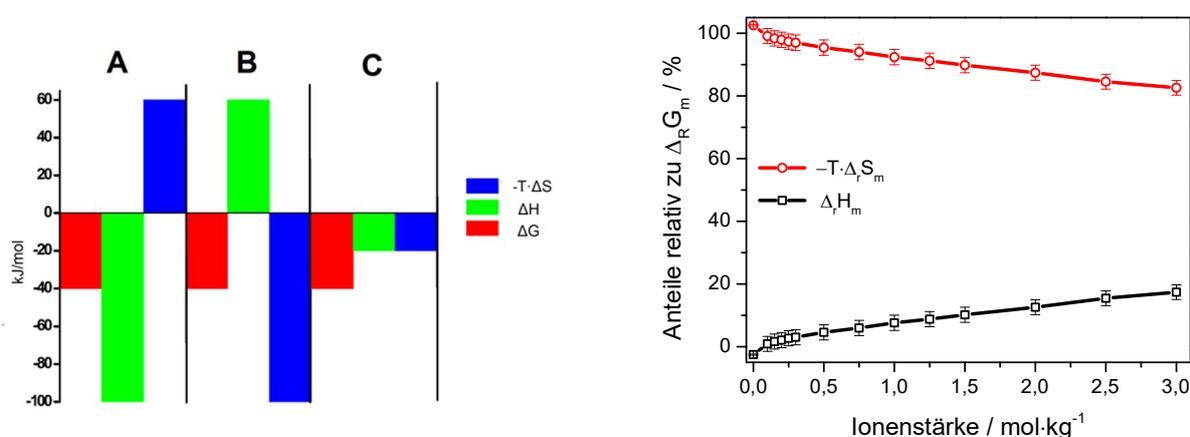


Abbildung 5.3: Energetische Betrachtungen einer chemischen Reaktion. A – enthalpiegetriebene Reaktion. B – entropiegetriebene Reaktion. C – gleichermaßen enthalpisch und entropisch stabilisierte Reaktion (links). Anteile von $\Delta_r H_m$ und $-T \cdot \Delta_r S_m$ relativ zu $\Delta_r G_m$ der Lac-Protonierung als Funktion von I_m (rechts).

In Abbildung 5.3 (rechts) sind am Beispiel der Lac-Protonierung die Anteile von $\Delta_r H_m$ und $-T \cdot \Delta_r S_m$ relativ zu $\Delta_r G_m$ als Funktion von I_m dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Protonierung bei $I_m = 0$ ausschließlich durch die Reaktionsentropie favorisiert wird. Mit steigender Ionenstärke sinkt der Beitrag der Entropie während der Beitrag der Enthalpie zunimmt, d. h. die Triebkraft der Reaktion ändert sich. Bei sehr hohen Ionenstärken ($I_m \sim 10$) würde die Reaktion dem Trend folgend in eine gleichermaßen enthalpisch und entropisch stabilisierte (Abbildung 5.3 links, C) bzw. in eine enthalpiegetriebene Reaktion übergehen (Abbildung 5.3 links, A).²⁸⁰ Ein solcher Verlauf der Triebkraft bzw. der Übergang von einer endothermen zu einer exothermen Reaktion mit steigender Ionenstärke wurde in anderen Metall-Ligand-Systemen bereits beobachtet. Eine mögliche Interpretation dieses Verlaufes wurde qualitativ von Barkleit *et al.*¹¹⁵ hergeleitet. Im Allgemeinen wird die Enthalpie in wässrigen Systemen hauptsächlich durch folgende Prozesse bestimmt: (1) die partielle Dehydratation der reaktiven Spezies, welche Energie erfordert, (2) die Bindungsbildung der Reaktanden bzw. die Bildung von Wasserstoffbrücken der freigesetzten Wassermoleküle, wobei Energie freigesetzt wird und (3) die Hydratation der freigesetzten Wassermoleküle. Im Falle der Komplexbildung von „harten“ Lewisäuren und -basen (z. B. Carboxylaten) kompensiert sich meist die Energie, die für Prozess (1) aufgewendet werden muss mit der Energie, die während des Prozesses (2)

entsteht, sodass Reaktionsenthalpien um null resultieren.^{93,94,279,285} Die Freisetzung von Wassermolekülen bei (1) trägt zu einer positiven Entropie bei, während (2) und (3) die Entropie verringern.

Die Abnahme der Enthalpien mit steigender Ionenstärke kann qualitativ durch die geringere Energie, die zur Dehydratation der reaktiven Spezies bei hohen I_m benötigt wird (1), erklärt werden. Bei hohen Ionenstärken ordnen sich die Gegenionen des Hintergrundelektrolyts um die Hydratationshülle der Ligandanionen bzw. der Metallkationen an und es kommt zu einer Verringerung der Ladungsdichte. Das wiederum verringert die Bindungsenergie der Wassermoleküle an den solvatisierten Molekülen, d. h. die Dehydratationsenergie sinkt. Daher wird mit steigender I_m weniger Energie für Prozess (1) benötigt und die resultierenden Reaktionsenthalpien werden zunehmend exothermer. Damit steigt der Anteil der Enthalpie relativ zur freien Energie $\Delta_r G_m$.²⁸⁰

Komplexierungsreaktionen

Wie in der Zielstellung bereits erwähnt, wurde Mal als Hauptligand betrachtet, während Lac und Oxa nur eine untergeordnete Rolle in den Untersuchungen spielen. Lac wurde betrachtet, da dessen Strukturmotiv eine Teileinheit von Mal darstellt; Lac besitzt eine COOH-Gruppe weniger als Mal. Oxa wurde als Chelatligand betrachtet, um den Einfluss der Ringgröße auf die Stabilitätskonstante zu betrachten.

Der Unterschied zwischen Eu(III) und Nd(III) kann für kalorimetrische Bestimmung von thermodynamischen Daten vernachlässigt werden.

Die Nd(III)-Mal-, die Eu(III)-Lac- und die Nd(III)-Oxa-Komplexierung wurden ionenstärkeabhängig mittels ITC untersucht, um Stabilitätskonstanten und Komplexierungsenthalpien im Standardzustand zu bestimmen. Zur Bestimmung wurden die zuvor bestimmten (Protonierungskonstanten und) Protonierungsenthalpien der Liganden genutzt. Für die Untersuchung der Mal-Komplexierung wurde eine Titration mit Am(III) zusätzlich zu den Untersuchungen mit Nd(III) durchgeführt.

Bei $I_m = 0,5$ (NaCl) beginnt die Nd(III)-Mal-Komplexierung im positiven $\Delta Q_{r,j}$ -Bereich, d. h. sie ist zunächst endotherm (Abbildung 5.4 links). Bei höheren I_m verläuft die Reaktion exotherm. Dieser Übergang von einer endothermen zu einer exothermen Komplexierungsreaktion mit steigender Ionenstärke ist ebenfalls bei der Eu(III)-Lac- (Abbildung 8.2) und der Nd(III)-Oxa-Komplexierungsreaktion zu finden. Eine Erklärung hierzu wurde bereits im obenstehenden Kapitel „Protonierungsreaktionen“ gegeben.

Die Wärmekurven der Nd(III)-Mal-Komplexierung (Abbildung 5.4 links) zeigen jeweils zwei Hauptcharakteristika: Bei niedrigen Mal/Nd(III)-Verhältnissen ist eine negative Steigung zu erkennen. Bei Mal/Nd(III)-Verhältnissen > 2 zeigen die Wärmekurven eine positive Steigung, was das Auftreten einer weiteren – von der ersten unabhängigen – Reaktion bedeutet.

Die kalorimetrischen Am(III)-Mal-Titrations bei $I_m = 0,65$ wurden analog zu den Nd(III)-Mal-Experimenten im mM -Konzentrationsbereich und bei $pH_C < 6$ durchgeführt. Die Wärmekurven von Am(III) (Beispiel in Abbildung 5.4 rechts) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die der Nd(III)-Titrations. Zwei unabhängige Wärmeeffekte sind ersichtlich, basierend auf den zwei unterschiedlichen Steigungen der Wärmekurve. Die in Abbildung 5.4 (rechts) grau unterlegte Speziation wurde durch die Anpassung der Wärmekurve erhalten. Es ist ersichtlich, dass der erste leicht exotherme Wärmeeffekt dem 1:1-Komplex zugeschrieben werden kann, während der zweite exotherme Wärmeeffekt dem 1:2-Komplex entspricht.

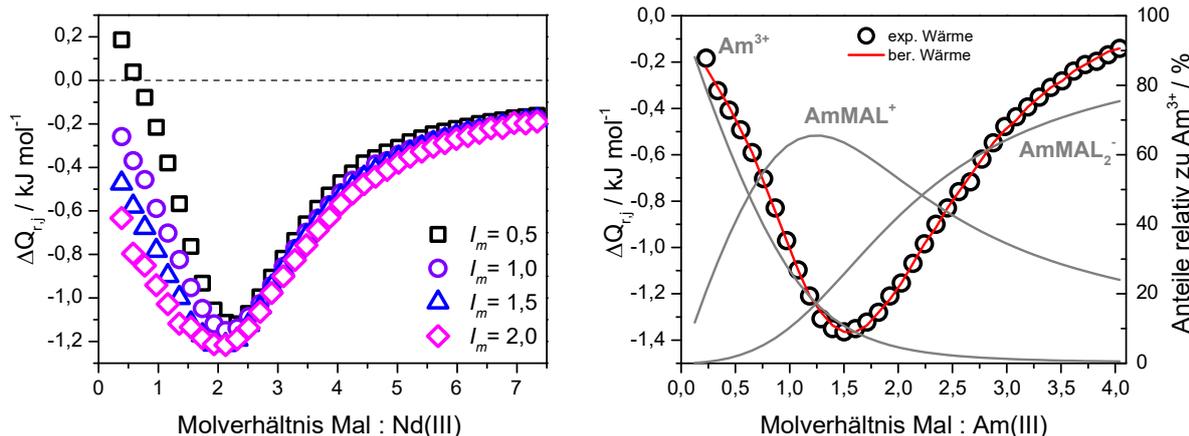


Abbildung 5.4: Kalorimetrische Wärmekurven der Nd(III)-Mal-Titration bei verschiedenen Ionenstärken; $[\text{Nd}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $[\text{Mal}] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ m}$; $\text{pH}_C = 5,5$ (links). Angepasste (rot) kalorimetrische Wärmekurve (schwarz) und Speziation (grau) für die Am(III)-Mal-Titration; $[\text{Am}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Mal}] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}_C = 5,5$; $I_M = 0,65 \text{ NaCl}$ (rechts). $\Delta Q_{r,j}$ – integrierte stufenweise Wärme für jeden Titrationsschritt j

Im Gegensatz zu den Nd(III)/Am(III)-Mal- und Eu(III)-Lac-Komplexierungsreaktionen tritt bei der Nd(III)-Oxa-Komplexierung gleichzeitig eine Ausfällungsreaktion auf. Im Thermogram der Nd(III)-Oxa-Komplexierung (Abbildung 8.3) äußert sich dies durch das Auftreten zweier Wärmeeffekte innerhalb eines Titrationsschrittes. Die Ausfällung eines Feststoffes während der ITC-Titration konnte mithilfe von dynamischen Lichtstreuungsmessungen (DLS, Abbildung 8.4) belegt werden. PXRD-Messungen des gewaschenen Feststoffes bestätigen $\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Oxa}_3 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ (Abbildung 8.5) als Hauptphase. Eine simultane Auswertung von Komplexreaktion und Ausfällung kann mit den zur Verfügung stehenden Auswerteprogrammen nicht durchgeführt werden. Die unterschiedlichen Kinetiken der Komplexbildungs- (schnell) und nachfolgender Ausfällungsreaktion (langsam) ermöglichen jedoch die Separation der beiden Prozesse aus dem Thermogram. Unter der Voraussetzung einer 1:1 Stöchiometrie konnte die Kurve für den 1:1 Komplex separiert werden. Sie zeigt den typischen S-förmigen Verlauf (Abbildung 8.3).

Für jede Ionenstärke der drei Komplexierungsreaktionen wurden so konditionelle Daten ($\log \beta_n$, $\Delta_r H_{m,n}$) unter Einbeziehung der jeweiligen Komplexspezies ermittelt. Die Extrapolation von $\log \beta_n$ und $\Delta_r H_{m,n}$ zu $I_m = 0$ mittels SIT (Gleichungen 4.24 und 4.28 in Kapitel 4.9) für die zwei Nd(III)-Mal-Komplexe sind in Abbildung 5.5 dargestellt (SIT-Extrapolation für die Eu(III)-Lac- bzw. Nd(III)-Oxa-Komplexierung in Abbildung 8.6 bzw. Abbildung 8.7) und die daraus ermittelten thermodynamischen Standarddaten sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst ($\Delta_r S_{m,n}^0$ und $\Delta_r G_{m,n}^0$ wurden nach Gleichungen 4.30 und 4.31 berechnet).

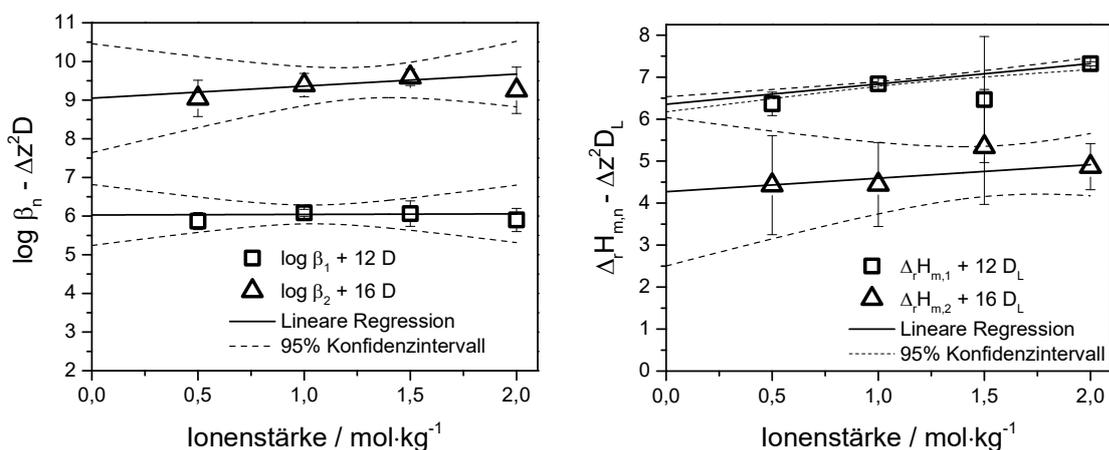


Abbildung 5.5: SIT-Regression der Stabilitätskonstanten (links) und der Enthalpiewerte (rechts) der Nd(III)-Mal-Komplexierung

Die Am(III)-Mal-Komplexierung wurde nicht ionenstärkeabhängig untersucht. In Tabelle 5.3 sind die konditionellen Werte bei $I_m = 0,65$ angegeben, die anschließend mithilfe der SIT-Parameter des Nd(III)-Mal-Systems in Standarddaten umgerechnet wurden. Die thermodynamischen Daten der Mal-Komplexe mit beiden Metallkationen Am(III) und Nd(III) sind innerhalb der Fehler identisch. Diese Übereinstimmung bestätigt die Homologie der beiden Kationen bezüglich ihrer Koordinationseigenschaften.

Da es in der Literatur bisher keine Standarddaten zur Ln(III)/An(III)-Mal-Komplexierung gibt, werden zum Vergleich der Ergebnisse Standarddaten ähnlicher organischer Systeme betrachtet. Die Cm(III)-Succinat-Komplexierung zeigt kleinere Komplexierungskonstanten als die Nd(III)-Mal-Komplexierung ($\log \beta_1^0 = 5,13 \pm 0,13$ und $\log \beta_2^0 = 7,48 \pm 0,16$ aus²⁸⁴). Das erscheint hinsichtlich der ähnlichen Ligandstruktur plausibel, da Mal eine α -Hydroxylgruppe mehr besitzt als Succinat. Eine Beteiligung der α -Hydroxylgruppe von Mal an der Nd(III)-Komplexierung kann die stärkere Komplexierung von Mal erklären. Die noch stärkere Komplexierung des Ln(III)/An(III)-Citrat-Systems ist aufgrund der zusätzlichen Carboxylgruppe des Citrats plausibel.²⁸⁶ Konsistent dazu ist die Komplexierung der Monocarboxylsäure Propionsäure schwächer als die Mal-Komplexierung.²⁸⁷ Die Stabilitätskonstanten der Nd(III)-Mal-Komplexe sind somit ein starkes Indiz dafür, dass Mal einen Chelatring bildet ähnlich wie Succinat und Citrat.

Auch Oxa bildet einen Chelatring, wobei beide Carboxylgruppen das Metall in einem 5-gliedrigen Ring stabilisieren (*side-on* Koordination).²²² Lac wurde ebenfalls als chelatisierender Ligand identifiziert, welcher einen 5-Ring mit Eu(III) bildet.¹¹⁵ Offensichtlich ist die Stabilisierung eines 5-Ringes durch eine Hydroxyl-Gruppe, wie sie bei Lac vorliegt weniger effizient als die Stabilisierung durch die zwei Carboxylat-Gruppen des Oxa. Dies wird in der deutlich kleineren Komplexbildungskonstante vom 1:1 Eu(III)-Lac-Komplex deutlich. Die kleinere Komplexbildungskonstante des 1:1 Eu(III)-Lac-Komplexes im Vergleich zum 1:1 Nd(III)-Mal-Komplex deutet darauf hin, dass der Mal-Komplex neben einem 5-gliedrigen Chelatring zusätzlich durch weitere Chelatringe stabilisiert wird.

Tabelle 5.3: Thermodynamische Standarddaten aus der SIT-Regression für die Nd(III)-Mal-, Am(III)-Mal-, Eu(III)-Lac- und Nd(III)-Oxa-Komplexierung bei $T = 25\text{ °C}$ und $I_m = 0$.

n	$\log \beta_n^0$	$\Delta_r H_{m,n}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S_{m,n}^0 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_r G_{m,n}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta \epsilon_n / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta \epsilon_{L,n} \cdot 10^{-3} / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Nd}^{3+} + n \text{Mal}^{2-} \rightleftharpoons \text{Nd}(\text{Mal})_n^{3-2n}$						
1	$6,0 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,1$	137 ± 7	-34 ± 2	$-0,02 \pm 0,34$	$-0,66 \pm 0,07$
2	$9,1 \pm 0,7$	$4,4 \pm 0,9$	188 ± 13	-52 ± 4	$-0,31 \pm 0,24$	$-0,4 \pm 0,5$
$\text{Am}^{3+} + n \text{Mal}^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{Mal})_n^{3-2n}$ bei $I_m = 0,65$						
1	$3,9 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,2$	73 ± 2	-22 ± 1		
2	$6,6 \pm 0,2$	-6 ± 1	109 ± 4	-38 ± 1		
$\text{Am}^{3+} + n \text{Mal}^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{Mal})_n^{3-2n}$ bei $I_m = 0^{**}$						
1	$6,1 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,5$	136 ± 6	-35 ± 2		
2	$9,4 \pm 0,5$	3 ± 1	190 ± 20	-54 ± 6		
$\text{Eu}^{3+} + n \text{Lac}^- \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{Lac})_n^{3-n}$						
1	$3,8 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,2$	74 ± 3	$-19,9 \pm 0,9$	$-0,16 \pm 0,10$	$0,92 \pm 0,17$
1	$3,48 \pm 0,15^\#$	$1,65 \pm 0,90^\#$	$71,2 \pm 6,38^\#$	$-19,85 \pm 2,80^\#$	$-0,13 \pm 0,06^\#$	$0,94 \pm 0,14^\#$
1	$3,14 \pm 0,28^*$	$9,3 \pm 6,2^*$	$92 \pm 29^*$	$-18,2 \pm 6,2^*$		
$\text{Nd}^{3+} + n \text{Oxa}^{2-} \rightleftharpoons \text{Nd}(\text{Oxa})_n^{3-2n}$						
1	$6,2 \pm 0,6$	$-6,0 \pm 1,8$	99 ± 23	-36 ± 7	$-0,29 \pm 0,28$	$-2,9 \pm 0,6$
1	$6,51 \pm 0,15^\S$				$-0,33 \pm 0,10^\S$	
1	$6,86 \pm 0,03^\S$	$-2,7 \pm 1,8^\S$	$121,8 \pm 2,9^\S$	$-39 \pm 2^\S$	$-0,206 \pm 0,008^\S$	

** – extrapoliert mithilfe der SIT-Parameter des Nd(III)-Mal-Systems; # – aus Skerencak *et al.* 280; * – aus Barkleit *et al.* 115 in Perchlorat; § – Werte des Am(III)-Oxa-Systems aus der NEA-TDB 94; § – Werte des Cm(III)-Oxa-Systems aus Skerencak-Frech *et al.* 222 bei 20°C. Alle Unsicherheiten wurden laut Empfehlungen der OECD NEA-TDB berechnet und werden in 2σ-Werten angezeigt. 94

Die Standardenthalpie der ersten Eu(III)-Lac-Komplexierungsreaktion ist, ebenso wie die der Nd(III)-Mal-Komplexierung endotherm. Sie ist jedoch weniger endotherm als die des 1:1 Nd(III)-Mal-Komplexes (Tabelle 5.3). Dies kann auf die Größe von Mal und die entsprechend größere Hydratationshülle gegenüber Lac zurückgeführt werden, weshalb bei Mal mehr Energie zur Dehydratisierung aufgewendet werden muss. Die zweite stufenweise Reaktionsenthalpie der Nd(III)-Mal-Komplexierung beträgt $-2 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Differenz zwischen den *Brutto*-Enthalpien in Zeile 1 und 2 Tabelle 5.3). Bei diesem Komplexierungsschritt wird weniger Energie für die Dehydratisierung benötigt.

Der NdOxa⁺-Komplex zeigt im Vergleich zu den Eu(III)-Lac-Komplexen eine leicht negative Reaktionsenthalpie. Dies kann durch eine höhere Bindungsstärke, eine geringere Solvataion bzw. eine weniger stark gebundene Solvationshülle des Oxa-Liganden hervorgerufen werden. Die hohen Nd(III)-Mal-Entropiewerte sind konsistent zu den hohen Werten der Nd(III)-Mal-Stabilitätskonstanten: Mal bildet Chelatkomplexe mit Nd(III), ähnlich wie Succinat, Citrat und Oxalat.

In Abbildung 5.6 sind die Anteile von $\Delta_r H_m$ und $-T\cdot\Delta_r S_m$ relativ zu $\Delta_r G_m$ des ersten Nd(III)-Mal- und Eu(III)-Lac-Komplexierungsschrittes als Funktion von I_m dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die beiden Komplexierungsschritte bei $I_m = 0$ ausschließlich durch die Änderung der Reaktionsentropie favorisiert werden (entropiegetriebene Reaktion). Dies ist allgemein für die Komplexierung harter Metallkationen und harter O-Donor-Carboxylate gültig (HSAB-Prinzip, Kapitel 3.1.3).^{211,288,75,94} Die Triebkraft bzw. die Anteile von $\Delta_r H_m$ und $-T\cdot\Delta_r S_m$ relativ zu $\Delta_r G_m$ ändert sich mit steigender Ionenstärke ähnlich wie es bei den Protonierungsreaktionen ersichtlich ist. Aufgrund der oben bereits beschriebenen Mechanismen (Kapitel „Protonierungsreaktionen“) nimmt der Beitrag der Enthalpie der Nd(III)-Mal- bzw. der Eu(III)-Lac-Komplexe bis $I_m = 2 - 3 \text{ m NaCl}$ um $\sim 20 \%$ zu. Die stärkere ionenstärkeabhängige Triebkraftänderung des Nd(III)-Oxa-Komplexes (Abbildung 8.8) lässt auf eine schwächer gebundene Solvationshülle von Oxa in Vergleich zu Lac und Mal schließen.

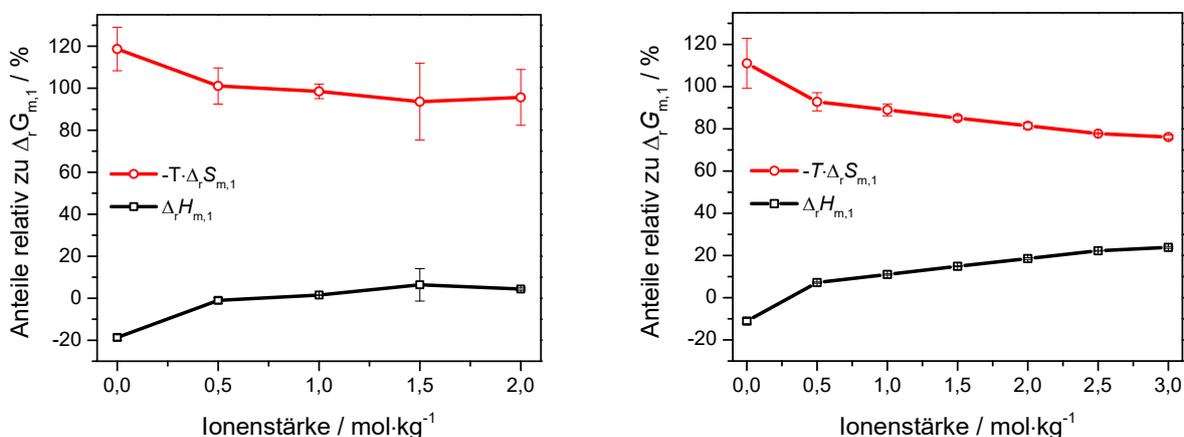


Abbildung 5.6: Anteile von $\Delta_r H_m$ und $-T\cdot\Delta_r S_m$ relativ zu $\Delta_r G_m$ der 1:1 Nd(III)-Mal-Komplexierung (links) und der 1:1 Eu(III)-Lac-Komplexierung (rechts) als Funktion von I_m .

Die ermittelten Daten zur Eu(III)-Lac-Komplexierung stimmen sehr gut mit Literaturwerten von Skerenčak *et al.*²⁸⁰ überein, die ein Kalorimeter mit größerem Probenvolumen nutzten und daher alle drei Komplexierungsstufen erfassen konnten. Das in dieser Arbeit verwendete Kalorimeter iTC₂₀₀ hingegen hat ein kleines Probenvolumen von 200 μL (für Titrationsen mit radioaktiven Actiniden besser geeignet). Die

Erfassung höherer Komplexe ist dadurch zwar limitiert, die iTC_{200} ist aber gut geeignet, um 1:1 Komplexe zu untersuchen. Barkleit *et al.*¹¹⁵ bestimmten $\Delta_r H_m^0$ und $\Delta_r S_m^0$ für den 1:1 Eu(III)-Lac-Komplex aus TRLFS-Daten, die im Vergleich zur vorliegenden Arbeit jedoch höhere Werte zeigen. Dies könnte durch Unsicherheiten, die durch die angewandte Van't Hoff-Näherung auftreten können, verursacht sein.

Die thermodynamischen Werte für die Nd(III)-Oxa-Komplexierung stimmen (trotz der auftretenden Ausfällung) gut mit Literaturwerten für Am(III) bzw. Cm(III) überein (Tabelle 5.3).

Um die spezifischen Ionenwechselwirkungskoeffizienten ε_1 ($NdMal^+, Cl^-$) und ε_2 ($NdMal_2^-, Na^+$) zu berechnen, wurde $\varepsilon(Nd^{3+}, Cl^-) \approx \varepsilon(Eu^{3+}, Cl^-) = 0,23 \pm 0,02$ gesetzt, wie es durch die NEA-TDB⁹⁴ empfohlen wird, $\varepsilon(Na^+, Mal^{2-})$ aus Tabelle 5.2 und die jeweiligen $\Delta\varepsilon_{0,n}$ -Werte aus Tabelle 5.3 verwendet. Sie sind folgend aufgelistet:

$$\varepsilon_1(NdMal^+, Cl^-) = 0,2 \pm 0,2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\varepsilon_2(NdMal_2^-, Na^+) = -0,04 \pm 0,24 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Diese spezifischen Ionenwechselwirkungskoeffizienten ε_n sind etwas größer als die ε_n -Werte für Cm(III)-Succinat und Cm(III)-Oxa, aber sie folgen einem ähnlichen Trend: sie werden kleiner mit zunehmender Komplexierungsstufe. Der spezifische Ionenwechselwirkungskoeffizient $\varepsilon(EuLac^{2+}, Cl^-)$ wurde entsprechend unter Verwendung von $\Delta\varepsilon_{1,EuLac}$, $\varepsilon(Eu^{3+}, Cl^-)$ aus⁹⁴ und $\varepsilon(Lac^-, Na^+)$ aus²⁸⁰ berechnet. Er beträgt $0,08 \pm 0,11 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ und stimmt damit sehr gut mit $\varepsilon(EuLac^{2+}, Cl^-)$ aus²⁸⁰ überein. Der Ionenwechselwirkungskoeffizient $\varepsilon(NdOxa^+, Cl^-)$ wurde ebenfalls anhand der Werte $\Delta\varepsilon_{1,Oxa}$, $\varepsilon(Nd^{3+}, Cl^-)$ und $\varepsilon(Oxa^{2-}, Na^+)$ aus⁹⁴ berechnet. Dieser beträgt $\varepsilon(NdOxa^+, Cl^-) = 0,02 \pm 0,28 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ und ist damit größer als der ε -Wert, der für das Cm(III)-Oxa-System bestimmt wurde ($\varepsilon(CmOxa^+, Cl^-) = -0,06 \pm 0,04 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ²²²). Aufgrund der Unsicherheiten, resultierend aus der Separation der Komplexierungs- und Ausfällungsreaktion sollten die in dieser Arbeit bestimmten thermodynamischen Daten für die Nd(III)-Oxa-Komplexierung nur als Näherung betrachtet werden.

Die Verwendung der enthalpischen SIT-Gleichung ergibt zusätzlich den enthalpischen Summenwechselwirkungsterm $\Delta\varepsilon_L$ der Komplexierungsreaktionen (Tabelle 5.3). Da keine weiteren $\Delta\varepsilon_L$ -Werte in der Literatur zu finden sind, können keine spezifischen enthalpischen $\varepsilon_L(X, Na^+/Cl^-)$ -Werte berechnet werden.

5.1.2 Photometrische Untersuchungen der Nd(III)/Am(III)-Mal-Komplexierung ($pH < 6$)

Fünf Serien der Nd(III)-Mal-Komplexierung wurden photometrisch untersucht: vier Titrationsreihen mit Mal bei festen pH -Werten (pH 2,2; 3,9; 5,7 und 5,9) und eine bei fester Mal Konzentration in einem pH -Bereich von 1,5 – 5,6 (experimentelle Details zu den UV-Vis-Serien in Tabelle 4.6). Mithilfe einer globalen Faktoranalyse aller Messungen (PARAFAC) wurden Spektren der Einzelkomponenten und deren Stabilitätskonstanten ermittelt.

Es wurden drei Komponentenspektren durch die PARAFAC-Analyse ermittelt (Abbildung 5.7). Das Nd(III)-Aquo-Ion zeigt eine charakteristische Bande bei 575,0 nm mit einer Schulter bei 578,5 nm. Diese Bande entspricht dem hypersensitiven $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$ -Übergang.^{50,289}

Die Komplexierung mit Mal verursacht eine Rotverschiebung dieser Bande. Für den 1:1 Nd(III)-Mal Komplex liegt das Maximum der Bande bei 577,0 nm (Schulter bei 579,8 nm), wohingegen der 1:2

Nd(III)-Mal ein Maximum bei 578,8 nm (Schulter bei 580,8 nm) zeigt. Ähnliche Verschiebungen konnten für den spektralen Übergang um 520 nm beobachtet werden.

Die erste PARAFAC-Analyse wurde mit festgesetzten Protonierungskonstanten (aus De Robertis *et al.*²⁷⁹) durchgeführt. Die ermittelten Komplexbildungskonstanten sind $\log \beta_1 = 3,6 \pm 0,2$ und $\log \beta_2 = 5,5 \pm 0,3$ (Tabelle 5.4 und Abbildung 5.7).

In einer zweiten PARAFAC-Analyse wurden zusätzlich zu den Komplexbildungskonstanten auch die Mal Protonierungskonstanten optimiert. Die ermittelten Komplexbildungskonstanten und die erste Protonierungskonstante $\log \beta^H_1$ sind identisch zur vorherigen Analyse. Die zweite Protonierungskonstante $\log \beta^H_2$ zeigt signifikant kleinere Werte als die Literatur vorgibt. Dies könnte auf einen nur geringen Einfluss dieses Parameters auf die UV-Vis-Daten zurückzuführen sein. Da sich jedoch die Komplexbildungskonstanten nicht ändern, hat der $\log \beta^H_2$ Wert offensichtlich nur einen geringen Einfluss auf die Spektren bzw. die erhaltenen thermodynamischen Daten.

Verglichen mit den ITC-Ergebnissen stimmen die hier ermittelten Stabilitätskonstanten für die Nd(III)-Mal-Komplexe mit einer 15 %-igen Abweichung überein. Die zwei unabhängigen Methoden, Titrationskalorimetrie und Photometrie, ergänzen sich somit gut.

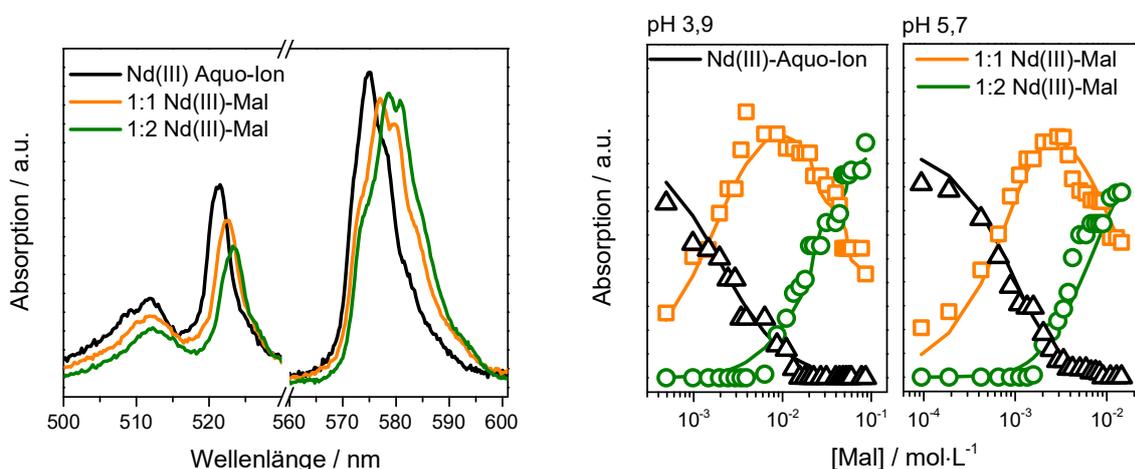


Abbildung 5.7: Globale Analyse der Nd(III)-Mal UV-Vis-Spektren mithilfe von PARAFAC: normierte Einzelkomponentenspektren (links) und die dazugehörige Speziation von zwei Titrationsreihen (rechts). Die Punkte repräsentieren die experimentellen Daten und die Linien die zugehörige PARAFAC-Modellierung. Experimentelle Details siehe Tabelle 4.6.

Die hier ermittelten konditionellen Nd(III)-Mal Komplexbildungskonstanten unterscheiden sich deutlich von Literaturwerten bei ähnlichen Ionenstärken (Tabelle 5.4 und Tabelle 8.1). Sie zeigen Unterschiede von fast einer log-Einheit. Die Literaturwerte zeigen jedoch auch in sich selbst große Unterschiede, da unterschiedliche Hintergrundelektrolyte genutzt wurden und unterschiedliche Stöchiometrien den Analysen zugrunde liegen. Sukhno *et al.*²⁹⁰ und Ali *et al.*²⁹¹ nahmen die protonierten Spezies $\text{Nd}(\text{HMal})^{2+}$ und $\text{Nd}(\text{HMal})_2^+$ (bis pH 7) für ihre Berechnungen der Stabilitätskonstanten an. Die Chelatbindung in einem 7-Ring, die durch ITC (IR und EXAFS in den folgenden Kapiteln) unterlegt wurde, macht die Anwesenheit dieser Spezies jedoch sehr unwahrscheinlich. Weiterhin wurde in einigen Literaturstellen^{208,292} der 1:3 Komplex in die Auswertung einbezogen, wobei die Existenz dieser Spezies kontrovers diskutiert wird. Durch eine PARAFAC-Analyse mit der Einbindung des 1:3 Komplexes konnte keine Verbesserung der Anpassung an die experimentellen Daten erreicht werden. Diese vierte Spezies zeigte lediglich ein Hinter-

grundspektrum ohne spektrale Merkmale (Abbildung 8.9). Daher kann die Bildung eines 1:3 Komplexes hier nicht bestätigt werden. Weiterhin nutzten die Mehrheit der Publikationen potentiometrische Titrationsexperimente. Diese Methode ist jedoch nicht geeignet für puffernde Systeme wie Mal, denn die *pH*-Kurven zeigen meist keine charakteristischen Merkmale.²⁹³ Damit ist bei solchen puffernden Systemen die Unsicherheit der Daten aus potentiometrischen Titrationsen intrinsisch erhöht.

Tabelle 5.4: Protonierungs- und Stabilitätskonstanten ermittelt aus den UV-Vis-Spektren mithilfe von PARAFAC für die Nd(III)/Am(III)-Mal-Komplexierung bei $I_m = 0,5$ und $T = 25$ °C verglichen mit ITC-Daten

$\log \beta^H_1$	$\log \beta^H_2$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	Bemerkungen
$4,48 \pm 0,01$	$7,64 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,3$	globale Analyse 1: Nd(III) Protonierungskonstanten fest und aus ²⁷⁹
$4,5 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,4$	globale Analyse 2: Nd(III) Protonierungskonstanten frei
		$3,9 \pm 0,4$ [§]	$6,4 \pm 0,7$ [§]	
		$4,7 \pm 0,7$	7 ± 2	Ergebnisse für Am(III) bei $I_m = 0,25$, d. A.
		$4,3 \pm 0,4$ [§]	$6,8 \pm 0,7$ [§]	

[§] – Konditionelle Nd(III)/Am(III)-Mal-Daten aus den ITC-Untersuchungen auf die jeweilige Ionenstärke interpoliert. Alle Unsicherheiten wurden der Literatur entnommen bzw. wurden laut Empfehlungen der OECD NEA-TDB berechnet und werden in 2σ -Werten angezeigt.⁹⁴

Aufgrund der hohen Strahlenschutzanforderungen konnte, ähnlich wie bei den kalorimetrischen Untersuchungen, nur eine UV-Vis-Titration mit Am(III) durchgeführt werden. Wie in Kapitel 3.1 erwähnt, zeigt das Am(III)-Aquo-Ion einen hypersensitiven ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -Übergang bei 504 nm. In Anwesenheit von Mal ist eine kontinuierliche bathochrome Verschiebung des hypersensitiven Übergangs von 504 nm nach 507 nm mit steigendem *pH* zu erkennen (Abbildung 5.8), analog zur Nd(III)-Mal-Komplexierung (oben). Die Stabilitätskonstanten aus der PARAFAC-Analyse sind in Tabelle 5.4 im Vergleich zu den Nd(III)-Mal-Daten bei gleicher Ionenstärke aufgelistet. Die Stabilitätskonstanten für Am(III) aus UV-Vis- und ITC-Messungen stimmen innerhalb der Fehler überein. Diese Übereinstimmung zwischen Am(III) und Nd(III) bestätigt deren Homologie.

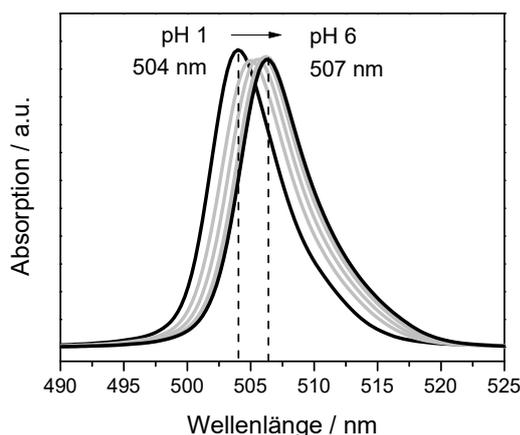


Abbildung 5.8: Normierte UV-Vis-Spektren der Am(III)-Mal-Titration von $pH\ 1 - 6$, $[Am]_{ini} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[Mal] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $I_m = 0,25$

5.1.3 TRLFS-Untersuchungen der Eu(III)-Mal-Komplexierung ($pH < 6$)

Die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie ist eine empfindliche und damit leistungsfähige Methode für die Untersuchung von Ln(III)/An(III)-Komplexen im Spurenkonzentrationsbereich. Diese Methode wurde hier verwendet, um die Mal-Komplexierung auch in diesem Konzentrationsbereich näher zu untersuchen. Da Nd(III) schlechte Fluoreszenzquantenausbeuten zeigt, wurde hier Eu(III) verwendet, welches bereits in vergleichbaren Systemen eingesetzt wurde.^{76,77,115,286,294}

Die Eu(III)-Emissionsspektren (Abbildung 5.9 links) zeigen signifikante Veränderungen durch die Komplexierung von Eu(III) mit Mal: Der Peak des verbotenen $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Überganges erscheint bei $\sim 578 \text{ nm}$. Die Intensität des hypersensitiven $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Überganges erhöht sich drastisch während der Peak des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Überganges nur wenig beeinflusst wird. Damit erhöht sich das $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Intensitätsverhältnis von $\sim 0,5$, was gut mit Literaturwerten für das Eu(III)-Aquo-Ion übereinstimmt^{86,286,295}, auf $\sim 2,4$ durch Hinzugabe des Liganden bzw. Erhöhung des pH . Dies ist identisch zu dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Intensitätsverhältnis des $\text{Eu}(\text{HCitrate})_2^{3-}$ -Komplexes.²⁸⁶ Es treten keine Verschiebungen in den Fluoreszenzspektren auf.

Die drei Titrationsreihen bei konstantem pH (4,0 und 5,5) sowie mit variierendem pH (1,2 – 6,4) wurden mit PARAFAC ausgewertet. Stabilitätskonstanten der Eu(III)-Mal-Komplexierung wurden unter der Annahme einer 1:1 und einer 1:2 Stöchiometrie bestimmt (Beispiel Abbildung 5.9 rechts). Die ermittelten Stabilitätskonstanten aus den TRLFS-Messungen (Tabelle 5.5) stimmen gut mit den Stabilitätskonstanten aus den UV-Vis- und ITC-Messungen überein.

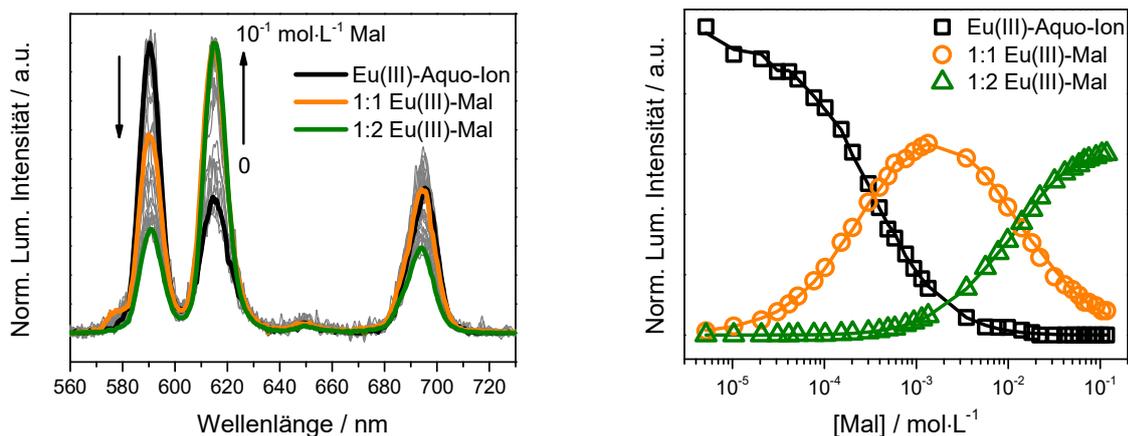


Abbildung 5.9: Normierte Emissionsspektren und die zugehörigen Einzelkomponentenspektren der Eu(III)-Mal-Titration bei pH 4,0 (links) und die aus PARAFAC-Analyse erhaltene Speziation (rechts). Die Punkte repräsentieren die experimentellen Daten und die Linien die zugehörige PARAFAC-Modellierung.

Tabelle 5.5: Stabilitätskonstanten ermittelt aus TRLFS-Messungen mithilfe von PARAFAC für die Eu(III)-Mal-Komplexierung bei $I_m = 0,5$ und $T = 25$ °C

pH -Wert	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
4,0	$3,8 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,4$
5,5	$3,6 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,6$
1,2 – 6,4	$3,7 \pm 0,7$	$5,6 \pm 0,7$
Mittelwert	$3,7 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,6$

Alle Unsicherheiten wurden laut Empfehlungen der OECD NEA-TDB berechnet und werden in 2 σ -Werten angezeigt.⁹⁴

Aus den zeitaufgelösten Spektren wurden die Fluoreszenzlebenszeiten der Spezies mithilfe der PARAFAC-Analyse ermittelt (Tabelle 5.6 und Abbildung 5.10). Die Fluoreszenzlebenszeit des Eu(III)-Aquo-Ions stimmt mit $111 \mu s$ ($n_{H_2O} = 9,1 \pm 0,5$) gut mit entsprechenden Literaturwerten überein.^{104,110,296,297} Während der Komplexbildung verlängert sich die Lebenszeit mit steigender Ligandkonzentration bzw. zunehmendem pH aufgrund des Austausches der quenchenden Wassermoleküle um das lumineszierende Metallkation. Die Fluoreszenzlebenszeit des 1:1 Eu(III)-Mal-Komplexes von $177 \pm 28 \mu s$ entspricht einer Anzahl von 5 – 6 Wassermolekülen, die sich noch in der ersten Hydratationsschale von Eu(III) befinden. Das bedeutet, dass 3 – 4 Wassermoleküle durch ein Mal-Molekül ersetzt wurden. Dies ist vergleichbar mit dem Eu(III)-Citrat-System, bei dem eine ähnliche Lebenszeit von $165 \pm 10 \mu s$ für den 1:1-Komplex gefunden wurde. Hier wurden, vergleichbar zu Mal, 3 Wassermoleküle durch ein Citrat-Molekül ausgetauscht.²⁸⁶

Die Fluoreszenzlebenszeit des 1:2 Eu(III)-Mal-Komplexes (Tabelle 5.6) zeigt, dass 5 – 6 Wassermoleküle durch zwei Mal Liganden ersetzt werden, was konsistent zu der Anzahl der ersetzten Wassermoleküle der ersten Komplexbildungsstufe ist. Die Einbeziehung des 1:3 Komplexes in die Datenauswertung verbesserte die Anpassung nicht. Das ist wiederum in Übereinstimmung zu den Ergebnissen aus UV-Vis- und

ITC-Experimenten, in denen ebenfalls zwei Komplexe ausreichend für eine gute Beschreibung der experimentellen Daten sind.

Tabelle 5.6: Fluoreszenzlebenszeiten ermittelt aus TRLFS-Messungen mithilfe von PARAFAC für die Eu(III)-Mal-Komplexierung bei $I_m = 0,5$ (NaCl) und $T = 25$ °C

pH-Wert	$\tau_1 / \mu\text{s}$	$n(\text{H}_2\text{O})^*$	$\tau_2 / \mu\text{s}$	$n(\text{H}_2\text{O})^*$	$\tau_3 / \mu\text{s}$	$n(\text{H}_2\text{O})^*$
4,0	111 ± 3	9,0	157 ± 28	6,2	277 ± 32	3,2
1,2 – 6,4	111 ± 8	9,1	197 ± 18	4,8	261 ± 45	3,5
Zugehörige Spezies	Eu(III)-Aquo-Ion		1:1 Eu(III)-Mal		1:2 Eu(III)-Mal	

* – Unsicherheit von $n(\text{H}_2\text{O}) \pm 0,5$. Alle anderen Unsicherheiten werden in 2σ -Werten angezeigt.

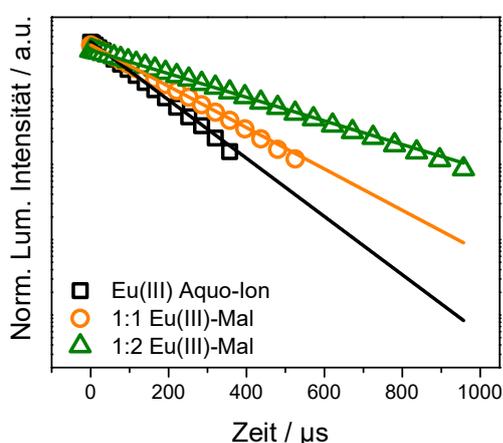


Abbildung 5.10: Anpassung der Fluoreszenzlebenszeiten der Eu(III)-Mal-Titration bei pH 4,0 mithilfe von PARAFAC. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten und Linien die zugehörige PARAFAC-Modellierung.

5.1.4 IR-spektroskopische Untersuchungen der Nd(III)-Mal-Komplexierung ($pH < 6$)

Die drei funktionellen Gruppen des Mal-Moleküls, zwei Carboxyl- und eine α -Hydroxylgruppe, stehen potentiell für die Koordination mit einem Metallkation zur Verfügung. Entsprechend der Geometrie und den daraus folgenden sterischen Eigenschaften des Liganden werden sieben mögliche Konfigurationen des 1:1-Metallkomplexes in Betracht bezogen (Abbildung 5.11): eine monodentate oder bidentate Koordination einer Carboxylgruppe (A bzw. B), 5- und 6-gliedrige Ringstrukturen (C bzw. D) und 7-gliedrige Chelatringstrukturen mit und ohne Beteiligung der (deprotonierten) Hydroxylgruppe (E, F und G).

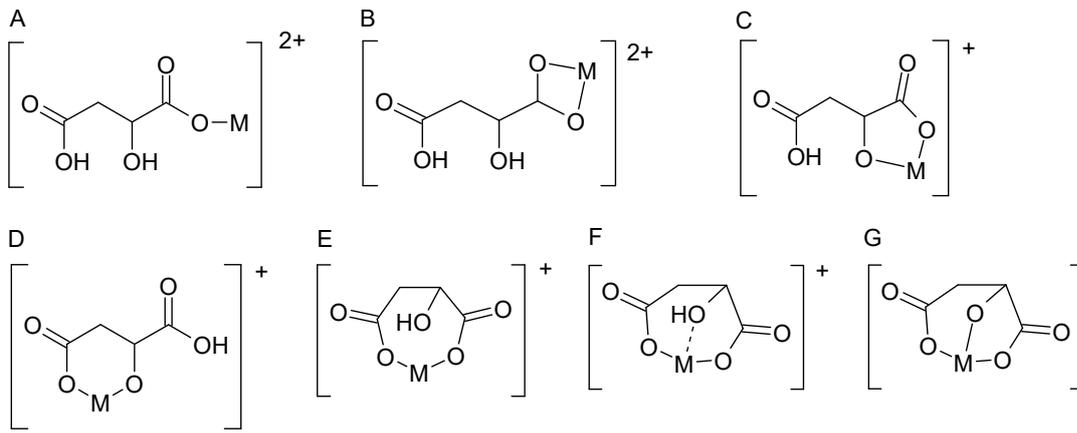


Abbildung 5.11: Mögliche Konfigurationen von Mal in Metall(III)-Komplexen ($M = \text{Ln(III)}/\text{An(III)}$). Zur Vereinfachung wurde nur der 1:1 Komplex betrachtet.

Infrarot-Spektren wässriger Lösungen von Mal mit entsprechendem Hintergrundelektrolyt wurden über einen pH -Bereich von 1 bis 13 als Referenzspektren aufgenommen (Abbildung 5.12). Die Frequenzen der Bandenmaxima stimmen gut mit Literaturwerten überein.^{298,299} Die Werte sind in Tabelle 5.7 aufgelistet und dem Mal bzw. dem jeweiligen Anion des Mal zugeordnet.

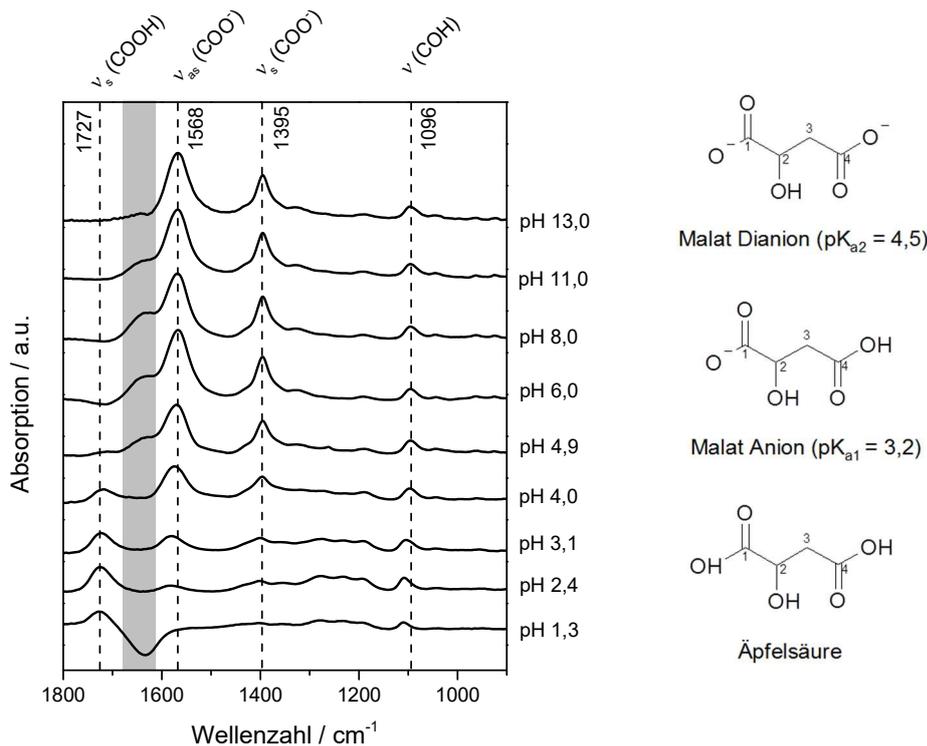


Abbildung 5.12: IR-Spektren der wässrigen Lösungen von 10^{-2} m Mal bei $I_m = 0,5$ in Abhängigkeit des pH (links) und Summenformeln des Malats und dessen Anionen (rechts). Die spektrale Region, in der Schwingungen des Lösungsmittels erwartet werden, ist in grau markiert. pK_a Werte aus De Robertis *et al.*²⁷⁹.

Tabelle 5.7: Frequenzen der Bandenmaxima und deren Zuordnung zu den Schwingungsmodi von Mal. (+) zeigt Maximum der Banden der Differenzspektren. Frequenzen in cm^{-1} .

Äpfelsäure (H_2Mal)	Malat Monoanion (HMal^-)	Malat Dianion (Mal^{2-})	Nd(III)-Mal Komplex	Zuordnung
1727				$\nu(\text{C}_1\text{OOH})$
	1718			$\nu(\text{C}_4\text{OOH})$
	1580	1568	1593(+)	$\nu_{as}(\text{C}_1\text{OO})$
		1568	1565(+)	$\nu_{as}(\text{C}_4\text{OO})$
	1402	1395	1427(+)	$\nu_3(\text{C}_1\text{OO})$
		1395		$\nu_3(\text{C}_4\text{OO})$
	1104	1096	1087(+)	$\nu(\text{C}_2\text{OH})$

Die IR-Spektren zeigen charakteristische Veränderungen in Abhängigkeit des pH -Wertes. Bei niedrigen pH -Werten dominieren zwei Banden bei 1727 und 1100 cm^{-1} , welche die $\nu(\text{COOH})$ - bzw. die $\nu(\text{C-OH})$ -Schwingungen der Carboxyl- bzw. der sekundären Hydroxylgruppe repräsentieren. Zusätzlich wird eine schwache breite Bande im Bereich von 1300–1200 cm^{-1} beobachtet, die eine kombinierte $\nu(\text{C-OH}) + \delta(\text{OH})$ -Schwingung der Carboxylgruppen repräsentiert. Mit steigendem pH verliert die $\nu(\text{COOH})$ -Bande aufgrund der Deprotonierung an Intensität und zwei neue Banden, nämlich die anti-symmetrische und symmetrische Streckschwingung $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ und $\nu_s(\text{COO}^-)$, erscheinen bei 1568 bzw. 1395 cm^{-1} . Interessanterweise kann eine leichte Verschiebung der $\nu(\text{C-OH})$ -Schwingung der Hydroxylgruppe zwischen pH 3 und 4 beobachtet werden. Da in diesem Bereich der pK_a -Wert des Monoanions Mal^- entspricht, kann auf eine Wechselwirkung der OH-Gruppe mit der benachbarten Carboxylatgruppe, womöglich eine Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung, geschlossen werden. Die alkoholische OH-Gruppe wird unterhalb von pH 13 nicht deprotoniert.

Die IR-Spektren der Nd(III)-Mal-Lösungen (Abbildung 5.13, links) zeigen im Vergleich zu den Ligandspektren (Abbildung 5.12) definierte Unterschiede. Da die Absorptionsspektren der Nd(III)-Mal-Lösungen noch Anteile von unkomplexierten Mal-Molekülen aufweisen können, wurden bei konstantem pH aus den Spektren der Lösungen der Nd(III)-Mal-Komplexe und der reinen Malatlösungen Differenzspektren nach dem Lambert-Beer-Gesetz berechnet (Abbildung 5.13, rechts). Diese Spektren zeigen positive und negative Banden, die die Schwingungsmoden des Komplexes bzw. des unkomplexierten Mals repräsentieren, und verdeutlichen somit spektrale Unterschiede des Mal-Liganden durch die Bildung des Nd(III)-Komplexes. Die Zuordnungen der beobachteten Banden zu den funktionellen Gruppen sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

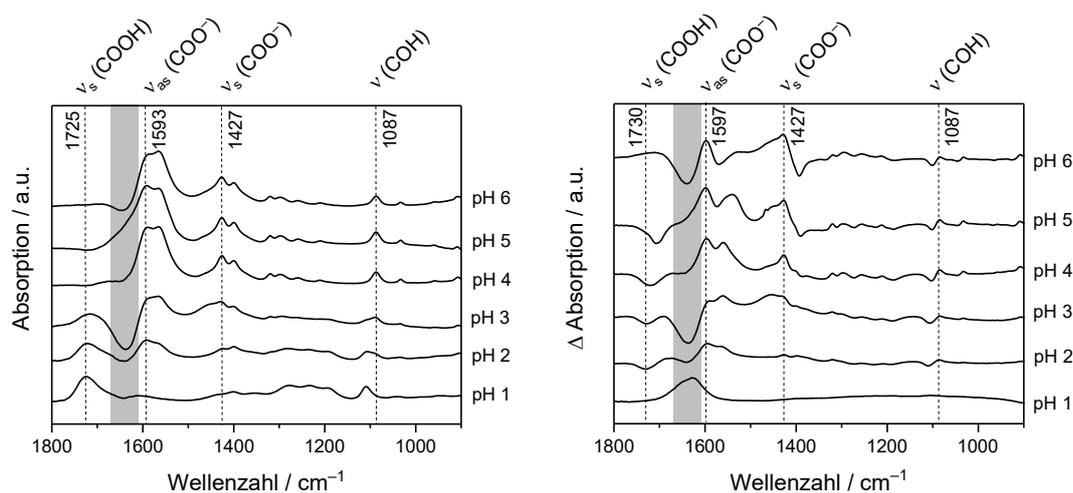


Abbildung 5.13: IR-Absorptions- (links) und Differenzspektren (rechts) von Lösungen mit 10^{-2} m Nd(III) und 10^{-2} m Mal bei $l_m = 0,5$ im Bereich pH 1 – 6. Die Referenzlösungen der Absorptionsspektren sind die wässrigen Hintergrundelektrolytlösungen. Differenzspektren zeigen ausschließlich spektrale Veränderungen der Nd(III)-Komplexierung (für Details siehe Text). Die spektrale Region, in der Schwingungen des Lösungsmittels erwartet werden, ist in grau markiert.

Die $\nu(\text{COOH})$ -Bande bei 1725 cm^{-1} verliert in den Nd(III)-Mal Absorptionsspektren mit zunehmendem pH an Intensität; ist jedoch im Gegensatz zu den Mal-Spektren schon ab $pH \geq 3$ nicht mehr vorhanden, was auf das Vorliegen von Nd(III)-Komplexen bei diesem pH schließen lässt. Im Bereich der Carboxylatmoden treten zusätzliche Banden bei 1593 und 1427 cm^{-1} auf, die aufgrund ihrer Frequenzverschiebungen zum reinen Mal eindeutig auf eine Koordination der Carboxylgruppen mit dem Nd(III)-Kation zurückzuführen sind.

Das Ausmaß der spektralen Aufspaltung der beiden $\nu(\text{COO}^-)$ -Banden lässt potentiell auf die Art der Bindung der Carboxylatgruppe des Liganden zum Metall schließen. Sowohl in den IR-Spektren des reinen Liganden als auch in denen des Komplexes ergibt sich eine Aufspaltung von 195 cm^{-1} . Verglichen mit Literaturwerten weist diese Aufspaltung auf eine vorzugsweise monodentate Bindung zum Metallion hin.^{298,300,301} Eine bidentate Koordination der Carboxylgruppen an ein Metallkation würde hingegen eine erheblich kleinere Aufspaltung verursachen. Damit kann Modell *B* in Abbildung 5.11 ausgeschlossen werden. Die monodentate Koordination im reinen Liganden ist auf die Koordination von Natriumionen als Gegenionen zurückzuführen. Ähnliche Charakteristika in den IR-Spektren wurden für den Eu(III)-Citrat-Komplex bei gleichen pH -Werten beobachtet. Dort wurde mit einem kombinierten Ansatz aus IR-, Fluoreszenzspektroskopie und DFT-Berechnungen ein Komplex mit zwei monodentat bindenden Carboxylgruppen als Hauptspezies um pH 4 identifiziert.²⁸⁶

Die Beteiligung beider Carboxylatgruppen an der Koordination des Nd(III)-Ions kann anhand des Differenzspektrums bei pH 5 (Abbildung 5.13) abgeleitet werden. Bei diesem pH , der nahe an dem zweiten pK_a -Wert von 4,5 liegt, ist das Dianion Mal^{2-} die dominante Spezies ($\sim 80\%$) während die einfach protonierte Spezies HMal^- eine untergeordnete Rolle spielt, aber dennoch vorhanden ist. Die negative Bande bei 1707 cm^{-1} im Differenzspektrum weist deutlich auf eine Deprotonierung einer COOH-Gruppe bei der Komplexbildung mit Nd(III) hin. Somit kann von einer Beteiligung beider Carboxylgruppen im Nd(III)-Mal-Komplex ausgegangen werden, da die Koordination der ersten Carboxylatgruppe schon bei niedrigeren pH stattfindet. Somit kann das Modell *A* (Abbildung 5.11) ausgeschlossen werden.

Betrachtet man die Schwingungsmoden der sekundären Hydroxylgruppe um 1090 cm^{-1} und dessen Verschiebung verglichen mit der des unkomplexierten Mals muss von einer Beteiligung dieser funktionellen Gruppe an der Komplexbildung ausgegangen werden. Jedoch kann eine Deprotonierung der OH-Gruppe bis $pH\ 6$ ausgeschlossen werden, da dies zur Auslöschung der $\nu(\text{C}-\text{OH})$ -Bande führen würde, wie dies für das Citrat bei hohen pH -Werten beobachtet wurde (in Heller *et al.* ²⁸⁶ beschrieben). Damit sind neben Modell A auch die Modelle C, D und G (Abbildung 5.11) als Koordinationsmodus für die Nd(III)-Mal-Komplexierung unwahrscheinlich.

Abschließend kann aus den IR-Spektren auf eine monodentate Bindung des Nd(III)-Kations über die Carboxylgruppe(n) der Mal-Liganden unter Beteiligung der α -Hydroxylgruppe geschlossen werden. Dabei liegt die Hydroxylgruppe während der Komplexbildung im gesamten pH -Bereich im protonierten Zustand vor. Darüber hinaus ist eine Komplexbildung von Nd(III) in einem Chelatring, der durch beide Carboxylgruppen von Mal verursacht wird, sehr wahrscheinlich. Daher wird das Strukturmodell in Abbildung 5.14 als wahrscheinlichste Konfiguration des Nd(III)-Mal-Komplexes angenommen.

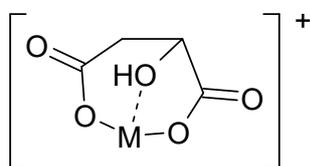


Abbildung 5.14: Strukturmodell des 1:1 Metall(III)-Mal-Komplexes, $M = \text{Ln(III)/An(III)}$

5.1.5 EXAFS-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische AIMD-Berechnungen zur Am(III)-Mal-Komplexierung ($pH < 6$)

Eine Reihe von EXAFS-Spektren des Am(III)-Mal-Systems wurde im pH -Bereich von 1 bis 6 aufgenommen. Die Spektren und die zugehörigen Fourier Transformationen (FT) zeigen alle eine ähnliche Form (Abbildung 5.15). Spektrale Informationen der verschiedenen Spezies in diesem System können nur durch ein komplexes numerisches Verfahren, der *iterative transformation factor analysis* (ITFA) erhalten werden (Kapitel 4.4).

Für die Bestimmung der Anzahl der spektralen Komponenten wurden die EXAFS-Spektren der Am(III)-Mal pH -Serie in Eigenvektoren zerlegt (Abbildung 5.16). Nur die ersten zwei Eigenvektoren enthalten spektrale Charakteristiken. Alle weiteren Eigenvektoren zeigen experimentelles Rauschen. Das bedeutet, dass zwei Komponenten für die Reproduktion der experimentellen Spektren ausreichend sind (Abbildung 5.15). Diese können den koordinierenden Wassermolekülen und den Mal-Liganden zugeschrieben werden. Der erste Eigenvektor repräsentiert das Mittel aller gemessenen EXAFS-Spektren. Der zweite Eigenvektor stellt die spektralen Veränderungen dar, die durch die Koordination durch Mal verursacht werden. Die FT des zweiten Eigenvektors zeigt Peaks bei $1,9\ \text{\AA}$; $2,8\ \text{\AA}$ und $3,8\ \text{\AA}$ (ohne Korrektur der Phasenverschiebung), Abbildung 5.16. Diese Peaks repräsentieren interatomare Abstände (R) von $2,4\ \text{\AA}$, $3,3\ \text{\AA}$ bzw. $4,3\ \text{\AA}$ bei Einbeziehung von einer Phasenverschiebung von $\sim 0,5\ \text{\AA}$, die für Atome wie O und C erwartet wird. Aus diesen Abständen kann eine hauptsächlich monodentate Anbindung der Carboxylgruppen von Mal an das Metall abgeleitet werden. Ähnliche Abstände wurden im Am(III)-Formiat-System mit $R_O = 2,41\ \text{\AA}$; $R_C = 3,40\ \text{\AA}$; $R_{Od} = 4,20\ \text{\AA}$ (O_d – distales O-Atom) ¹³² und im Am(III)-Lactat-System ²¹⁹ ermittelt, in denen die Carboxylgruppen der Liganden die Metalle monodentat koordinieren.

Eine bidentate Anbindung der Carboxylgruppe kann ausgeschlossen werden, da dies in einem längeren Abstand R_O bzw. einem kürzeren Abstand R_C resultieren würde (z. B. $R_O = 2,52 \text{ \AA}$ und $R_C = 2,87 \text{ \AA}$ im Am(III)-Acetat-System¹³¹). Zur Beteiligung der OH-Gruppe des Mal an der Metallkoordination kann an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden.

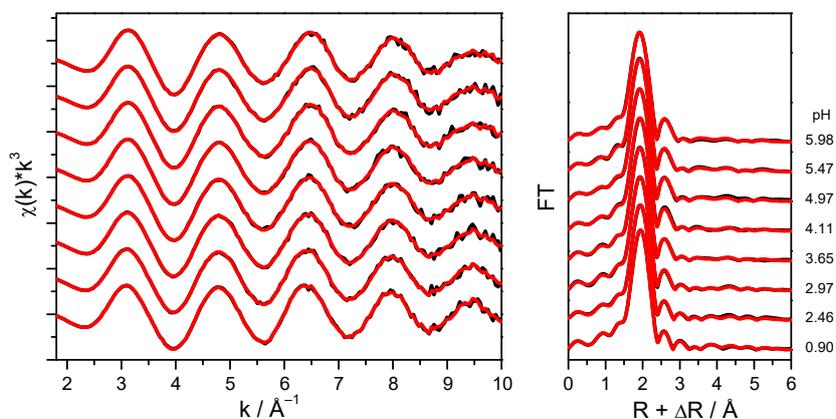


Abbildung 5.15: Experimentelle (schwarz) Am L_{III} -edge EXAFS-Spektren (links) und die mittels ITFA reproduzierten Spektren (rot) bei Annahme von zwei Komponenten. Entsprechende Fourier Transformationen (FT) (rechts).

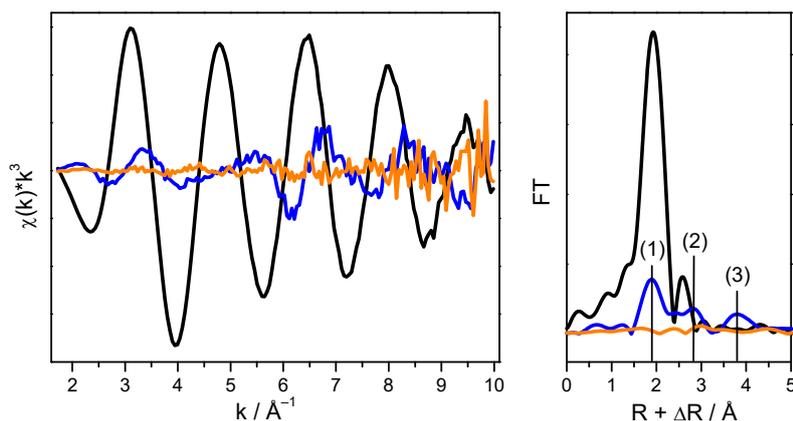


Abbildung 5.16: Am L_{III} -edge EXAFS-Spektren (links) der ersten drei Eigenvektoren und der zugehörigen Fourier Transformationen (FT) (rechts). Schwarz - Erster Eigenvektor, blau - zweiter Eigenvektor, lila - dritter Eigenvektor. Die Zahlen in der FT zeigen strukturelle Merkmale auf. Für eine bessere Darstellung ist die Amplitude des ersten Eigenvektors um den Faktor 3 reduziert worden.

Die zwei ermittelten Komponenten verändern ihre Koordinationszahlen (CN, engl. *coordination number*) in Abhängigkeit des pH -Wertes aufgrund von Austauschreaktionen. Sog. VARIMAX-Faktorladungen, die eine Art Speziesverteilung darstellen und aus dem zweiten Schritt der ITFA-Analyse resultieren, zeigen, dass bei pH 1 und 6 die Wassermoleküle bzw. die Mal Liganden jeweils ihren maximalen Anteil besitzen (Abbildung 8.10). Genauere Aussagen zur Struktur des Am(III)-Mal-Komplexes können durch die Anpassung der aus der ITFA reproduzierten EXAFS-Spektren an berechnete Streupfade, die aus einer bekannten Struktur stammen, erzielt werden (Shell Fit). Für die FEFF-Berechnungen wurde die gemittelte Struktur des Am(III)-Mal(H_2O)₆(H_2O)_n-Komplexes aus den *ab-initio Molecular Dynamics* (AIMD) Simulationen

genutzt (Tabelle 8.3). Die Shell Fits der beiden reproduzierten Spektren bei pH 1 und 6 und die bestimmten Strukturparameter sind in Abbildung 5.17 bzw. Tabelle 5.8 aufgeführt.

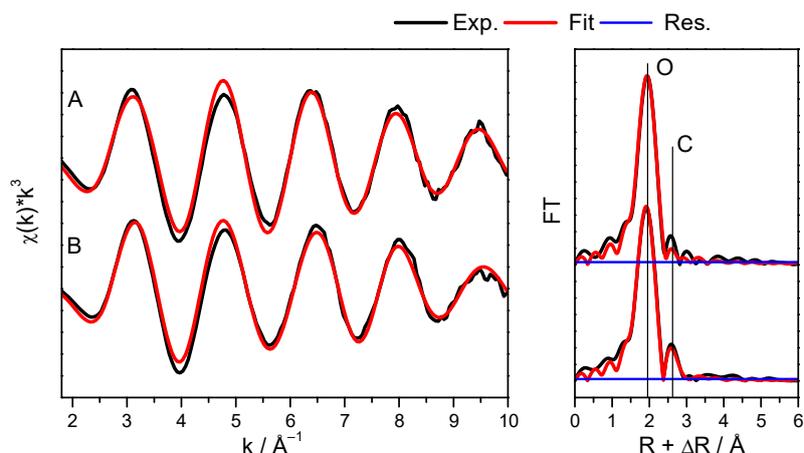


Abbildung 5.17: ITFA reproduzierte EXAFS-Spektren (links, schwarz) der Proben bei pH 1 (A) und pH 6 (B) und zugehörige FT (rechts) mit Shell Fit (rot). Das Level des Hintergrundrauschens (blau) wurde aus dem R-Bereich zwischen $15 \text{\AA} - 25 \text{\AA}$ abgeschätzt.

Tabelle 5.8: Strukturelle Parameter der reproduzierten EXAFS-Spektren des Am(III)-Aquo-Ions und der Am(III)-Mal-Spezies bei pH 1 bzw. 6 und der aus ITFA isolierten experimentellen spektralen Komponenten 1 und 2 unter Annahme der tridentaten AIMD-Struktur.

Probe/Komponente	Pfad	CN	$R / \text{\AA}$	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$
Am(III)-hydrat (pH 1)	Am-O	8,5(2)	2,481(1)	0,0092(3)	11,68(6)
Am(III)-Mal (pH 6)	Am-O	7,7(2)	2,461(2)	0,0096(4)	11,2(1)
	Am-C	4,1(7)	3,33(1)	0,012(3)	11,2 [†]
Komponente 1*	Am-O	1,1(2)	2,483(1)	0,0102(3)	11,70(6)
Komponente 2 [§]	Am-O	2,93(8)	2,453(2)	0,0098(4)	10,4(1)
	Am-C	2,0(3)	3,35(1)	0,013(3)	10,4 [†]

* – ein koordiniertes Wassermolekül; [§] – ein koordinierter Ligand; [†] – verknüpft zur jeweiligen O-Schale, CN – Koordinationszahl, R – interatomarer Abstand, σ^2 – Debye-Waller Faktor, ΔE_0 – Energieverschiebung. Die Standardabweichung der gefitteten Parameter ist in Klammern angegeben. Amplitudenreduktionsfaktor $S_0^2 = 1,0$.

Die Strukturparameter des reproduzierten Spektrums bei pH 1 stimmen sehr gut mit denen überein, die zuvor für das Am(III)-Aquo-Ion beobachtet wurden.^{131,132,219} Bei pH 6 kann eine leichte Abnahme der CN ($\Delta CN_0 = 0,8$) und des gemittelten Abstandes ($\Delta R_0 = 0,02 \text{\AA}$) der Am(III)-O-Schale verzeichnet werden (Tabelle 5.8). Dies wird durch die Koordination des Liganden verursacht. Die Ergebnisse des Shell Fits

unterstützen die Vermutung, dass die Carboxylgruppe(n) monodentat und nicht bidentat an das Metallion koordinieren. Damit kann Model *B* in Abbildung 5.11 ausgeschlossen werden. Weiterhin wird Model *A* als mögliches Strukturmodell nicht in Betracht bezogen, da diese Konfiguration in einer kleineren CN_C resultieren würde als die ermittelte CN_C von 4 unter Einbeziehung einer maximalen Komplexstöchiometrie von 1:2 (Am(III)/Mal) (aus ITC-, TRIFS- und UV-Vis-Messungen). Die ermittelte CN_C weist auf die Bildung eines Chelatringes im Komplex hin (Model *C - G* in Abbildung 5.11).

Die Klärung einer möglichen Beteiligung der OH-Gruppe des Liganden an der Am(III)-Koordination wurde mithilfe von AIMD-Berechnungen ermöglicht. Dabei wurden Spektren der ITFA isolierten Komponenten mit theoretischen EXAFS-Spektren aus AIMD-Berechnungen verglichen. AIMD-Berechnungen wurden für das Nd(III)-Aquo-Ion, für den tridentaten 1:1 und 1:2 Nd(III)-Mal-Komplex durchgeführt (Tabelle 8.3). Für die weitere Analyse wurde Nd(III) durch Am(III) ersetzt. Da AIMD berechnete Strukturen keine bzw. fehlerbehaftete Informationen zur strukturellen Unordnung enthalten (Debye-Waller-Faktor, Amplitudenfunktion), diese jedoch für die Berechnung theoretischer EXAFS-Spektren benötigt werden, können die theoretischen Spektren nicht direkt mit den experimentellen verglichen werden. Daher wurde eine einfache Näherung angewendet, bei der die EXAFS-Amplitudenfunktion der experimentellen Spektren auf die theoretischen Spektren übertragen werden kann. Eine genaue Beschreibung der Berechnungen und die Vorgehensweise zum Erhalt theoretischer EXAFS-Spektren aus AIMD-Berechnungen ist in Taube *et al.* ²³⁰ gegeben.

Für die Isolierung der spektralen Komponenten mithilfe ITFA muss die Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle (N_W) und Mal (N_{Mal}) in zwei Spektren festgelegt werden, um die Eindeutigkeit der Rotation für den *iterative target test* (ITT) zu gewährleisten. Für Komponente 1 (pH 1) wurde $N_W = 9$ und $N_{Mal} = 0$ angenommen während für Komponente 2 (pH 6) zwei tridentat gebundene Mal-Moleküle ($N_{Mal} = 2$) sechs Wassermoleküle ersetzen. Da CN_O während der Komplexbildung auf 8 erniedrigt wird (Tabelle 5.8), ist $N_W = 2$ bei pH 6. Die aus ITFA extrahierten Komponenten stellen hier ebenfalls ein gebundenes Wassermolekül (Komponente 1) und einen gebundenen Mal-Liganden (Komponente 2) dar. Die ITFA isolierten Spektren, die zugehörigen Shell Fits und die ermittelten Strukturparameter der Komponente 1 und 2 sind in Abbildung 8.11 bzw. Tabelle 5.8 gezeigt. Für Komponente 1 sind alle EXAFS Strukturparameter außer CN_O in Übereinstimmung mit denen, die zuvor für das Am(III)-Aquo-Ion beobachtet wurden. Die gemessene CN_O von 1 untermauert die Annahme aus der ITFA, dass Komponente 1 einem koordinierten Wassermolekül entspricht. Für Komponente 2 ist R_O etwas kürzer als im Am(III)-Aquo-Ion (pH 1) und im Am(III)-Mal-Komplex (pH 6), was den Austausch von Wassermolekülen durch Mal-Liganden widerspiegelt. Der durchschnittliche $R_C = 3,39$ Å (Mittelwert aus C_1 , C_2 und C_3 in Abbildung 5.18 rechts) der nächstgelegenen C-Atome aus der AIMD-Struktur stimmen mit dem gemessenen R_C von $3,34(1)$ Å (Tabelle 5.8) gut überein. Somit zeigt der tridentate Koordinationsmodus (Modell *F* und *G* in Abbildung 5.11) eine Gesamtkonsistenz mit den gemessenen Strukturparametern.

Vergleicht man die theoretischen EXAFS-Spektren und die zugehörigen FT (mittels AIMD-Struktur berechnet) mit den ITFA isolierten Spektren, wird eine sehr gute Übereinstimmung sichtbar (Abbildung 5.18).

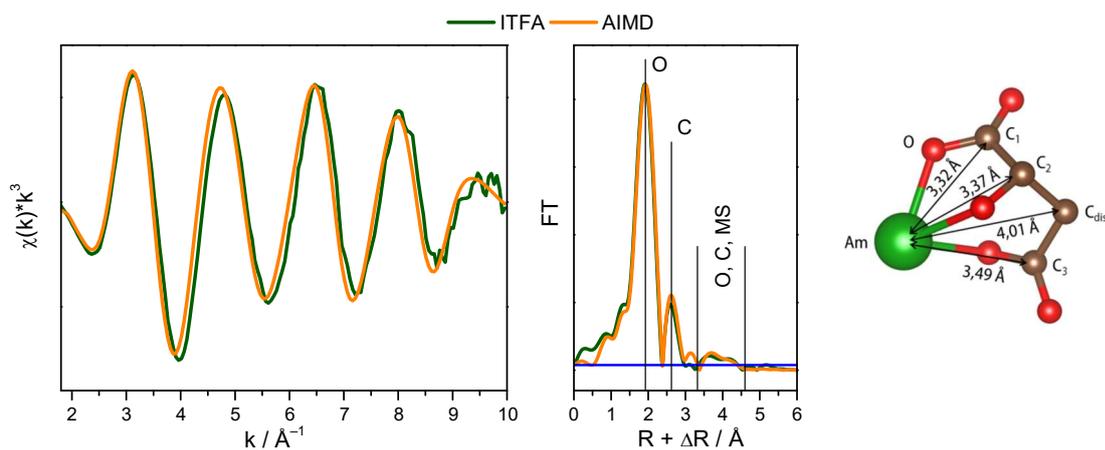


Abbildung 5.18: ITFA isoliertes EXAFS-Spektrum (links, grün) der Komponente 2 (ein koordinierter Mal Ligand) unter Annahme der AIMD-Struktur des tridentaten Am(III)-Mal-Komplexes. Theoretisches EXAFS-Spektrum berechnet mithilfe der AIMD-Struktur (links, orange). Zugehörige Fourier Transformationen (FT) (Mitte). Das Level des Hintergrundrauschens (blau) wurde aus dem R-Bereich zwischen 15 Å – 25 Å abgeschätzt. AIMD-Struktur des 1:1 Am(III)-Mal-Komplexes (rechts). Die angegebenen Werte entsprechen den Am(III)-Bindungsabständen. Nd(III) wurde durch Am(III) ersetzt, H-Atome wurden vernachlässigt.

Der breite Peak der FT der 2. Komponente (aus der ITFA-Analyse) in dem Bereich zwischen 3,24 Å und 4,48 Å ($R + \Delta R$) kann nicht im Shell Fit (Abbildung 8.11) angepasst werden aufgrund von Überlagerungen der einzelnen Rückstreusignale von O- und C-Atomen in längeren Abständen und von gekoppelten multiplen Rückstreusignalen (MS). Die Kombination dieser Signale in diesem Bereich repräsentiert jedoch einen sog. Fingerabdruck (engl. *fingerprint*) der räumlichen Atomstruktur. Kleine Veränderungen der molekularen Struktur würden eine andere Peakform der FT in diesem Bereich bewirken. Aufgrund der guten Übereinstimmung des theoretischen EXAFS-Spektrums (AIMD) und des mittels ITFA isolierten Spektrums in diesem Bereich (Abbildung 5.18) und in Anbetracht der Ergebnisse aus IR-Messungen, dass die OH-Gruppe bis zu einem pH -Wert von 6 protoniert vorliegt, wird eine tridentate Koordination von Mal unter Beteiligung der α -OH-Gruppe als bestmögliche Koordination angenommen (Model *F* in Abbildung 5.11 bzw. Abbildung 5.14). Diese Vermutung wird durch die gute Übereinstimmung der aus den AIMD-Simulationen gewonnenen Schwingungsspektren der tridentaten Struktur und der experimentellen IR-Spektren bestätigt (Abbildung 8.12).

Die spektroskopisch bestimmten CN aus ITC- bzw. UV-Vis-Messungen können direkt mit der Koordinationszahl der Wassermoleküle (CN_W) und der Mal-Liganden (CN_{MAL}) aus der ITFA verglichen werden, denn neben den spektralen Komponenten kann aus ITFA auch die pH -abhängige durchschnittliche CN der einzelnen Komponenten erhalten werden (Abbildung 5.19). Die 95 % Konfidenzintervalle wurden unter Verwendung der von Roscoe *et al.* ^{302,303} beschriebenen Methoden zur Berechnung von Fehlern geschätzt. Für die Berechnung der thermodynamisch basierten CN_W und CN_{MAL} aus ITC-Messungen wurde angenommen, dass jeder Mal-Ligand drei Wassermoleküle (gemäß der AIMD-Struktur in Abbildung 5.18) ersetzt und, dass die Gesamtkoordinationszahl von 9 auf 8 im 1:1 und 1:2-Komplex sinkt. Somit ergeben sich CN_W : CN_{MAL} -Verhältnisse von 9:0, 5:1 und 2:2 für das Am(III)-Aquo-Ion, den 1:1 und den 1:2 Am(III)-Mal-Komplex.

Die CN_{MAL} basierend auf den zwei Ansätzen, nämlich den thermodynamischen Daten und den EXAFS-Daten, sind in guter Übereinstimmung (Abbildung 5.19) und spiegeln die Gesamtkonsistenz zwischen den beiden Methoden wider. Bei CN_W treten bei pH 2 - 3 größere Abweichungen auf, die durch die Annahme über die Gesamtzahl der koordinierten Wassermoleküle für die 1:1 und 1:2 Am(III)-Mal-Komplexe verursacht sein können.

Die Anzahl der berechneten Wassermoleküle aus TRLFS-Messungen (Linien in Abbildung 5.19) zeigt für den 1:2-Komplex, verglichen mit der aus der ITFA, eine Abweichung von $\pm \sim 1$. Diese Abweichung liegt im Anbetracht der Fehler der jeweiligen Berechnungen und der unterschiedlichen methodischen Bedingungen an der Fehlergrenze. Die in TRLFS-Messungen beobachtete $CN_W \sim 3$ (im Gegensatz zu $CN_W \sim 2$ aus der ITFA) für den 1:2-Komplex könnte durch die Verdrängung von zwei anstatt drei Wassermolekülen aus der Hydrathülle um das Metallion durch den zweiten Mal-Ligand erklärt werden (mit Gesamt-CN von acht). Die kleinere Entropie des zweiten Nd(III)-Mal-Komplexierungsschrittes (Kapitel 5.1.1, Tabelle 5.3) bestärkt diese Annahme, da diese auf eine geringere Anzahl freiwerdender Wassermoleküle, verglichen mit der ersten Komplexierungsstufe, hindeutet.

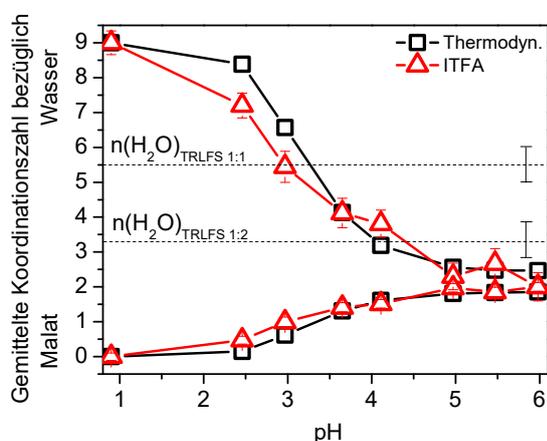


Abbildung 5.19: pH -abhängige Koordinationszahl der Wassermoleküle (CN_W) und der Mal-Liganden (CN_{MAL}) aus thermodynamischen Berechnungen (ITC) bzw. aus ITFA der EXAFS Spektren. Fehlerbalken sind die Konfidenzintervalle bei 95 %. Gestrichelte Linien repräsentieren die Anzahl der Wassermoleküle für den 1:1- und den 1:2 Eu(III)-Mal-Komplex aus den TRLFS-Messungen.

5.1.6 Strukturelle Untersuchungen der Am(III)-Mal- ($pH > 6$) und der Am(III)-Succinat-Komplexierung

Am(III)-Malat-Komplexe

Wie im Kapitel 3.1 beschrieben, zeigen dreiwertige Ln(III)/An(III) bei pH -Werten ≥ 6 eine starke Neigung zur Hydrolyse. Ungeladene oder ternäre Hydrolysespezies haben meist eine geringe Löslichkeit, wobei zusätzlich ein starkes Sorptionsverhalten von Hydrolysekomplexen an Gefäßwänden oder anderen festen Phasen auftritt. Herkömmliche UV-Vis-Messungen sind für die Bestimmung thermodynamischer Daten bei hohen pH -Werten u. a. durch die notwendigen hohen Metallkonzentrationen daher kaum durchführbar.^{304,305} TRLFS-Messungen können zwar im Spurenbereich durchgeführt werden, wobei jedoch

Quenchprozesse der Hydrolysespezies die Bestimmung thermodynamischer Konstanten erschweren können.

Daher wurde der Fokus in diesem Kapitel auf die strukturelle Bestimmung eventueller Am(III)-Mal-Hydroxid-Mischkomplexe bei hohen pH -Werten gelegt. Dazu wurde eine Reihe von EXAFS-Spektren des Am(III)-Mal-Systems bei hohen pH -Werten von 7 bis 12 zusätzlich zu den EXAFS-Spektren im sauren pH -Bereich aufgenommen (experimentelle Details in Kapitel 4.4).

Die VARIMAX-Faktorladungen aus der ITFA-Analyse aller EXAFS-Spektren über pH 1 - 12 zeigen, dass bei $pH > 9$ eine dritte Komponente dominant wird (rote Linie in Abbildung 5.20 links). Strukturelle Details zu den ersten zwei Komponenten, welche das Am(III)-Aquo-Ion und den Am(III)-Mal-Komplex repräsentieren (graue Linien in Abbildung 5.20 links), wurden bereits in Kapitel 5.1.5 genauer erläutert. Die FTs zweier Proben bei pH 11, eine Probe in Anwesenheit von Mal und die andere in Abwesenheit von Mal sind in Abbildung 5.20 (rechts) dargestellt. Beide FTs zeigen eine hohe Übereinstimmung: Neben dem O-Peak bei $\sim 2 \text{ \AA}$ ($R + \Delta R$) ist ein Rückstreupeak bei $\sim 4 \text{ \AA}$ ($R + \Delta R$) zu erkennen, der auf einen schweren Rückstreuer, Am(III), zurückzuführen ist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die dritte Komponente eine polynukleare Am(III)-Hydrolyse-Spezies darstellt und die Komplexbildung mit Mal unter diesen Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die strukturellen Parameter der Am(III)-Spezies bei pH 11 (ohne Mal), die mithilfe eines Shell Fits (Abbildung 8.13) bestimmt wurden, sind in Tabelle 5.9 aufgeführt.

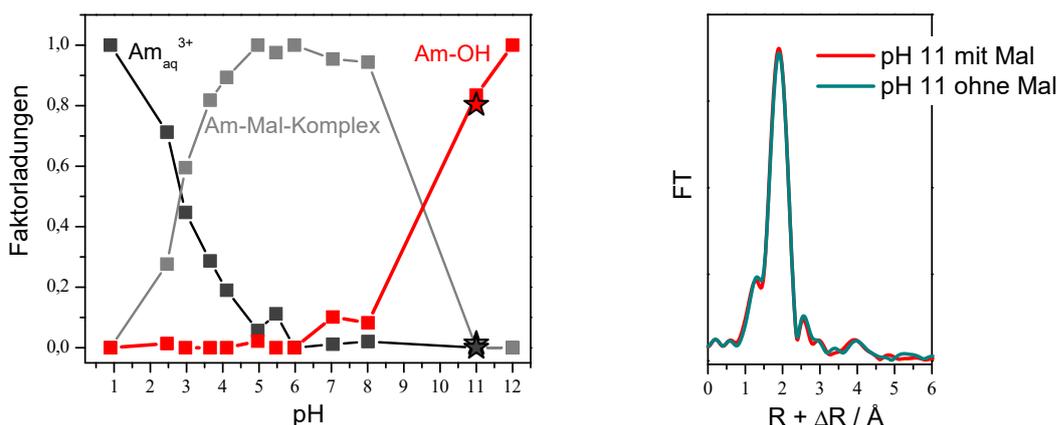


Abbildung 5.20: VARIMAX-Faktorladungen der wässrigen Am(III)-Mal-Lösungen pH 1 - 12 unter Einbeziehung von drei Komponenten (links). Fourier Transformation (FT) von zwei Proben bei pH 11, $[Am] = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (rechts).

In der Literatur finden sich Angaben über die Bildung polynuklearer Ln(III)/U(VI)/Zn(II)-Mal-Spezies bei hohen pH -Werten.^{205,209,290,306–308} Von dem in dieser Arbeit erhaltenen Präzipitat wurde ein entsprechendes EXAFS-Spektrum aufgenommen. Im Gegensatz zu der FT des Am(III)-Mal-Komplexes bei $pH < 6$ zeigt die FT dieses Feststoffes einen Rückstreupeak bei 4 \AA ($R + \Delta R$) (Abbildung 5.21 links, schwarze Linie). Dieser Peak wird dem schweren Rückstreuer Am(III) zugeordnet und weist auf eine polynukleare Spezies hin. Ein Shell Fit dieses Spektrums wurde mithilfe der literaturbekannten XRD-Struktur eines gemischten Nd(III)-Mal-Fumarat-Feststoffes aus Sushrutha *et al.*²⁰⁹ durchgeführt. Dafür wurde ein Ausschnitt der XRD-Struktur erstellt (Abbildung 5.21 rechts) und die Streupfade mit FEFF errechnet. Das experimentelle Spektrum konnte gut mit einer O-, drei C- und einer Am(III)-Schale(n) angepasst werden (Abbildung 5.21 links). Die resultierenden Abstände und CN (Tabelle 5.9) stimmen gut

mit den experimentellen Daten der XRD-Struktur überein. Der mittlere Am(III)-C-Abstand von 3,42 Å stellt dabei den Mittelwert aus C_1 , C_2 und C_3 entsprechend der Molekülstruktur in Abbildung 5.21 (rechts) dar. Somit wird eine ähnliche Struktur des in dieser Arbeit erhaltenen Feststoffes mit einer 2:4-Stöchiometrie, eventuell $\text{Na}_2\text{Am}_2\text{Mal}_4$ vermutet.

Tabelle 5.9: Strukturelle Parameter der wässrigen Am(III)-Lösung (ohne Mal) bei $\text{pH } 11$ und des Am(III)-Mal-Feststoffes bei $\text{pH } 10$ aus den entsprechenden Shell Fits

Probe/Pfad	CN	$R / \text{Å}$	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$
Am(III)-Lösung, $\text{pH } 11$				
Am-O	6,3(2)	2,451(2)	0,0099(4)	10,51(7)
Am-Am	1*	3,98(1)	0,008*	10,51 [†]
Am(III)-Mal-Feststoff, $\text{pH } 10$				
Am-O	6,2(2)	2,437(3)	0,0108(6)	8,9(2)
Am-C	2*	2,960(9)	0,004*	8,9 [†]
Am-C	6*	3,42(2)	0,018(2)	8,9 [†]
Am-C _{dis}	2*	4,3(1)	0,02(4)	8,9 [†]
Am-Am	1*	3,99(3)	0,011(3)	8,9 [†]

CN – Koordinationszahl; R – interatomarer Abstand; σ^2 – Debye-Waller Faktor; ΔE_0 – Energieverschiebung; [†] – verknüpft zur jeweiligen O-Schale; * – fixierter Parameter im Fit; C_{dis} – distales C-Atom. Die Standardabweichung der gefitteten Parameter ist in Klammern angegeben. Amplitudenreduktionsfaktor $S_0^2 = 1,0$.

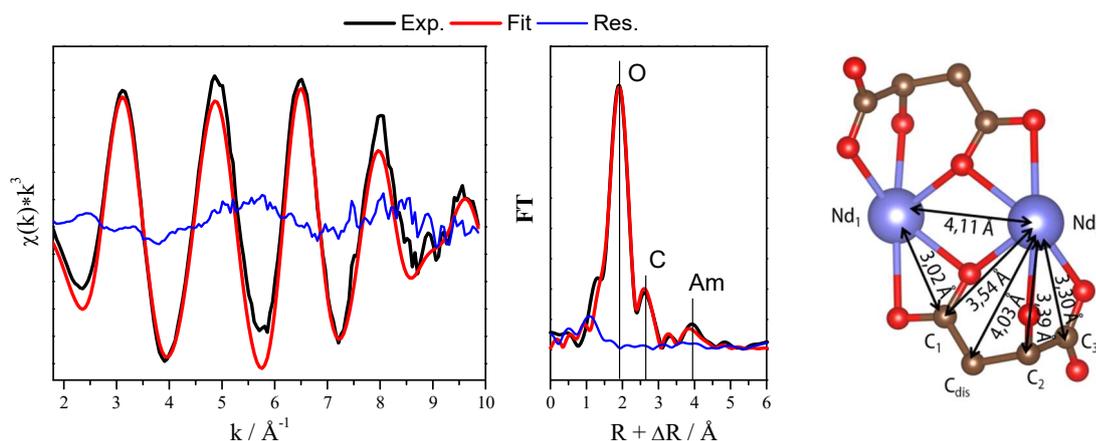


Abbildung 5.21: Experimentelles EXAFS-Spektrum des Am(III)-Mal-Feststoffes bei $\text{pH } 10$ (links, schwarz) mit Shell Fit (rot) und Residuum (blau). Zugehörige Fourier Transformationen (FT) (Mitte). Ausschnitt aus der XRD-Struktur des Nd(III)-Mal-Fumarat-Komplexes aus Sushrutha *et al.* ²⁰⁹. Die angegebenen Werte entsprechen den radialen Atomabständen (rechts).

Am(III)-Succinat-Komplexe

Die EXAFS-Spektren und die FTs zweier Proben einer Am(III)-Succinat (Suc)-Lösung (pH 4 und 5) ermöglichen einen strukturellen Vergleich zwischen Am(III)-Suc- und Am(III)-Mal-Komplexen. Die experimentellen EXAFS-Spektren und die entsprechenden FTs der Proben konnten mit den generierten Streupfaden der XRD-Struktur des Am(III)-Mal-Feststoffes²⁰⁹ (siehe oben) gut angepasst werden. Die jeweiligen Shell Fits und die ermittelten strukturellen Parameter sind aus Abbildung 5.22 bzw. Tabelle 5.10 ersichtlich.

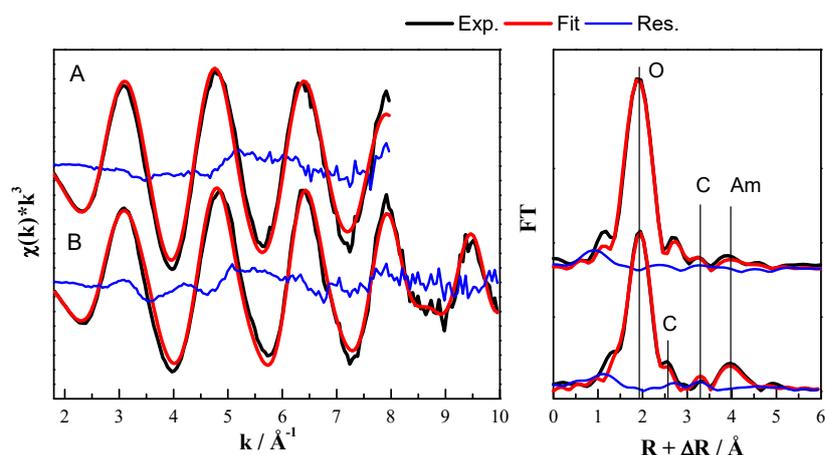


Abbildung 5.22: Experimentelle EXAFS-Spektren der Am(III)-Suc-Proben bei pH 4 (A) und pH 5 (B) (links, schwarz) mit Shell Fit (rot) und Residuum (blau). Zugehörige Fourier Transformationen (FT) (rechts).

Der interatomare Abstand R_C der Am(III)-Suc-Probe bei pH 4 mit $3,46 \text{ \AA}$ lässt auf eine dominante monodentate Koordination der Carboxylgruppen von Suc schließen. Eine solche Koordination beider Suc-Carboxylatgruppen an das Metallion unter Bildung eines 7-gliedrigen Chelatringes wurde bereits in Fröhlich *et al.*²⁸⁴ postuliert. In Abbildung 5.23 (links) ist die Molekülstruktur des mittels DFT berechneten Cm(III)-Suc-Komplexes²⁸⁴ dargestellt. Eine ähnliche Chelatstruktur wird auch für den Am(III)-Mal-Komplex (Abbildung 5.18) beobachtet, wobei der 7-Ring durch die OH-Gruppe von Mal zusätzlich stabilisiert wird.

Die EXAFS-Spektren des Am(III)-Suc-Systems können zusätzlich zu den Am(III)-O- und Am(III)-C-Abständen auch mit einem Am(III)-Am(III)-Abstand angepasst werden, was auf die Bildung von poly-nuklearen Spezies hinweist, die für das Am(III)-Mal-System bei diesem pH nicht gefunden wurden.

Die Am(III)-Suc-Probe bei pH 5 zeigt optisch nach einigen Tagen bereits einen Feststoff im Proben-träger. Die resultierenden strukturellen Parameter der Anpassung des EXAFS-Spektrums und der FT (Abbildung 5.22) stimmen sehr gut mit den Bindungsverhältnissen im literaturbekannten Nd(III)-Suc-Feststoff (Abbildung 5.23 rechts)³⁰⁹ überein. Diese Spezies zeigt sowohl eine bidentate Koordination einer Carboxylgruppe zum Nd(III)-Ion als auch eine monodentate Anbindung zweier Nd(III)-Ionen über jeweils ein O-Atom der zweiten Carboxylgruppe.

Tabelle 5.10: Strukturelle Parameter der Am(III)-Succinat-Proben bei pH 4 und 5 aus den jeweiligen Shell Fits

Probe/Pfad	CN	R / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$
<i>Am-Suc, pH 4</i>				
Am-O	8,1(3)	2,475(2)	0,001*	10,5(1)
Am-C	1,9(5)	3,46(3)	0,001*	10,5 [†]
Am-Am	1*	4,13(3)	0,001*	10,5 [†]
<i>Am-Suc, pH 5</i>				
Am-O	8,2(3)	2,465(2)	0,0112(5)	9,9(2)
Am-C	2*	2,920(8)	0,003(1)	9,9 [†]
Am-C	2*	3,50(3)	0,011(5)	9,9 [†]
Am-Am	1,8(4)	4,087(6)	0,006 (2)	9,9 [†]

CN – Koordinationszahl; R – interatomarer Abstand; σ^2 – Debye-Waller Faktor; ΔE_0 – Energieverschiebung; [†] – verknüpft zur jeweiligen O-Schale; * – fixierter Parameter im Fit. Die Standardabweichung der gefitteten Parameter ist in Klammern angegeben. Amplitudenreduktionsfaktor $S_0^2 = 1,0$.

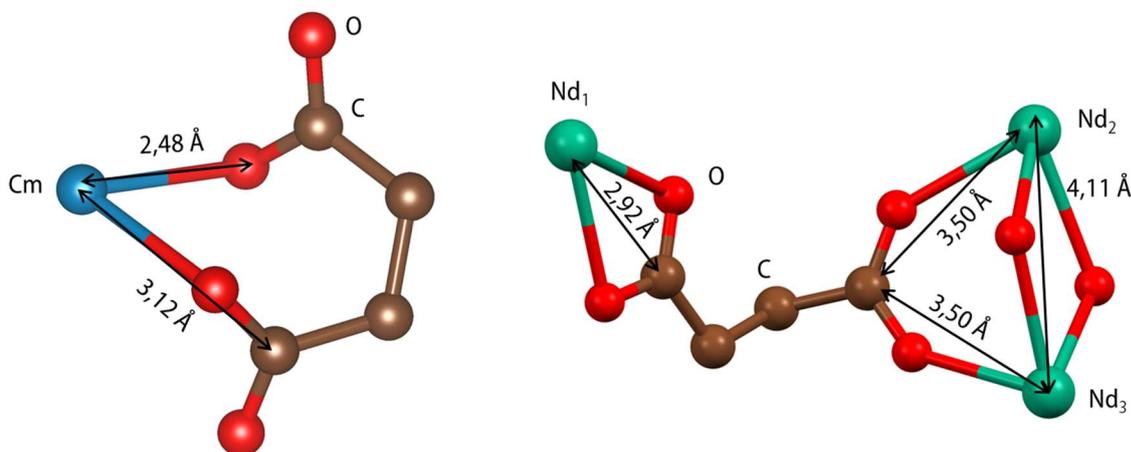


Abbildung 5.23: DFT gerechnete Struktur des 1:1 Cm(III)-Suc-Komplexes aus Fröhlich *et al.* ²⁸⁴. Bindungslängen sind gemittelte Abstände über jeweilige Atome (links). Struktur des Nd(III)-Suc-Feststoffes aus Vries *et al.* ³⁰⁹ (rechts).

In den Präzipitaten der Am(III)-Verbindungen zeigen die Liganden Mal und Suc deutliche Unterschiede in der Koordination der Metallionen. Während Mal überwiegend in einer Chelatstruktur unter Ausbildung eines 7-Rings das Am(III)-Ion koordiniert, zeigt Suc eine offenkettige Struktur. Der Unterschied

wird in erster Linie der stabilisierenden Wirkung der OH-Gruppe von Mal zugeschrieben. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass OH-Gruppen in Molekülen erheblichen Einfluss auf die Struktur und Stabilität von Komplexen ausüben, besonders im alkalischen pH -Bereich. Dies spiegelt sich auch in den thermodynamischen Konstanten wider (siehe Kapitel 5.1.1).

5.2 Einfluss von Mal auf die Ln(III)/An(III)-Rückhaltung an CSH-Phasen

5.2.1 PXRD- und TGA-Untersuchungen

Der Fokus des zweiten Teils der Arbeit liegt in der Ermittlung der An(III)/Ln(III)-Ligand-Speziation und der Strukturaufklärung dieser Spezies in den CSH-Phasen. Bedingt durch den amorphen Charakter der Phasen und der damit erschwerten Identifizierung von An(III)/Ln(III)-Spezies gibt es in der Literatur hierzu bisher nur wenige fundierte Arbeiten.

Die Charakterisierung der synthetisierten, amorphen CSH-Phasen erfolgte mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA), Differentialthermoanalyse (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) und Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD, engl. *powder X-ray diffraction*).

Die PXRD-Beugungsmuster der reinen CSH-Phasen zeigen aufgrund der amorphen CSH-Struktur breite Peaks, deren Maxima bei $(7,8)$; $16,4$; $29,3$; $32,1$; $49,8$ und $55,2$ $^{\circ}2\theta$ liegen (Abbildung 5.24). Die Peakpositionen stimmen sehr gut mit Literaturwerten von 14 Å-Tobermorit (Plombierit PDF 00-029-0331) überein. Bei hohen C/S-Verhältnissen wird die Bildung von Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, P) anhand charakteristischer Signale im Beugungsmuster sichtbar (Abbildung 5.24). Die PXRD-Beugungsmuster der mit Eu(III)- bzw. Eu(III)-Mal-dotierten CSH-Phasen zeigen kaum Veränderungen im Vergleich zur reinen CSH-Phase. Die Tobermorit-Struktur bleibt im Wesentlichen erhalten.

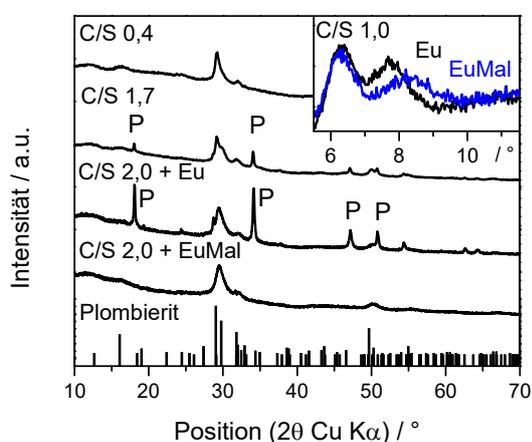


Abbildung 5.24: PXRD-Beugungsmuster von CSH-Phasen mit C/S 0,4 und 1,7 ohne Additive, mit C/S 1,0 (Einfügung) und C/S 2,0 mit $[\text{Eu}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. $[\text{Eu}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Mal}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Plombierit ist als Referenz dargestellt. Peak im Beugungsmuster bei $6,3$ $^{\circ}2\theta$ (Einfügung) ist dem Probenhalter zuzuschreiben.

Der Peak bei ~ 8 $^{\circ}2\theta$ repräsentiert den basalen Zwischenraum der CSH-Phasen (siehe Kapitel 3.2.1). Dieser Peak verschiebt sich in Anwesenheit von Eu(III) und Mal um $\sim 0,5$ $^{\circ}2\theta$ zu höheren Winkeln im Vergleich zu der nur mit Eu(III)-dotierten CSH-Phase (siehe Einfügung in Abbildung 5.24). Somit kann auf

eine Veränderung der CSH-Struktur durch die Anwesenheit von Mal geschlossen werden. Diese Verschiebung kann sowohl auf eine Verringerung des basalen Zwischenraum-Abstands als auch auf eine Veränderung der Kristallinität der Phasen zurückzuführen sein.^{310,261,260,311} Bei hohen C/S 2,0 wird die Ausfällung von Portlandit durch Mal unterdrückt (Abbildung 5.24 C/S 2,0). Dies wird durch eine Komplexierung von Mal mit Ca und einer damit verbundenen Verringerung des C/S-Verhältnisses verursacht (siehe Kapitel 3.2.2).^{46,160,161}

In Abbildung 5.25 sind die ersten Ableitungen des thermogravimetrischen Signals (DTG) und die DSC-Kurven verschiedener CSH-Phasen (höhere Additiv-Konzentration als bei PXRD-Messungen) dargestellt. Aus der Literatur ist bekannt, dass CSH-Phasen innerhalb eines großen Temperaturbereiches (50 – 600 °C) Wasser verlieren, welches aus der Zwischenschicht bzw. aus Dehydroxylierungsprozessen (Verlust von OH-Gruppen) stammt.³¹² Der Verlust von Wasser ist in den DTG-Kurven ersichtlich und geht mit einem endothermen Wärmeeffekt (positives Signal in der DSC-Kurve) einher. Der exotherme Peak bei ~ 850 °C im DSC-Signal kann der Phasenumwandlung von CSH zu Wollastonit (W, CaSiO₃) zugeschrieben werden.^{313,314} Diese Phasenumwandlungstemperatur ist vom C/S-Verhältnis abhängig. Bei hohen C/S-Verhältnissen ist außerdem ein Masseverlust durch die Zersetzung von Portlandit (P) zu Wasser und CaO bei ~ 440°C in der DTG-Kurve erkennbar, der gleichzeitig als endothermer Wärmeeffekt in der DSC-Kurve zu beobachten ist (Abbildung 5.25 links).

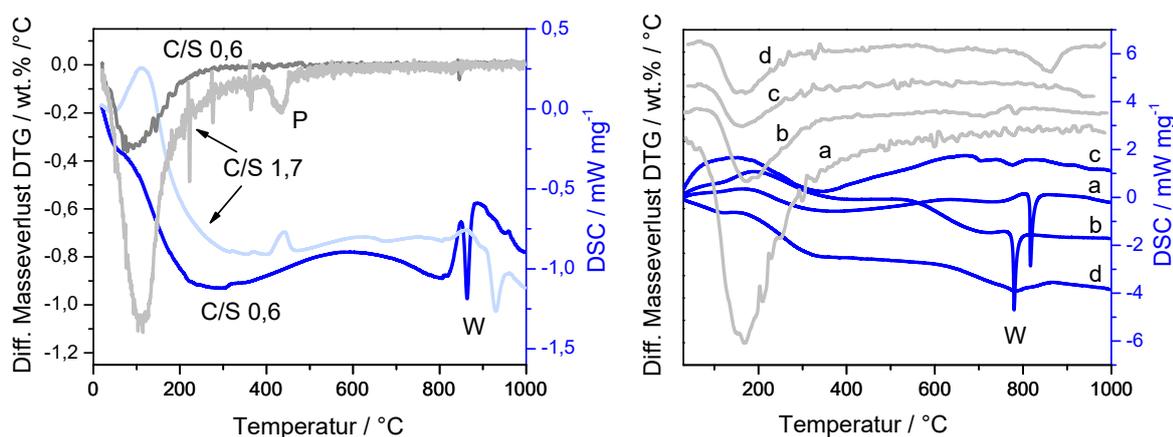


Abbildung 5.25: Erste Ableitung des Masseverlusts (DTG) und DSC-Signal von CSH-Phasen mit C/S 0,6 und C/S 1,7 ohne Additive (links) und von verschiedenen dotierten CSH-Phasen bei C/S 1,0. (a) – rein, (b) – [Mal]= 6,0·10⁻² mol·L⁻¹, (c) – [Eu] = 5,5·10⁻² mol·L⁻¹, (d) – [Eu] = 2,7·10⁻² mol·L⁻¹, [Mal] = 3,0·10⁻² mol·L⁻¹ (rechts).

Die DTG-Signale der dotierten Proben zeigen einen verminderten Masseverlust der CSH-Phasen (Abbildung 5.25 rechts). Da alle Proben bei gleichen Bedingungen getrocknet wurden, ist dies auf die hydrationsverzögernde Wirkung von Mal bzw. auf eine eventuelle vernetzende Wirkung von Eu(III) zurückzuführen. Durch die Zugabe von Mal sinkt die Phasenumwandlungstemperatur von 817 °C auf 780 °C im Vergleich zur reinen CSH-Phase. Die Eu(III)- und die Eu(III)-Mal-dotierten CSH-Phasen (c und d in Abbildung 5.25 bei [Eu] > 2,0·10⁻² mol·L⁻¹) zeigen hingegen keine Phasenumwandlungen mehr. Die PXRD-Beugungsmuster dieser beiden Phasen (Abbildung 8.14) zeigen die oben genannten typischen Peaks von Tobermorit. Somit liegen keine sekundären (Misch-)Phasen vor. Eine mögliche Carbonatverunreinigung der CSH-Phasen würde diese zu Kieselsäure und amorphen CaCO₃ (Calcit) zersetzen.^{315,316} Das Carbonat wäre jedoch im DTG-Signal bei ca. 650 °C sichtbar.³¹² Das deutet darauf hin, dass die Addi-

tive die Phasenumwandlung unterdrücken. Kleine Peaks in den DSC-Kurven bei 700 - 800 °C könnten auf einen geringen Anteil einer amorphen Phase wie z. B. $\text{Eu}(\text{OH})_3$ hinweisen. Da mit einer geringeren $\text{Eu}(\text{III})$ -Konzentration (bei $[\text{Eu}] < 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und in Anwesenheit von Mal) wieder ein Phasenumwandlungspeak im DSC-Signal zu beobachten ist (nicht gezeigt), ist der Einfluss auf die Phasenumwandlung vor allem auf $\text{Eu}(\text{III})$ zurückzuführen.

5.2.2 Batchsorptionsexperimente

In der Literatur ist die Sorption von tri-, tetra-, penta- und hexavalenten Radionukliden an CSH-Phasen bzw. Zementstein (Hardened Cement Paste, HCP) mittels Batchexperimenten bereits umfassend in Abhängigkeit des Fest/Flüssig-, des C/S-Verhältnisses, der Metallzugabe (direkt/indirekt) bzw. -konzentration, des Mediums (Wasser oder ACW) und der Reaktions- bzw. Kontaktzeit dokumentiert.^{30,31,168} Die hier durchgeführten Batchsorptionsexperimente sollten insbesondere den Einfluss der Zementadditive (am Beispiel von Mal) auf die Ln(III)/An(III)-Rückhaltung quantifizieren und wurden mit Blick auf die strukturellen Untersuchungen innerhalb des Ln(III)/An(III)-Mal-CSH-Systems durchgeführt. Die Metall-Konzentrationen wurden so gewählt, das mit der jeweiligen analytischen Methode ($\text{Am}(\text{III})$ für EXAFS, $\text{Cm}(\text{III})$ für TRLFS, $\text{Eu}(\text{III})$ für TGA/NMR) adäquate Ergebnisse erzielt werden konnten.

Die Sorption von $\text{Am}(\text{III})$, $\text{Cm}(\text{III})$ und $\text{Eu}(\text{III})$ wurde in Abhängigkeit des C/S-Verhältnisses und für $\text{Eu}(\text{III})$ ebenfalls in Abhängigkeit der Mal-Konzentration untersucht (Abbildung 5.26). In den Versuchen wurden Fest/Flüssig-(S/L) Verhältnisse von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ und Kontaktzeiten von 2 - 5 Wochen eingesetzt, wobei diese Parameter in diesen Bereichen keinen Einfluss auf die Sorption zeigen, wie in^{31,168} ermittelt wurde.

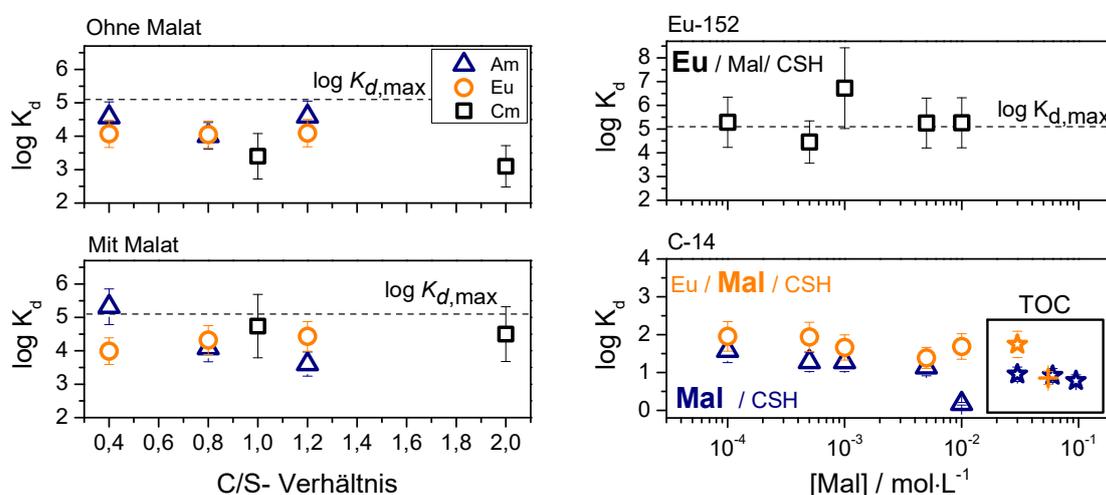


Abbildung 5.26: $\log K_d$ -Werte als Funktion des C/S-Verhältnisses für $[\text{Cm}] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Am}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Eu}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (links oben). $\log K_d$ -Werte als Funktion des C/S-Verhältnisses mit Mal für $[\text{Cm}] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Mal}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Am}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Mal}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Eu}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[\text{Mal}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (links unten). $\log K_d$ -Werte von ^{152}Eu (rechts oben) bzw. ^{14}C -markiertem Mal (rechts unten) als Funktion der Mal-Konzentration bei C/S 1,0 mit $[\text{Eu}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Das radioaktiv genutzte Element/Molekül ist in fett markiert. TOC (Total Organic Carbon): $[\text{Eu}] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Stern); $[\text{Eu}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Kreuz) (rechts).

Die ermittelten $\log K_d$ -Werte der reinen Metall-CSH-Systeme liegen zwischen 4,0 und 4,6 (Cm(III) ausgenommen s. u., Abbildung 5.26 links oben). In der Literatur sind $\log K_d$ -Werte ~ 5 (5 - 6 in ACW) für die Sorption dreiwertiger Ln/An an CSH-Phasen zu finden (siehe Tabelle 3.2). Die Literaturwerte schwanken um fast eine Größenordnung aufgrund der hohen Sorptionsrate von $\geq 98\%$ und der damit verbundenen geringen Konzentration des Metallions in der überstehenden Lösung, die meist nahe der Nachweisgrenze liegt. Die hier ermittelten $\log K_d$ -Werte, vor allem für Cm(III) (aufgrund der geringen Cm(III)-Konzentration), können leicht unterbestimmt sein. Da keine Ultrazentrifugation eingesetzt wurde, können kolloidale Partikel der mit Metall-dotierten CSH-Phasen in der überstehenden Lösung vorhanden sein und so den tatsächlichen $\log K_d$ -Wert verringern. Dennoch kann bestätigt werden, dass das C/S-Verhältnis keinen Einfluss auf die Rückhaltung von Ln(III)/An(III) an CSH-Phasen hat. Die hohen $\log K_d$ -Werte weisen auf einen Einbau der Metallionen in die CSH-Struktur hin (siehe Kapitel 3.2.3).

Mit Mal liegen die in dieser Arbeit bestimmten $\log K_d$ -Werte von Ln(III)/An(III) an den analogen CSH-Phasen (C/S 0,4 bis 2) zwischen 3,6 und 5,3 (Abbildung 5.26 links unten) und damit im Bereich der $\log K_d$ -Werte für das binäre An(III)/Ln(III)-CSH-System. Ein eindeutiger Einfluss von Mal auf die Ln(III)/An(III)-Rückhaltung in Abhängigkeit des C/S-Verhältnisses kann aus den Daten nicht abgeleitet werden.

Des Weiteren ist die Sorption von Eu(III) nahezu unabhängig von der eingesetzten Mal-Konzentration (Abbildung 5.26 rechts oben). In einigen Literaturstellen^{184,187,189,194} wurde diskutiert, dass kleine organische Moleküle die Löslichkeit von Ln/An erhöhen können, indem sie lösliche ternäre Mischkomplexe bilden. Dadurch würde die Metallkonzentration in der überstehenden Lösung erhöht und der $\log K_d$ -Wert würde kleiner werden. Für die Sorption von Eu(III) konnte eine Löslichkeitserhöhung durch Mal jedoch nicht beobachtet werden.

Batchexperimente mit C-14 markiertem Mal zeigen, dass Mal unabhängig von dessen Konzentration in einem deutlich geringeren Maße an CSH-Phasen sorbiert als Eu(III) (Abbildung 5.26 rechts unten, blaue Punkte). Die $\log K_d$ -Werte liegen drei Größenordnungen unter denen von Eu(III). Da Mal strukturell größer als Eu(III) und zudem negativ geladen ist, wird dieses nur bedingt an die Silanolgruppen sorbieren und es findet kein Einbau statt. Mit steigender Mal-Konzentration bleibt der $\log K_d$ -Wert innerhalb der Fehler konstant. Aus TOC-Messungen konnten ähnliche $\log K_d$ -Werte erhalten werden. Die Anwesenheit von Eu(III) hat keinen bzw. nur einen sehr geringen Einfluss auf die Mal-Sorption an CSH-Phasen (Abbildung 5.26 rechts unten, orange Punkte). Das lässt vermuten, dass sich keine löslichen Eu(III)-Mal-(Hydroxid)Komplexe unter diesen Bedingungen bilden bzw. die Unterschiede für ein messbares Ergebnis hier zu gering sind. Eine C/S-Abhängigkeit der Mal-Sorption (Abbildung 8.15) spricht für eine Sorption von Mal in der CSH-Zwischenschicht bzw. an der CSH-Oberfläche, die höchstwahrscheinlich über Ca-Ionen vermittelt wird und unabhängig zu der Sorption von Eu(III) verläuft.

5.2.3 TRLFS-Untersuchungen

Ebenso wie bei den Untersuchungen zur Eu(III)-Mal-Komplexierung wurde die Eu(III)/Cm(III)-Fluoreszenzspektroskopie aufgrund der hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften der Elemente, die das Arbeiten mit sehr kleinen Metallkonzentrationen (hier: $[Cm] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 28 ppm) ermöglicht, eingesetzt. Zur Identifizierung möglicher Sorptions- bzw. Komplexspezies wurden Anregungs-, Fluoreszenzemissionsspektren und Fluoreszenzlebenszeiten herangezogen. Dabei wurde für Eu(III) und Cm(III) mit Direktanregung gearbeitet, um einzelne Spezies identifizieren zu können. Dies war mit dem in dieser Arbeit verwendeten Lasersystem für die Am(III)-TRLFS nicht möglich.

TRLFS-Untersuchungen mit Cm(III)

Die Anregungsspektren (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$ -Übergang) der Cm(III)-dotierten CSH-Phasen (C/S 1,0 und 2,0, Daten von J.-M. Wolter, HZDR) zeigen breite Anregungspeaks mit Maxima bei 605 und 621 nm (Abbildung 5.27 links und Abbildung 8.16 links). Die Breite der Peaks lässt auf mehrere Cm(III)-Spezies schließen, die alle eine ähnliche chemische Umgebung besitzen. Dies wird für wenig strukturierte, also amorphe Cm(III)-Umgebungen erwartet.^{124,317–320} Bei Anregungswellenlängen um 620 nm können einzelne Spezies angeregt werden, die alle ähnliche Emissionsspektren und damit ähnliche Ligandsymmetrien zeigen (line narrowing). Die Emissionsspektren sind im Vergleich zum Cm(III)-Aquo-Ion (Emissionsmaximum bei 594 nm) um 25 nm rotverschoben. Diese starke Rotverschiebung wie sie auch in Mineralen wie Calcit, Aragonite und Vaterit zu beobachten ist, deutet auf eine Cm(III)-Einbauspezies innerhalb der CSH-Phasen hin.¹¹¹

Die Bande bei 605nm wird einer *hot band* zugeschrieben, die dem Übergang aus dem A_2 Unterniveau des ${}^6D_{7/2}$ -Überganges in den Grundzustand ${}^8S_{7/2}$ entspricht.^{111,174} Bei Anregung in dieser *hot band* erfolgt ein Energietransfer zwischen den Spezies, was in einer breiten Emissionsbande resultiert. Die Emissionsspektren zeigen dieselbe Bandenlage wie die Spezies, die bei 620 nm angeregt werden. Das zeigt, dass es sich um dieselbe Spezies handeln muss.

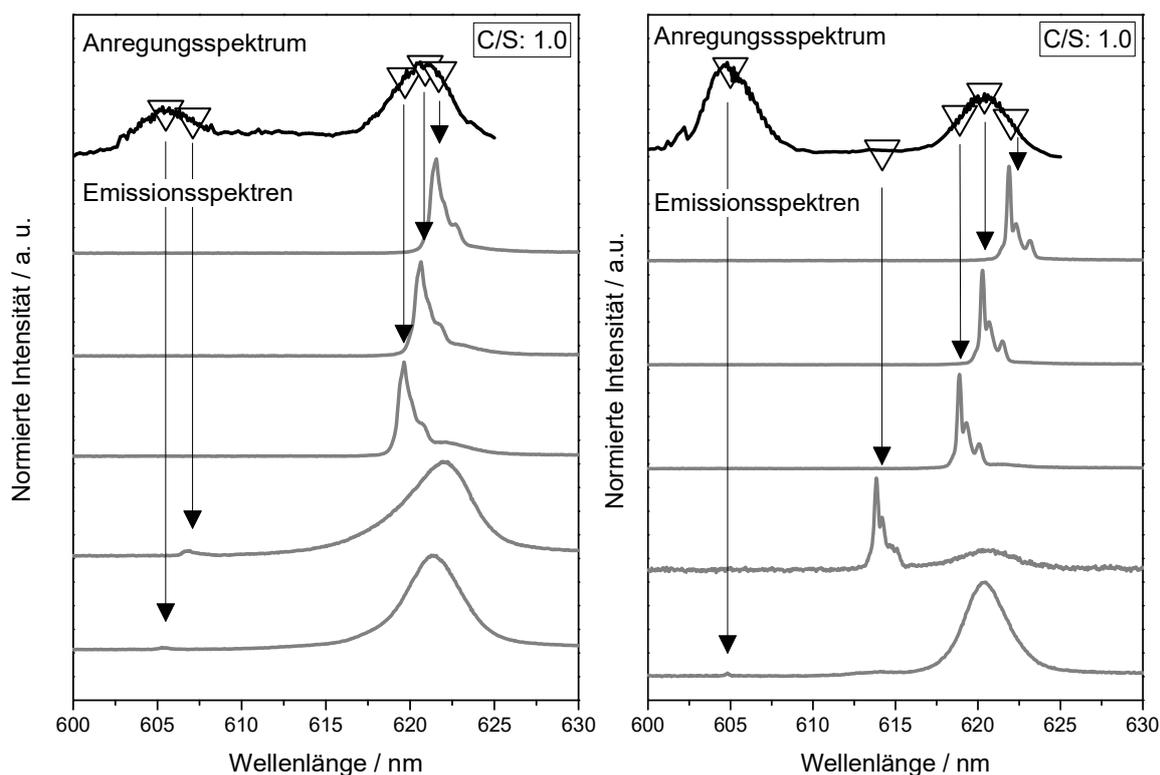


Abbildung 5.27: Anregungsspektren und Emissionsspektren von Cm(III) dotierten CSH-Phasen (links, Daten von J.-M. Wolter²³⁸) und Cm(III)-Mal dotierten CSH-Phasen (rechts) bei C/S 1,0. Experimentelle Details siehe Tabelle 4.5.

Bei den untersuchten C/S-Verhältnissen von 1,0 und 2,0 treten zwei (Haupt-)Speziesgruppen auf, was konsistent zu anderen Literaturdaten ist^{170,171,173,174,180}: Eine inkorporierte *Long*-Speziesgruppe, die inner-

halb der CaO-Schicht vollständig dehydratisiert vorliegt (L-Spezies mit $\tau \sim 890 \mu\text{s}$) und eine in der CSH-Zwischenschicht bzw. an der CSH-Oberfläche befindliche *inner sphere* sorbierte Metall-Short-Speziesgruppe mit 2 - 3 Wassermolekülen (S-Spezies mit $\tau \sim 180 \mu\text{s}$) (Tabelle 5.11). Die Lebenszeiten beider Spezies sind gegenüber dem Cm(III)-Aquo-Ion mit $68 \mu\text{s}$ stark erhöht und zeigen keine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Beide Spezies verteilen sich homogen innerhalb der CSH-Struktur und weisen eine Vielzahl ähnlicher chemischer Umgebungen auf. Anteilig nimmt die Einbauspezies bei C/S 1,0 80 - 90 % und bei C/S 2,0 etwa 40 % ein. Die geringen Unterschiede der Fluoreszenzlebenszeiten zu den Literaturwerten können den unterschiedlichen Sorptions- bzw. Metall-CSH-Kontaktzeiten und den unterschiedlichen Probenpräparationen zugeschrieben werden, da diese Auswirkungen auf die Kristallinität und die Sorptionsspezies haben kann.^{171,180,321} Gemäß der Speziationverteilung (Abbildung 3.5, Kapitel 3.1.3) liegt bei *pH* 13 (ACW) hauptsächlich die Hydrolysespezies Cm(OH)₃ vor. Wie in Stumpf *et al.*¹⁷⁰ gezeigt wurde, fällt diese Spezies (kolloidale metastabile Spezies) aufgrund der überschrittenen Löslichkeitsgrenze zunächst auf der Oberfläche der CSH-Phasen aus; wandelt sich jedoch nach einiger Zeit in die fluoreszierenden S- und L-Spezies um. Laut Tits *et al.*¹⁷⁴ wird die Cm(III)-Fluoreszenzlösung dabei nicht durch die Wassermoleküle, sondern durch die OH-Gruppen um Cm(III) verursacht. Das bedeutet, dass die sorbierte S-Spezies von 2 - 3 Wassermolekülen bzw. OH-Gruppen umgeben ist.

Tabelle 5.11: Fluoreszenzlebenszeiten der untersuchten Cm(III) bzw. der Cm(III)-Mal dotierten CSH-Feststoffe bei tiefen Temperaturen < 20 K in ACW

Anregungs - λ	C/S	Cm(III)-CSH		Cm(III)-Mal-CSH	
		$\tau / \mu\text{s}$	$n(\text{H}_2\text{O} / \text{OH})^*$	$\tau / \mu\text{s}$	$n(\text{H}_2\text{O} / \text{OH})^*$
$\lambda_{\text{exc}} = 620,9 \text{ nm} / 620,4 \text{ nm}$	1,0	163 ± 90	3,1	106 ± 40	5,3
		989 ± 54	0	717 ± 10	0
$\lambda_{\text{exc}} = 619 \text{ nm}$	2,0	198 ± 16	2,4	185 ± 11	2,6
		789 ± 42	0	667 ± 13	0,1
Tits <i>et al.</i> ¹⁷⁴	1,0	289 ± 11	1,4		
		1482 ± 200	0		

* – Unsicherheit $\pm 0,5$ nach Kimura *et al.*¹²¹. Alle weiteren Unsicherheiten werden in 1σ -Werten angezeigt.

Bei hohen C/S-Verhältnissen (C/S 2,0) tritt eine weitere Cm(III)-Spezies auf, die durch die Anwesenheit von Portlandit verursacht wird. Diese Spezies hat ein Emissionsmaxima bei $\sim 612,5 \text{ nm}$. Sie ist damit hypsochrom zu den S- und L-Spezies verschoben, was durch den Austausch von starken O²⁻-Liganden in der CaO-Schicht/an SiO-Gruppen durch schwächere OH-Liganden des Portlandits erklärt werden kann.

In Anwesenheit von Mal zeigen die Cm(III)-Anregungsspektren (C/S 1,0 und 2,0) ähnlich breite Peaks wie in den jeweiligen Spektren ohne Mal (Abbildung 5.27 rechts und für C/S 2,0 Abbildung 8.16 rechts). Die Fluoreszenzlebenszeit der S-Spezies bleibt innerhalb des Fehlerbereiches konstant verglichen zu der jeweiligen Probe ohne Mal (Tabelle 5.11). Der Anteil der L-Spezies überwiegt mit 90 % bei C/S 1,0 (bei C/S 2,0 mit 60 %, $\lambda_{\text{exc}} = 620 \text{ nm}$) deutlich gegenüber der S-Spezies. Die Fluoreszenzlebenszeit der L-

Spezies ist in Anwesenheit von Mal etwas kürzer als ohne Mal. Die Verkürzung der Lebenszeit könnte durch eine Symmetrieänderung des Ligandenfeldes oder einen effizienteren Energieübertrag von Cm(III) auf die OH-Schwingungen durch kürzere Bindungsabstände verursacht werden.

Das Vorliegen eines ternären Cm(III)-Mal-Hydroxid-Mischkomplexes in den CSH-Phasen ist unwahrscheinlich, da dies in einer längeren Fluoreszenzlebenszeit resultieren würde. Dies wurde durch TRLFS-Messungen im wässrigen Cm(III)-Mal-System ($[Cm] = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bei pH 8 nachvollzogen (Abbildung 8.17). Bei diesem pH -Wert liegen der 1:1- und 1:2 Cm(III)-Hydroxid-Komplex in Lösung vor. Bei Zugabe von Mal findet eine Rotverschiebung des Fluoreszenzspektrums statt und die Fluoreszenzlebenszeit erhöht sich (auf $\sim 115 \mu\text{s}$ bei Cm(III)/Mal-Konzentrationsverhältnis von 1:5000, Abbildung 8.17 Einfügung). Durch Mal werden somit koordinierende $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ -Gruppen am Cm(III) ausgetauscht, was eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität, d. h. eine Verringerung des Quenchens verursacht. Da jedoch die Fluoreszenzlebenszeit von Cm(III) innerhalb der CSH-Phasen durch dessen Einbau bzw. Sorption ohnehin schon deutlich verlängert ist und eine Vielzahl von verschiedenen Spezies vorliegt, ist es durchaus möglich, dass eine Komplexbildung von Cm(III) mit Mal innerhalb der CSH-Struktur stattfindet, jedoch keinen merklichen Einfluss auf die Fluoreszenzlebenszeit hat.

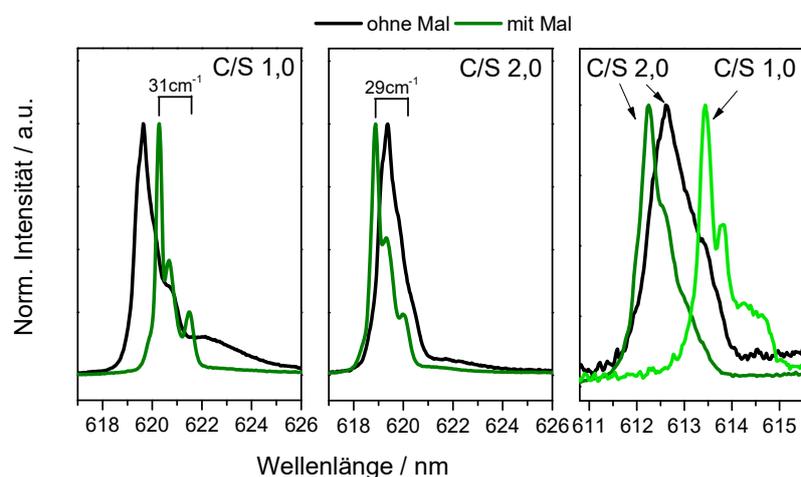


Abbildung 5.28: Cm(III)-Emissionsspektren mit und ohne Mal bei C/S 1,0, $\lambda_{\text{exc}} = 619,6 \text{ nm}$ (ohne Mal)/ $620,4 \text{ nm}$ (mit Mal) (links); C/S 2,0, $\lambda_{\text{exc}} = 619,3 \text{ nm}$ / $619,0 \text{ nm}$ (mit Mal) (Mitte) und C/S 2,0, $\lambda_{\text{exc}} = 612,6 \text{ nm}$ / $612,4 \text{ nm}$ (mit Mal) und C/S 1,0, $\lambda_{\text{exc}} = 613,6 \text{ nm}$ mit Mal (rechts).

In Anwesenheit von Mal tritt eine strukturelle Veränderung der S- und L-Spezies auf. Die Emissionsspektren bei Anregung um 620 nm zeigen mit Mal (C/S 1,0 und 2,0) hochaufgelöste Emissionspeaks mit einer dreifachen Aufspaltung des Grundzustandes (Abbildung 5.28). Diese Aufspaltung ist mit 29 - 31 cm^{-1} sehr groß; übertrifft sogar die Aufspaltung im Calcit-System (23 cm^{-1} aus ¹¹¹). Das deutet auf ein starkes hochsymmetrisches Ligandenfeld in den CSH-Phasen hin. Die 7-fach Koordination des Metallions in der CaO-Schicht (Kapitel 3.2.1 und Abbildung 5.34) muss sich daher entweder in eine 6-fach (Oktaeder) oder 8-fach Koordination umwandeln oder die 6-fache Metallkoordination, wie sie in den CSH-Zwischenschichten auftreten kann, wird dominanter. Die Bandenlage und das Aufspaltungsmuster können keiner literaturbekannten Einbauspezies (z. B. Calcit oder Aragonit) ¹¹¹ zugeordnet werden. Die hochaufgelösten Peaks weisen auf eine höhere Kristallinität bzw. eine höhere Ordnung in der Umgebung von Cm(III) in Anwesenheit von Mal hin. Der oben beschriebene langsame Inkorporationsprozess von Metall-

ionen in die CSH-Phasen (Kapitel 3.2.3) verläuft über Rekristallisationsprozesse der CSH-Phasen.¹⁷⁹ Mal greift anscheinend in diesen Prozess ein und erhöht die Kristallinität der Phasen. Weiterhin ist das Peakmaximum des Emissionsspektrums bei C/S 1,0 um 0,65 nm rotverschoben (Abbildung 5.28), was auf ein stärkeres Ligandenfeld, d. h. auf eine stärkere Bindung von Cm(III) in den CSH-Phasen unter Mal-Einfluss hinweist. Bei C/S 2,0 ist das Peakmaximum um 0,52 nm blauverschoben (Abbildung 5.28). Die Ausfällung von Portlandit bewirkt in dieser Probe eine Schwächung des Ligandenfeldes um die eingebauten/sorbierten Cm(III)-Spezies.

Bei 613,6 nm ist in den Anregungsspektren (Abbildung 5.27) außerdem ein kleiner breiter Peak zu erkennen, der mit Mal etwas deutlicher hervortritt. Die Breite des Peaks weist auf das Vorliegen mehrerer Cm(III)-Spezies innerhalb dieser Speziesgruppe (N-Spezies) hin. Eine angedeutete 4-fache Aufspaltung im Emissionsspektrum weist auf eine niedrigere Symmetrie und die Blauverschiebung auf ein schwächeres Ligandenfeld dieser Spezies im Gegensatz zu den Spezies, die bei 620 nm angeregt werden, hin. Die Fluoreszenzlebenszeiten betragen 223 ± 36 ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 2,0$) und 1000 ± 204 ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ bei $\lambda_{\text{exc}} = 613,6$ nm), wobei hier beide Spezies zu gleichen Anteilen vorliegen. Die Fluoreszenzlebenszeiten sind identisch zu den Fluoreszenzlebenszeiten der S- und L-Spezies (ohne Mal). Außerdem zeigt die N-Spezies eine ähnliche Blauverschiebung wie sie bei Anwesenheit von Portlandit in den CSH-Phasen zu finden ist. Das lässt vermuten, dass die N-Spezies von einer hohen Anzahl von schwachen Liganden wie OH-Gruppen umgeben ist und damit eine ähnliche Koordination wie sie in der Portlandit-Spezies zu finden ist, vorliegt.

Bei hohen C/S-Verhältnissen (C/S 2,0) ist das Emissionsspektrum bei 612,4 nm Anregung in Anwesenheit von Mal um 0,35 nm blauverschoben. Es wurde eine kurzlebige ($\tau = 118 \pm 10$ μs ; $n_{\text{H}_2\text{O}} = 4,6$; ~ 40 %) und eine längerlebige Fluoreszenzlebenszeit ($\tau = 466 \pm 32$ μs ; $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$; ~ 60 %) ermittelt. Die kurzlebige Fluoreszenzlebenszeit ist vergleichbar mit der literaturbekannten Lebenszeit für Cm(III)-Portlandit. Die längerlebige Spezies, die 0 - 1 Wassermoleküle enthält, könnte der N-Spezies ähnlich, jedoch von einem schwächeren Ligandenfeld umgeben sein.

TRLFS-Untersuchungen mit Eu(III) und Am(III)

In den Eu(III)/Am(III)- bzw. Eu(III)/Am(III)-Mal-CSH-Systemen wurde zusätzlich das C/S-Verhältnis 0,4 mit einbezogen (TGA-Messungen der Eu(III)-(Mal)-CSH-Feststoffe in Abbildung 8.20).

Die Emissionsspektren der Am(III)-dotierten Feststoffe (Beispiel in Abbildung 5.29) sind gegenüber dem Am(III)-Aquo-Ion (691 nm) um 5 - 8 nm rotverschoben, was auf eine Am(III)-Koordination in den CSH-Phasen schließen lässt. Die Am(III)-Abklingkurven (Abbildung 5.29 Einfügung) können in allen CSH-Proben nur monoexponentiell angepasst werden. Es ergibt sich eine Fluoreszenzlebenszeit von ~ 200 ns unabhängig vom C/S-Verhältnis (Tabelle 5.12). Entweder ist in diesem System die Austauschreaktion zwischen den Wassermolekülen der ersten Koordinationssphäre und der Ligandmoleküle schneller als die Lumineszenzabklingrate der angeregten Am(III)-Spezies, sodass in Summe nur monoexponentielle Abklingkurven resultieren oder die verschiedenen Fluoreszenzlebenszeiten sind messtechnisch nicht auflösbar. Die ermittelte Fluoreszenzlebenszeit ist gegenüber dem Am(III)-Aquo-Ion mit $\tau = 26 \pm 2$ ns und dem Am(III)-Mal-(Hydroxid)Komplex mit $\tau = 58 \pm 5$ ns ($\text{pH } 7,8$) (eigene Daten siehe Abbildung 8.18) deutlich erhöht. Aufgrund dieser langen Fluoreszenzlebenszeit kann davon ausgegangen werden, dass Am(III) innerhalb der CSH-Phasen wenig hydratisiert/hydroxyliert vorliegt. Dies spricht für einen Einbau von Am(III) in die CSH-Struktur, ähnlich wie es bei Cm(III) der Fall ist. Eine genaue Anzahl koor-

dinierender Wassermoleküle kann bei Am(III) aufgrund der kleinen Bandlücke (HOMO-LUMO) nicht hergeleitet werden.

Tabelle 5.12: Fluoreszenzlebenszeiten der Am(III)/Eu(III)- bzw. der Am(III)/Eu(III)-Mal-dotierten CSH-Feststoffe bei Raum- (RT) und tiefen Temperaturen < 20 K (TT)

Probe/ Anregungs- λ	C/S	(Ln/An)-CSH		(Ln/An)-Mal-CSH	
		$\tau / \mu\text{s}$	$n(\text{H}_2\text{O} / \text{OH})^*$	$\tau / \mu\text{s}$	$n(\text{H}_2\text{O} / \text{OH})^*$
Am(III) RT	0,4	$(172 \pm 25) \cdot 10^{-3}$		$(272 \pm 14) \cdot 10^{-3}$	
Am(III) RT	0,8	$(228 \pm 19) \cdot 10^{-3}$		$(202 \pm 23) \cdot 10^{-3}$	
Am(III) RT	1,2	$(194 \pm 12) \cdot 10^{-3}$		$(189 \pm 7) \cdot 10^{-3}$	
Eu(III) RT $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$	0,4	$56 \pm 30^{\#}$	-	$55 \pm 24^{\#}$	-
		$538 \pm 106 /$	1,4/	$474 \pm 21 /$	1,6/
		$689 \pm 112^{\#}$	0,9	$667 \pm 42^{\#}$	1,0
		$1962 \pm 300 /$	0/	$1999 \pm 65 /$	0/
		$1941 \pm 336^{\#}$	0	$2240 \pm 71^{\#}$	0
Eu(III) TT $\lambda_{\text{exc}} = 579,5 \text{ nm}$	0,4	618 ± 95	1,1	755 ± 95	0,8
		2385 ± 176	0	3348 ± 553	0
Eu(III) TT $\lambda_{\text{exc}} = 579 \text{ nm}$	1,0	774 ± 84	0,8	400 ± 167	2,1
		2834 ± 294	0	1820 ± 121	0
Eu(III) TT $\lambda_{\text{exc}} = 579 \text{ nm}$	2,0	537 ± 58	1,4	845 ± 60	0,6
		1797 ± 142	0	2733 ± 234	0
Eu(III) ¹⁷³	0,83	570	1,3		
		980	0,5		

RT – Raumtemperatur; TT – Tieftemperatur; [#] – triexponentieller Fit; * – Unsicherheiten $\pm 0,5$ nach Kimura ¹⁰⁴ und Horrocks *et al.* ¹²⁰. Alle weiteren Unsicherheiten werden in 1σ -Werten angezeigt.

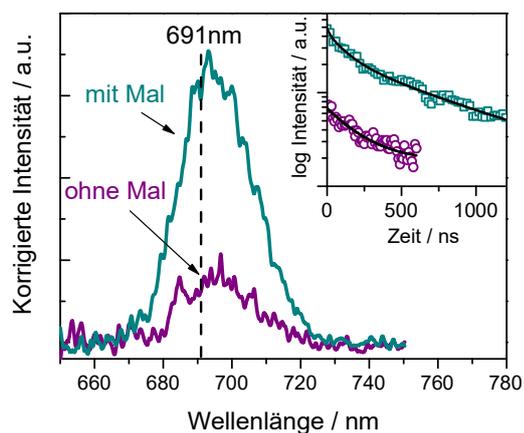


Abbildung 5.29: Fluoreszenzemissionsspektren und monoexponentiell angepasste Abklingkurven (Einfügung) von Am(III)- und Am(III)-Mal-dotierten CSH-Proben (C/S 0,4) bei $\lambda_{exc} = 506 \text{ nm}$ und mit $[\text{Am}] = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Die Fluoreszenzemissionsspektren der Eu(III)-CSH-Feststoffe zeigen eine vollständige Aufspaltung aller Niveaus in $(2J+1)$ Linien, was mit einer niedrigen Symmetrie des Ligandenfeldes von Eu(III), z. B. einer C_s , C_1 , C_{2h} oder S_2 -Symmetrie korreliert (Abbildung 5.30 links und Abbildung 8.19).¹⁰⁸ Die Beobachtung des 5D_0 - 7F_0 -Überganges ist ein weiterer Hinweis auf eine niedrige Symmetrie von Eu(III) in den CSH-Phasen verglichen zum Eu(III)-Aquo-Ion (in Abbildung 5.30 links ist bei TT der Laserpeak sichtbar). Die beobachteten breiten Eu(III)-Emissions- und Anregungspeaks sind typisch für das Vorhandensein einer breiten Verteilung von Spezies, die alle in einer ähnlich ungeordneten chemischen Umgebung vorliegen (Abbildung 5.30 rechts).¹¹¹ Die Eu(III)-Fluoreszenzspektren der CSH-Feststoffe bei C/S 0,4 zeigen große Ähnlichkeiten zu den literaturbekannten Eu(III)-CSH- (C/S 0,8) und den Eu(III)-Tobermorit-Fluoreszenzspektren.¹⁷³ Daher kann hier von einer ähnlichen Sorption/Inkorporation des Eu(III)-Ions an/in die CSH-Struktur ausgegangen werden. Die Eu(III)-Anregungsbande ist vor allem im kürzerwelligen Bereich bei hohen C/S-Verhältnissen etwas breiter als bei C/S 0,4, was mit der Bildung weiterer Spezies einhergeht.

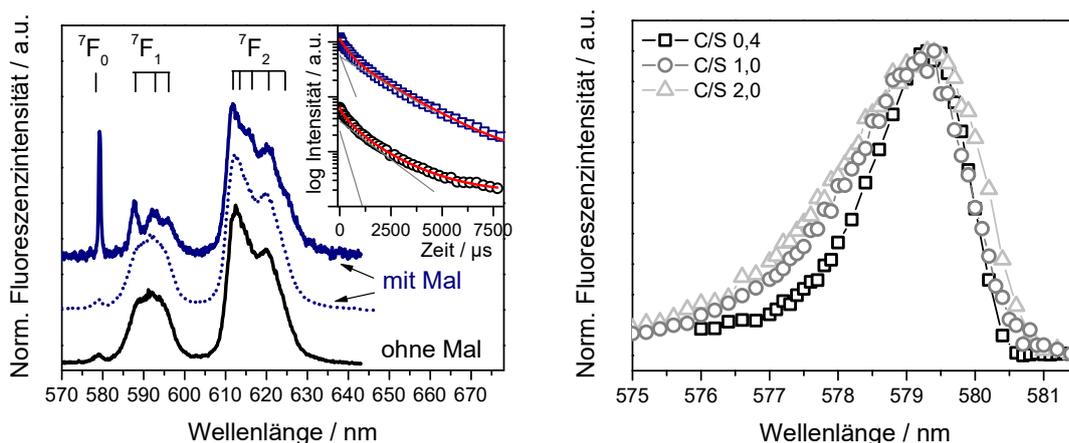


Abbildung 5.30: Fluoreszenzemissionsspektren und exponentiell gefittete Abklingkurven (links, Einfügung) von Eu(III)- (schwarz) und Eu(III)-Mal-dotierten CSH-Feststoffen bei RT ($\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$, blau, gepunktet) und $T < 20 \text{ K}$ ($\lambda_{exc} = 579,5 \text{ nm}$, blau) bei C/S 0,4 (links). Anregungsspektren (7F_2 Emission) von Eu(III)-dotierten CSH-Feststoffen bei $T < 20 \text{ K}$ bei verschiedenen C/S-Verhältnissen mit $[\text{Eu}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (rechts).

Wie im Cm(III)-CSH-System konnten zwei Hauptspezies mit zwei unterschiedlichen Fluoreszenzlebenszeiten, die L- und S-Spezies identifiziert werden. Die hier ermittelten Fluoreszenzlebenszeiten ($\tau_1 \sim 540 - 770 \mu\text{s}$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 2$ und $\tau_2 \sim 2 \text{ ms}$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ siehe Tabelle 5.12) stimmen gut mit Literaturwerten (C/S 0,83, $\tau_1 \sim 570 \mu\text{s}$, $\tau_2 \sim 980 \mu\text{s}$ ¹¹¹) überein. Die geringen Unterschiede können sich, wie schon erwähnt, aus unterschiedlichen Metall-CSH-Kontaktzeiten und Probenpräparationen (hier: direkte Zugabe der Metallionen) ergeben.

Eine in dieser Arbeit ermittelte zusätzliche kurze Fluoreszenzlebenszeit von $\sim 55 \mu\text{s}$ kann dem $\text{Eu}(\text{OH})_3$ Feststoff zugeordnet werden ($30 - 50 \mu\text{s}$ in³²²). Die hier genutzte $\text{Eu}(\text{III})$ -Konzentration von $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ liegt deutlich über der Löslichkeitsgrenze von $\text{Eu}(\text{III})$ bei hohen pH -Werten ($1 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei $pH \sim 10$ aus¹¹¹), weswegen eine Ausfällung des $\text{Eu}(\text{OH})_3$ Feststoffs stattfinden kann. Der Anteil dieser Spezies in den gemessenen Proben ist $< 15 \%$.

Wie bereits erwähnt und durch PXRD-Messungen bestätigt (siehe Kapitel 5.2.1), stellen CSH-Phasen bei hohen C/S-Verhältnissen (ab $C/S > 1,5$) eine Mischung aus CSH und Portlandit dar. Das Vorliegen dieser zusätzlichen Phase kann Ursache einer zunehmenden Verbreiterung des Anregungsspektrums (Abbildung 5.30 rechts) sein. Die Fluoreszenzlebenszeit des an Portlandit sorbierten $\text{Eu}(\text{III})$ beträgt $\sim 200 \mu\text{s}$ ¹¹¹. Die hier ermittelten Fluoreszenzlebenszeiten bei C/S 2,0 sind durch die Ausfällung von Portlandit daher deutlich kürzer als bei niedrigen C/S-Verhältnissen. Dies kann ebenfalls bei den TRIFS-Messungen der Cm(III)-dotierten CSH-Phasen beobachtet werden. Die Ausfällung von Portlandit wirkt sich vor allem auf die Fluoreszenzlebenszeit der L-Spezies aus, was jedoch auch durch die prozentuale Abnahme des Gehalts dieser Spezies hervorgerufen werden kann.

In Anwesenheit von Mal ändern sich die Aufspaltungsmuster in den $\text{Eu}(\text{III})$ -Emissionsspektren nicht (Abbildung 5.30 links). Die $\text{Eu}(\text{III})$ - bzw. $\text{Am}(\text{III})$ - Fluoreszenzintensität der Proben mit Mal erhöht sich jedoch deutlich. Dies wurde bereits in anderen $\text{Eu}(\text{III})/\text{Am}(\text{III})$ -Ligand-Systemen beobachtet^{114,115,117} und deutet auf die Bildung einer neuen fluoreszierenden $\text{Eu}(\text{III})/\text{Am}(\text{III})$ -(Mal-)Spezies hin.

Die $\text{Eu}(\text{III})$ -Anregungsspektren verändern sich leicht mit Mal in Abhängigkeit des C/S-Verhältnisses. Bei C/S 0,4 ist das Anregungsmaximum in Anwesenheit von Mal bathochrom um 0,3 nm (Abbildung 5.31), verglichen zu den Proben ohne Mal, verschoben. Das bedeutet, dass die Spezies mit Mal in einem minimal stärkeren Ligandenfeld vorliegen. Außerdem erhöhen sich die Fluoreszenzlebenszeiten sowohl von $\text{Eu}(\text{III})$ als auch von $\text{Am}(\text{III})$ in Anwesenheit von Mal leicht. Diese Änderung hat jedoch nur leichte Auswirkungen auf die Anzahl der koordinierenden Wasser-/OH-Moleküle um $\text{Eu}(\text{III})$ (innerhalb des Fehlerbereiches). Eine Veränderung der Fluoreszenzlebenszeiten wird durch eine Veränderung der Ligandsymmetrie und/oder -koordination um $\text{Eu}(\text{III})$ verursacht. Eine Erhöhung der Fluoreszenzlebenszeiten könnte auf die Bildung eines Ca- $\text{Eu}(\text{III})$ -Mal-Hydroxid-Komplexes hinweisen. Da im Verhältnis zu höheren C/S-Verhältnissen weniger Ca-Ionen vorhanden sind, hat Mal möglicherweise durch eine Komplexbildung mit Ca einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Speziesverteilung von $\text{Eu}(\text{III})$.

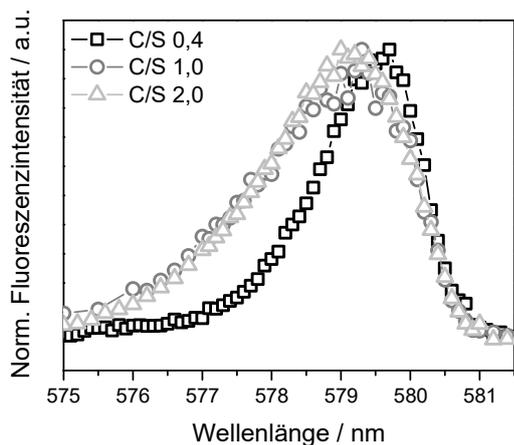


Abbildung 5.31: Anregungsspektren (7F_2 Emission) von Eu(III)-Mal-dotierten CSH-Phasen bei TT; $[Eu] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[Mal] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei C/S 0,4; $[Eu] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[Mal] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei C/S 1,0 und 2,0.

Bei höheren C/S-Verhältnissen hat Mal keinen Einfluss auf die Peakposition und -breite in den Eu(III)-Anregungsspektren (Abbildung 5.31), auch wenn Mal im Überschuss vorliegt. Die Eu(III)-Fluoreszenzlebenszeiten zeigen jedoch Veränderungen. Bei C/S 1,0 verringern sich die Eu(III)-Fluoreszenzlebenszeiten der beiden Hauptspezies merklich in Anwesenheit von Mal (Tabelle 5.12), was auf eine Änderung der chemischen Umgebung von Eu(III) in den CSH-Phasen hindeutet. Diese Verringerung ist in Übereinstimmung mit dem Cm(III)-Mal-CSH System. Die Am(III)-Fluoreszenzlebenszeiten ändern sich in Gegenwart von Mal nur sehr wenig. Bei C/S 2,0 erhöhen sich die Eu(III)-Fluoreszenzlebenszeiten in Anwesenheit von Mal deutlich verglichen mit der analogen CSH-Probe ohne Mal, was auf die Abwesenheit von Portlandit (siehe PXRD-Messungen) zurückzuführen ist.

Obwohl mit Eu(III) bei deutlich höheren Metall-Konzentrationen und in einem anderen Medium (bei Eu(III) in Wasser, bei Cm(III) in ACW) gearbeitet wurde, können aus den TRLFS-Daten von Eu(III) und Cm(III) ähnliche Speziesgruppen identifiziert werden. Die höhere Empfindlichkeit von Cm(III) erlaubt außerdem eine genauere strukturelle Aufklärung der Spezies.

5.2.4 EXAFS-Spektroskopie

Es wurden Am(III)- und Cm(III)-Mal-dotierte CSH Feststoffproben in Abhängigkeit des C/S-Verhältnisses (C/S 0,4 -1,2) hergestellt und mittels EXAFS-Spektroskopie untersucht (experimentelle Spektren in Abbildung 8.21). Mittels der *iterativen transformation factor analysis* (ITFA, siehe Kapitel 4.4) konnten drei Komponenten, im Folgenden als Spezies bezeichnet, aus den EXAFS-Spektren ermittelt werden. Alle EXAFS-Spektren lassen sich mit den extrahierten drei Spezies gut reproduzieren. Die Verteilung der Faktorladungen (entspricht einer Speziesverteilung) aus der VARIMAX-Analyse ist in Abbildung 5.32 ersichtlich. Spezies 1 liegt unabhängig von der Präsenz von Mal nur bei einem C/S von 0,4 vor, während Spezies 2 ab einem C/S $\geq 0,8$ dominant wird, wenn kein Mal vorhanden ist. Die dritte Spezies tritt nur in Anwesenheit von Mal und nur bei einem C/S $\geq 0,8$ auf. Die Konzentrationen bzw. prozentualen Anteile der Spezies sind nicht zugänglich bzw. nicht bekannt, sodass keine Einzelkomponentenspektren extrahiert werden können. Daher werden im Folgenden nur die EXAFS-Spektren betrachtet, bei denen die jeweilige Spezies ihren maximalen Anteil besitzt. Für die erste Spezies ist dies das EXAFS-Spektrum bei C/S 0,4 (mit/ohne Mal), für Spezies 2 das Spektrum bei C/S 0,8 ohne Mal und für Spezies 3

das Spektrum bei C/S 1,2 mit Mal. Diese Spektren werden mithilfe des für CSH-Phasen typischen Tobermorit-Strukturmodells²³¹ in einem Shell Fit angepasst.

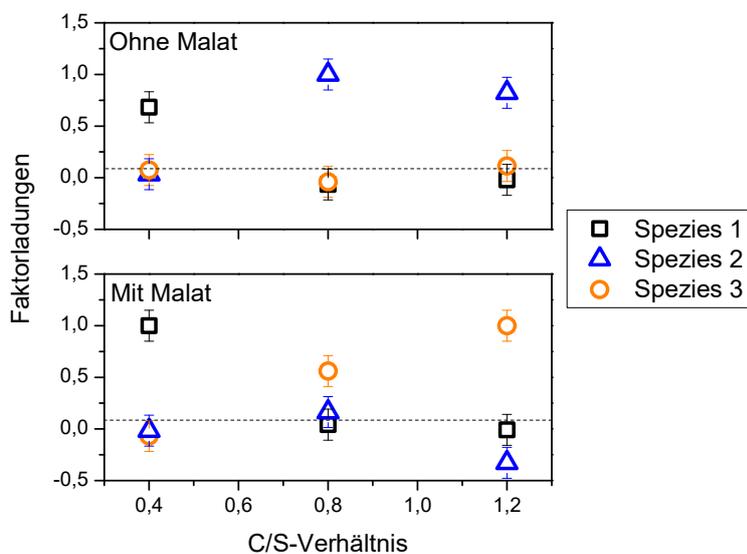


Abbildung 5.32: VARIMAX-Faktorladungen aus der ITFA der Am(III)-CSH (oben, Proben a-c entsprechend Tabelle 4.4) und der Am(III)-Mal-CSH (unten, Proben d-f) EXAFS-Spektren in Abhängigkeit des C/S-Verhältnisses. Experimentelle Details siehe Tabelle 4.4 (Proben g und h sind nicht dargestellt).

Die experimentellen EXAFS-Spektren, deren Fourier Transformationen (FT), die entsprechenden Anpassungen und die resultierenden Strukturparameter von Spezies 1 und 2 sind in Abbildung 5.33 bzw. in Tabelle 5.13 aufgeführt.

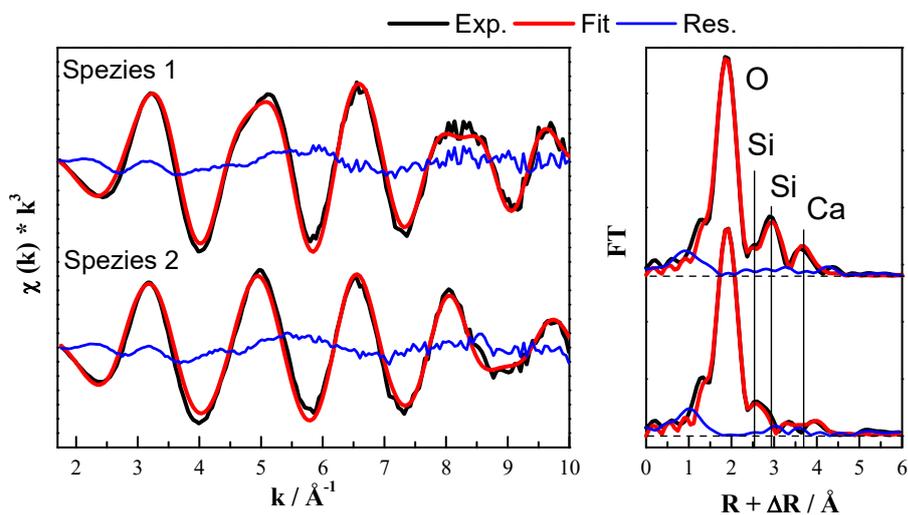


Abbildung 5.33: EXAFS-Spektrum (schwarz) von Spezies 1 bei C/S 0,4 (oben) und Spezies 2 bei C/S 0,8 (unten) und zugehörige FT (rechts) mit Shell Fit (rot) und Residuum (blau).

Tabelle 5.13: Strukturelle Parameter aus dem Shell Fit der EXAFS-Spektren, bei denen die jeweilige Spezies ihren maximalen Anteil besitzt im Vergleich zu Literaturwerten

Probe	Pfad	CN	$R / \text{Å}$	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$
Spezies 1: C/S 0,4 mit Mal	Am-O	6,3(2)	2,412(2)	0,0085(3)	4,1(2)
	Am-Si ₁	1,1(1)	3,161(8)	0,008*	4,1 [†]
	Am-Si ₂	2,5(2)	3,655(6)	0,008*	4,1 [†]
	Am-Ca	2,1(2)	4,187(7)	0,008*	4,1 [†]
Spezies 2: C/S 0,8 ohne Mal	Am-O	6,3(2)	2,437(2)	0,0090(3)	5,3(2)
	Am-Si ₁	1,3(1)	3,162(6)	0,008*	5,3 [†]
	Am-Si ₂	0,9(2)	3,87(2)	0,008*	5,3 [†]
	Am-Ca	0,9(2)	4,48(2)	0,008*	5,3 [†]
Spezies 3: C/S 1,2 mit Mal	Am-O	6,7(2)	2,424(2)	0,0098(4)	5,2(2)
	Am-Si	1,5(1)	3,119(7)	0,008*	5,2 [†]
Eu(III)-Tobermorit aus Mandaliev <i>et al.</i> ³²¹ (C/S ~ 0,7), 28 d	Am-O	7,0(3)	2,41(0,8)	0,011(1)	6,9(8)
	Am-Si ₁	0,6(2)	3,17(3)	0,004*	
	Am-Si ₂	3,1(12)	3,70(6)	0,004*	
	Am-Ca	1,9(9)	3,75(6)	0,004*	

CN – Koordinationszahl, R – interatomarer Abstand, σ^2 - Debye-Waller Faktor, ΔE_0 – Energieverschiebung. Die Standardabweichung der gefitteten Parameter ist in Klammern angegeben. Amplitude reduction factor $S_0^2 = 1,0$; [†] – verknüpft zur jeweiligen O-Schale, * - fester Parameter im Fit

Beide Spezies können mit einer O-Schale, zwei Si-Schalen und einer Ca-Schale in der Anpassung gut beschrieben werden. Die Anzahl der Schalen wurde entsprechend der Literatur ^{178,179,321} festgelegt, wobei eine kleinere Schalenanzahl die Anpassung deutlich verschlechterte (Abbildung 8.22). Die Am(III)-O-Bindungsabstände, $R_{\text{Am-O}}$, beider Spezies mit 2,41 - 2,44 Å sind deutlich kürzer als $R_{\text{Am-O}}$ im Am(III)-Aquo-Ion (2,49 Å, s. v.) oder in anderen Tonmineralen ($R = 2,47 - 2,49 \text{ Å}$) ³²³, jedoch stimmen sie gut mit den Abständen in Eu(III)-Tobermorit bzw. Eu(III)-CSH mit $\sim 2,41 \text{ Å}$ ^{178,179,321} überein. Die ermittelte Koordinationszahl (CN) für Sauerstoff von 6 - 7 entspricht der CN_{O} von Ca in den CaO-Schichten der CSH-Phasen (Abbildung 5.34). Dies spricht für den Einbau von Am(III) in das CaO-Gerüst der CSH-Phasen durch Substitution von Ca. Der Am(III)-O-Bindungsabstand ist gegenüber dem Ca-O-Bindungsabstand im 11 Å-Tobermorit etwas verkürzt, was auf den etwas kleineren Ionenradius von Am(III) zurückzuführen sein könnte. ⁴⁸ Weiterhin befinden sich, wie aus der Anpassung erkenntlich, ein Si-Atom in näherer Umgebung des Am(III) in einem Abstand von 3,16 Å und 1 - 3 Si-Atome in einem Abstand von 3,66 -

3,87 Å. Diese beiden Si-Schalen scheinen jedoch sehr variabel bezüglich ihrer CN zu sein und zeigen daher meist große Fehler.^{178,179,321} Zusätzlich können 1 - 2 Ca-Atome in ~ 4 Å Abstand angepasst werden. Diese CN und Abstände, vor allem die Strukturparameter der Am(III)-Ca-Wechselwirkung passen nur bedingt zu denen, die Ca(II) in der CaO-Schichtstruktur in 11 Å-Tobermorit (Abbildung 5.34) zeigt. Dies sind: 1 - 2 Si in einem kürzeren Abstand von 3,09 - 3,41 Å, 3 - 4 Si-Atome im Abstand von 3,67 - 3,73 Å und 4 - 5 Ca in einem Abstand von 3,80 - 3,96 Å. Allerdings können die Ca-Ionen, die sich in der CSH-Zwischenschicht befinden, auch durch Am(III) substituiert werden, wobei ~ 3 Si-Atome in Abständen von 3,20 bis 3,68 Å und maximal 2 Ca-Ionen bei etwa 4 Å zu finden sind. Das spricht dafür, dass neben der Am(III)-Inkorporation auch *inner sphere* Sorptionskomplexe gebildet werden.

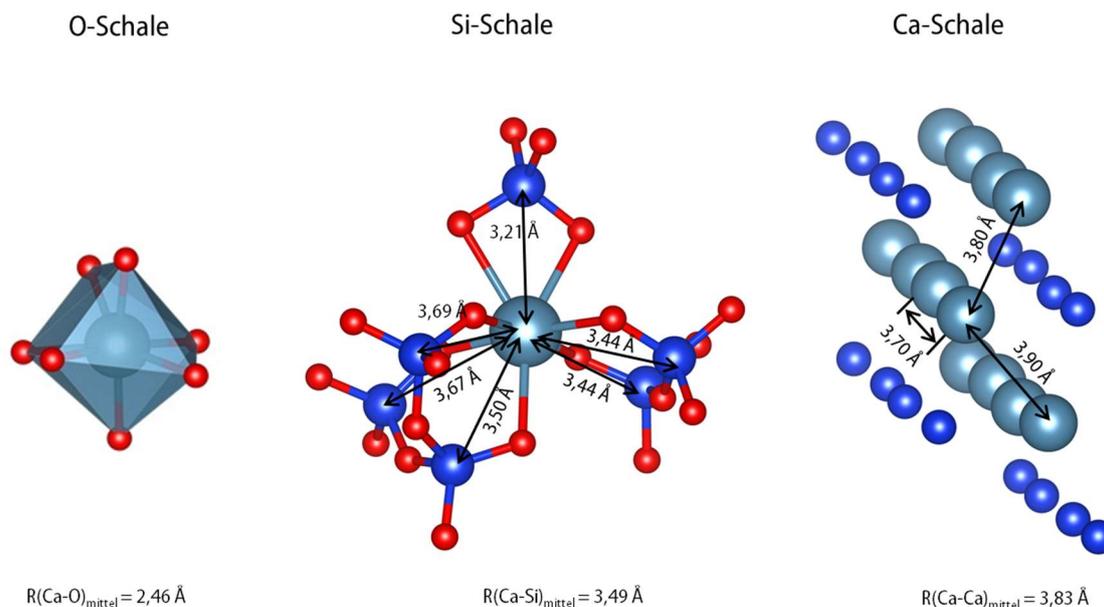


Abbildung 5.34: Ausschnitte aus der 11-Å Tobermorit-Struktur von Merlino *et al.*²³¹

Die hier ermittelten Am(III)-Ca-Abstände sind deutlich länger als $R_{\text{Am-Ca}}$ in der Literatur.^{178,179,321} Längere Metall-Ca-Bindungsabstände können u. a. einem höheren Grad der Unordnung der CSH-Phase geschuldet sein.^{171,321} Diese Unordnung kann durch den zunehmenden Einbau von Am(III) in die CSH-Phasen verursacht werden. Der Grad der Unordnung ist daher abhängig von der genutzten Präparationsmethode, der Metallkonzentration und der Metall-CSH-Kontaktzeit bzw. -Reaktionszeit. Mandaliev *et al.*^{179,321} beobachteten zunehmende Nd(III)-Si- und Nd(III)-Ca-Abstände mit zunehmender Reaktionszeit in Nd(III)-dotierten CSH-Phasen. Minimale Unterschiede in den Strukturparametern können auch durch den etwas kleineren Ionenradius von Eu(III) verglichen mit Am(III) verursacht werden.⁴⁸

Das EXAFS-Spektrum bzw. die FT von Spezies 2 unterscheidet sich deutlich von dem EXAFS-Spektrum von Spezies 1. Während bei Spezies 1 die Rückstreupeaks in der FT deutlich ausgeprägt sind, zeigen alle Rückstreupeaks von Spezies 2 (außer die O-Schale) eine signifikant kleinere Amplitude. Daher wird vermutet, dass Spezies 2 der in der CSH-Zwischenschicht bzw. an der -Oberfläche sorbierten Spezies (S-Spezies) entspricht im Gegensatz zu Spezies 1, die vom EXAFS-Spektrum betrachtet eher die inkorporierten Spezies (L-Spezies) widerspiegelt.

Bei höheren C/S-Verhältnissen (Spezies 2) ohne Mal können längere Am(III)-Si₂-Abstände ($\sim 3,90 \text{ \AA}$) und längere Am(III)-Ca-Abstände ($\sim 4,48 \text{ \AA}$) als bei niedrigeren C/S-Verhältnissen (Spezies 1) beobachtet werden. Ähnlich lange Abstände wurden in amorphen Eu(III)-Niederschlägen auf CSH-Phasen beobachtet ($R_{\text{Eu-Si}} = 3,75 - 3,81 \text{ \AA}$, $R_{\text{Eu-Ca}} = 3,80 - 3,89 \text{ \AA}$ ¹⁷⁸). Weiterhin kann mithilfe einer Rücktransformation des EXAFS-Signals ein schwerer Rückstreuer, Am(III), (bei $C/S \geq 0,8$, ohne Mal) bei $\sim 4 \text{ \AA}$ identifiziert werden. Eu(III)-Eu(III)-Abstände in amorphem Eu(OH)₃ bzw. Eu₂O₃ liegen zwischen $3,63 - 4,11 \text{ \AA}$ ¹⁷⁸ und die hier gefundenen Am(III)-Am(III)-Abstände im Am(III)-Mal-Feststoff bzw. im Am(III)-Hydroxid-Komplex (Kaptitel 5.1.6) liegen um $\sim 4 \text{ \AA}$. Das deutet auf die Ausfällung eines Am(III)-Feststoffes in den CSH-Phasen hin. Da jedoch die Peaks um $\sim 4 \text{ \AA}$ eine sehr kleine Amplitude aufweisen, kann auf einen geringen Anteil des Am(III)-Feststoffes geschlossen werden. Eine Mitfällung von Ca in diesem Niederschlag würde die leichte Veränderung der CN_{Ca} erklären.

Wie Spezies 2 zeigt auch Spezies 3 (Abbildung 5.35) verglichen mit Spezies 1 Rückstreupeaks mit sehr kleiner Amplitude (Ausnahme O-Peak). Das Spektrum von Spezies 3 (C/S 0,8 und 1,2) konnte nicht mehr zufriedenstellend mit vier Schalen angepasst werden. Lediglich die Strukturparameter einer O- und einer Si-Schale konnten extrahiert werden. Der Am(III)-O- und der Am(III)-Si-Bindungsabstand in Spezies 3 sind deutlich verkürzt gegenüber den jeweiligen Bindungsabständen in den Proben ohne Mal bei gleichem C/S-Verhältnis. Eine Rücktransformation des Bereichs zwischen $2,9 - 4,5 \text{ \AA}$ ($R + \Delta R$) deutet auf das Vorhandensein leichter Rückstreuatome hin. Aufgrund der Ähnlichkeit der FTs von Spezies 2 und 3 kann auf eine anteilig eher sorbierte als inkorporierte Spezies geschlossen werden. Die Am(III)-umgebende Struktur in den Mal-dotierten CSH-Phasen scheint sich jedoch von Spezies 2 zu Spezies 3 signifikant geändert zu haben, sodass die Tobermorit-Struktur keine ausreichend gute Anpassung mehr liefert.

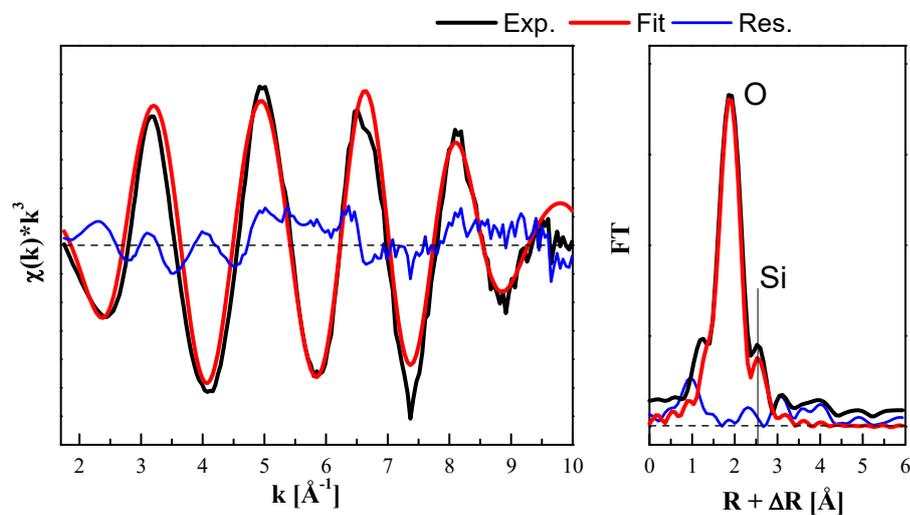


Abbildung 5.35: EXAFS-Spektrum (schwarz) von Spezies 3 bei C/S 1,2 und zugehörige FT (rechts) mit Shell Fit (rot) und Residuum (blau).

5.2.5 IR-Spektroskopie

IR-Untersuchungen wurden zur weiteren strukturellen Charakterisierung der dotierten CSH-Phasen genutzt.

Die reine CSH-Phase (C/S 1,0, Abbildung 5.36 links, schwarze Linie) zeigt ein IR-Spektrum, welches sehr ähnlich zu dem von Tobermorit ist.³²⁴ Alle IR-Banden und deren Zuordnungen sind in Tabelle 5.14 aufgelistet. Die IR-Banden um 900 cm^{-1} , welche Streckschwingungen der Si-O-Bindung repräsentieren, können in Schwingungen der Q¹- und Q²-Tetraeder der Silikat-Schichten unterteilt werden (Erklärung der Qⁿ-Klassifizierung siehe Abbildung 3.12).³²⁴⁻³²⁶ Die Bande bei $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ entspricht der Q²- und die Bande bei 818 cm^{-1} der Q¹-Schwingung. Ausgehend von der Intensität der beiden Banden liegen hier hauptsächlich Q²-Tetraeder vor. Die Si-O-Si-Biegeschwingung wird durch eine Bande bei $\sim 665\text{ cm}^{-1}$ repräsentiert und die Deformationsschwingung der Si-Tetraeder wird bei $\sim 455\text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Es kann davon ausgegangen werden, dass kein Carbonat in den CSH-Proben vorliegt, da keine Banden zwischen $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$ bzw. bei $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden.

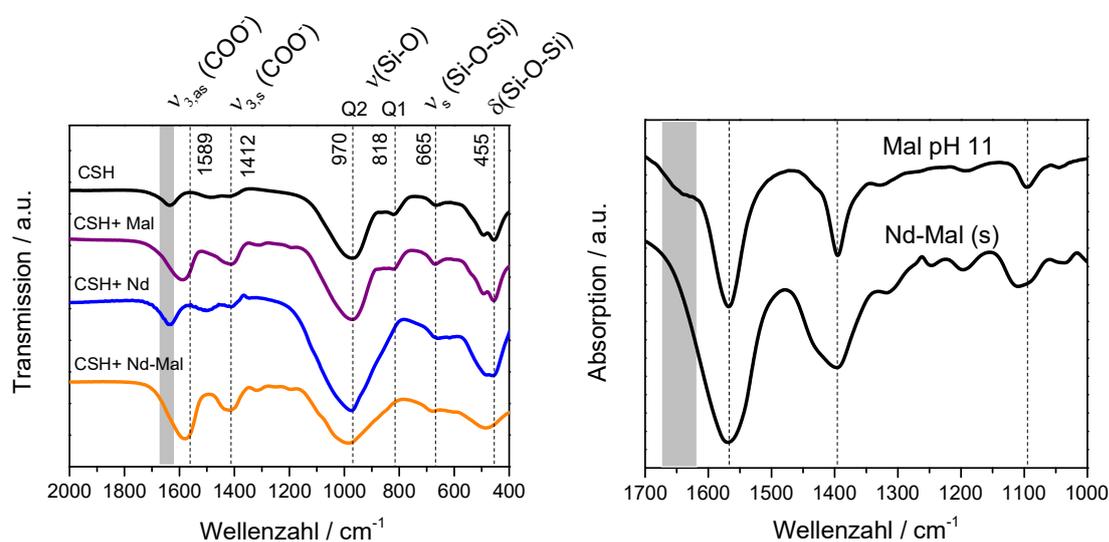


Abbildung 5.36: IR-Transmissionsspektren von verschiedenen dotierten CSH-Phasen als KBr-Presslinge bei C/S 1,0 mit $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Nd(III); $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Mal bzw. $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Mal und $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Nd(III) (links). IR-Absorptionsspektren der wässrigen $10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Mal-Lösung bei $\text{pH } 11$ und des Nd(III)-Mal-Feststoffes ausgefällt bei $\text{pH } 8$ ($I_M = 0,5$; rechts). Die spektrale Region, in der Schwingungen des Lösungsmittels erwartet werden, ist in grau markiert. Zahlen sind in cm^{-1} und entsprechende Bandenzuordnungen in Tabelle 5.14 angegeben.

In Anwesenheit von $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Mal können die antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung $\nu_{3,as}(\text{COO})$ und $\nu_{3,s}(\text{COO})$ der Carboxylatgruppen von Mal bei 1589 bzw. 1412 cm^{-1} beobachtet werden (Abbildung 5.36 links und Tabelle 5.14). Diese sind verglichen zu den $\nu_{as}(\text{COO})$ und $\nu_s(\text{COO})$ Banden in der wässrigen Mal-Lösung bei hohen pH -Werten um 21 bzw. 17 cm^{-1} in den höherfrequenten Bereich verschoben (vgl. Tabelle 5.7). Die Streckschwingung der OH-Gruppe bei 1096 cm^{-1} wird von den $\nu(\text{Si-O})$ -Banden überlagert. Es ist keine Verschiebung oder Intensitätsveränderung der silikat-spezifischen Banden in Anwesenheit von Mal verglichen zu den Banden der reinen CSH-Phase ersichtlich. Das bedeutet, dass Mal als *outer sphere* Komplex an der CSH-Oberfläche bzw. in der CSH-Zwischenschicht sorbiert wird.

Tabelle 5.14: Frequenzen der Bandenmaxima und jeweilige Zugehörigkeit zu den Schwingungsmodi von verschiedenen dotierten CSH-Phasen im Vergleich zum Nd(III)-Mal-Komplex in Lösung. Frequenzen in cm^{-1} .

CSH	Nd(III)-CSH	Mal-CSH	Nd(III)-Mal-CSH	Nd(III)-Mal (s)	Zuordnung
455	461 (480s)	455	486		$\delta(\text{Si-O-Si})$
665	662	669	679		$\nu_5(\text{Si-O-Si})$
822	-	822	-		$\nu(\text{Si-O})\text{Q1}$
970	974	970	986		$\nu(\text{Si-O})\text{Q2}$
-		1412	1418	1396	$\nu_{3,s}(\text{COO})$ von Mal
-		1589	1580	1569	$\nu_{3,as}(\text{COO})$ von Mal

In Anwesenheit von Nd(III) und Mal im 1:1-Verhältnis verändern sich die silikat-spezifischen Banden der CSH-Phasen in stärkerem Maße. Die $\nu_{3,as}(\text{COO})$ - und $\nu_{3,s}(\text{COO})$ -Moden des Liganden verschieben sich um 9 cm^{-1} in den niedrigeren Frequenzbereich bzw. um 6 cm^{-1} in den höheren Frequenzbereich im Vergleich zu den Mal-dotierten CSH-Phasen. Diese Verschiebung könnte Hinweis auf eine Koordination der Mal-Carboxylatgruppen an das Metallkation sein. Da sich die Banden jedoch zusätzlich auch verbreitern, kann dies auch durch intrinsische Faktoren (Körnung, Mahlung des KBr-Pressslings bei der Probenpräparation) verursacht worden sein. Zum Vergleich wurde ein Nd(III)-Mal-Feststoff bei hohen pH -Werten ausgefällt und IR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 5.36 rechts und Tabelle 5.14). Die Frequenzen der $\nu_{as}(\text{COO})$ -, der $\nu_s(\text{COO})$ - und der $\nu(\text{COH})$ -Banden bei 1569 , 1109 bzw. 1396 cm^{-1} in diesem amorphen Feststoff stimmen gut mit den Banden des Mal-Dianions überein. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich bei hohen pH -Wert ein Nd(III)-Mal-Hydroxid-Mischkomplex bildet. Dieser Mischkomplex scheint in den CSH-Phasen nicht vorzuliegen. Dies kann jedoch hier nicht eindeutig geklärt werden, da die IR-Banden in den CSH-Phasen und im Nd(III)-Mal-Feststoff stark verbreitert sind. Die spektrale Aufspaltung der beiden $\nu_3(\text{COO})$ -Banden in den CSH-Feststoffen bzw. der $\nu(\text{COO})$ -Banden im Feststoff deutet auf eine bevorzugte monodentate Koordination des Liganden in den untersuchten Proben hin.

Weiterhin ist eine Verschiebung der Streckschwingung $\nu(\text{Si-O})$ der Q^2 -Tetraeder, der $\nu_5(\text{Si-O-Si})$ - und der $\delta(\text{Si-O-Si})$ - Schwingung zu höheren Wellenzahlen ($\Delta\nu = 16; 14; 31 \text{ cm}^{-1}$) im IR-Spektrum der Nd(III)-Mal-dotierten und teilweise der Nd(III)-dotierten im Vergleich zu den undotierten CSH-Phasen sichtbar. In den CSH-Proben mit Nd(III) verschwindet außerdem die $\nu(\text{Si-O})$ -Schwingung der Q^1 -Tetraeder. Das kann mit der Zunahme des Polymerisationsgrades der CSH-Phasen bzw. mit der Abnahme des relativen Anteils von Q^1 -Tetraedern assoziiert werden.^{324,326} Ähnlich wie es in den CASH-Phasen zu beobachten ist, kann Nd(III) an die Silanol-Gruppen der Si-Dreierketten binden bzw. die Fehlstellen der Q^2_b -Tetraeder besetzen und die Si-O-Ketten vernetzen. Somit erhöht sich der Anteil an Q^2 - Tetraeder bzw. erniedrigt sich der Anteil der Q^1 -Tetraeder.^{260,261,311,327} Da die $\nu(\text{Si-O})$ -Bande der Q^1 -Tetraeder nur in dem IR-Spektrum mit Nd(III) schwächer wird, kann davon ausgegangen werden, dass vor allem das Metallion als

Polymerisationsvermittler dient während Mal wie oben erwähnt als *outer sphere* Komplex sorbiert. Mal scheint jedoch den Effekt von Nd(III) auf die CSH-Phasen zu verstärken. Diese Veränderungen sind erst ab $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Nd(III) in den IR-Spektren sichtbar. Die CSH-Proben mit Nd(III) zeigen zudem bei diesen hohen Additiv-Konzentrationen keine typischen Tobermorit-Peaks in ihren PXRD-Röntgenbeugungsmustern (Abbildung 8.23) mehr. Das weist darauf hin, dass die CSH-Struktur durch Nd(III) verändert wird.

5.2.6 NMR-Spektroskopie

^{29}Si -NMR wurde bereits vielfältig für die Analyse von Hydratations-, Erhärtungs- und Einbauprozessen verschiedener Kationen in Zementpasten eingesetzt,^{327–331,143,145,261,311} da u. a. die Koordination der unterschiedlichen Si-Ketten sehr gut beobachtet werden kann. In dieser Arbeit wurde die NMR-Spektroskopie auf Untersuchungen zum Einfluss von Metallionen und des Zementadditivs Mal auf die CSH-Struktur angewandt. Hierfür wurde Eu(III) anstatt Nd(III) verwendet, da viele Verbindungen mit Nd(III) ferromagnetisch sind und somit eine Rotation im magischen Winkel zur Ausmittelung anisotroper Wechselwirkungen verhindert wird. Alle verwendeten CSH-Proben wurden mittels PXRD untersucht und zeigen die literaturbekannten breiten Peaks, die mit denen von 14 \AA -Tobermorit übereinstimmen (Abbildung 8.14).

Die ^{29}Si -NMR-Spektren der untersuchten CSH-Phasen sind in Abbildung 5.37 dargestellt. Alle integralen Anteile wurden durch Spektrenentfaltung erhalten und sind in Tabelle 5.15 zusammengefasst. ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen generell breite spektrale Signale aufgrund von quadrupolaren Wechselwirkungen zweiter Ordnung bzw. anisotropen Wechselwirkungen (sogar mit Magic Angle Spinning-NMR-Messungen). Die hier bestimmten chemischen Verschiebungen und relativen Anteile von Q^1 und Q^2 (Erklärung der Q^i -Klassifizierung siehe Abbildung 3.12) in der reinen CSH-Phase stimmen sehr gut mit Literaturwerten für ein C/S-Verhältnis von eins überein.^{147,332–334}

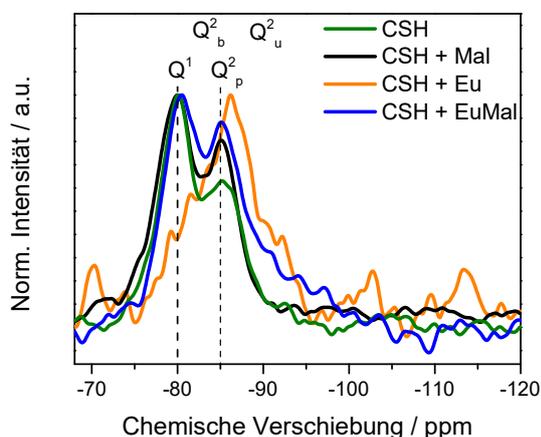


Abbildung 5.37: ^{29}Si NMR Spektrum von der reinen und von verschiedenen dotierten CSH-Phasen mit C/S 1,0. Konzentrationen siehe Tabelle 5.15.

Tabelle 5.15: Chemische Verschiebung und relative Anteile der Si-Q¹- und Si-Q²-Tetraeder in der reinen und in verschiedenen dotierten CSH-Phasen mit C/S 1,0 aus den ²⁹Si-NMR-Spektren, $I_M = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH.

Probe	[Additiv] / mol·L ⁻¹	Q ¹		Q ²		MCL ^{&}
		ppm [#]	% [§]	ppm [#]	% [§]	
Reine CSH-Phase	-	-79,9	64	-85,6	36	3
Reine CSH-Phase C/S 1,2 ³³²	-	-79,5	65	-85,3	35,1	3
CSH + Mal	6·10 ⁻² (Mal)	-79,9	62	-85,4	38	3
CSH + Eu	6·10 ⁻² (Eu(III))	-81,6	18	-86,5	82	11
CSH + EuMal	3·10 ⁻² (Mal) und 3·10 ⁻² (Eu(III))	-80,1	27	-85,3	73	7
CSH + EuMal* (nicht gezeigt)	5,5·10 ⁻² (Mal) und 5·10 ⁻³ (Eu(III))	-80,1	46	-85,4	54	4

– Unsicherheit der Verschiebung ppm ± 0,5; § – Unsicherheit der Anteile ± 10 %; & – Unsicherheit von MCL (mittlere Si-Kettenlänge, engl. *main chain length*) ± 2

In Tabelle 5.15 ist ersichtlich, dass Mal keinen Einfluss auf die Q¹- und Q²-Anteile der Si-Tetraeder hat. Bei den Eu(III)- und Eu(III)-Mal-dotierten CSH-Phasen sinkt der Anteil der Q¹-Tetraeder um bis zu ~ 50 % relativ zu der reinen undotierten CSH-Phase. Gleichzeitig steigt der Anteil der Q²-Tetraeder. Das bedeutet, dass eine Polymerisation, die vor allem durch Eu(III) und Eu(III)-Mal verursacht wird, stattfindet. Diese Verlängerung der Si-Ketten wird durch die Erhöhung der mittleren Si-Kettenlänge (MCL, engl. *main chain length*, siehe Gleichung 4.15 in Kapitel 4.7) in Tabelle 5.15 verdeutlicht. Das bestätigt die Aussagen der IR-Messungen, bei denen ebenfalls eine Abnahme der Q¹-Tetraeder festgestellt werden konnte. Ähnlich wie es bei der Bindung von Aluminium in CASH-Phasen beobachtet wurde^{260,261,311,327}, besetzen die Metallionen die Leerstellen der Q²_b-Tetraeder und verbinden damit die Si-Ketten, was in einer Polymerisation resultiert.

Typischerweise ist die Entschirmung von Si durch Eu(III) (oder Ca) stärker als durch Protonen oder Alkali-Ionen, was zu stärker negativen chemischen Verschiebungen führt. In dieser Arbeit sind die Veränderungen der Positionen der Q¹- und Q²-Signale im ²⁹Si-NMR-Spektrum innerhalb ihrer Unsicherheiten. Durch die Zugabe von Eu(III) wird die Q² Banden leicht in den negativen chemischen Bereich verschoben (Tabelle 5.15), jedoch verschlechtert sich auch das Signal-Rausch-Verhältnis in den ²⁹Si-NMR-Spektren, sodass eine genaue Peakidentifizierung erschwert wird. Durch die Wechselwirkung des paramagnetischen Eu(III)-Ions mit den Si-Tetraedern werden deren Signale stark verbreitert und es verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis. Das weist auf die Anbindung von Eu(III) an die Si-Tetraeder hin.

In den ²⁹Si-NMR-Spektren mit Mal tritt weder eine Linienverbreiterung bzw. eine Linienverschiebung, noch eine Veränderung der Q¹- und Q²-Anteile auf, da Mal nicht mit Si in Kontakt tritt. Das Q²-Signal ist jedoch schmaler verglichen mit der reinen CSH-Phase. In dem Bereich von - 86 bis - 88 ppm sind die Signale der Q²_u-Tetraeder, die in der CSH-Zwischenschicht durch Wasserstoff-Brücken verknüpft sind, zu finden.^{260,261,311,327} Eine Veränderung dieses Signals könnte durch die Bindung von Mal innerhalb der CSH-Zwischenschichten resultieren. Hier soll angemerkt werden, dass eine *outer sphere* Sorption von

Mal nicht nur an der CSH-Oberfläche, sondern auch innerhalb der CSH-Zwischenschicht durchaus möglich ist (persönliche Kommunikation mit Herrn Planck, TUM).

^{13}C -NMR-Spektren wurden zur Identifizierung der koordinativen Anbindung von Mal in den CSH-Phasen aufgenommen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Natrium-Mal zeigt hervorragende Übereinstimmung zu Literaturwerten (Abbildung 8.24). Die Signale im Spektrum konnten den jeweiligen C-Atomen von Mal zugeordnet werden (Abbildung 5.38 und Tabelle 8.5). Die Positionen der ^{13}C -Signale der Mal- und der Eu(III)-Mal-dotierten CSH-Phasen sind beide sehr ähnlich zu denen der Na-Mal-Vergleichsprobe. Die Signale in den ^{13}C -Spektren der CSH-Proben sind jedoch verglichen mit dem ^{13}C -Spektrum des Na-Mals deutlich verwaschter und breiter, was dem amorphen Charakter der CSH-Phasen zuzuordnen ist bzw. auf die Bildung von leicht heterogenen Mal-Spezies in den CSH-Phasen hindeutet. Das Signal des C_2 -Atoms in den CSH-Proben verschiebt sich um 2 ppm ins Tieffeld. Das könnte durch eine Deprotonierung der OH-Gruppe verursacht werden, da die CSH-Phasen einen deutlich höheren pH -Wert haben als das Na-Mal. Die Ähnlichkeit der gemessenen ^{13}C -Spektren lässt darauf schließen, dass Mal in allen Proben in ähnlicher Koordination/Konfiguration vorliegt (außer einer möglichen Deprotonierung der OH-Gruppe). Eine Eu(III)-Komplexierung mit Mal wird daher unwahrscheinlich und ein *outer sphere* Sorptionskomplex von Mal in den CSH-Phasen, auch in Anwesenheit von Eu(III) wird bestätigt.

Diese Ergebnisse deuten auf eine separate Bindung von Eu(III) und Mal in den CSH-Phasen hin, auch wenn diese gleichzeitig als Komplex zu der CSH-Suspension zugegeben wurden.

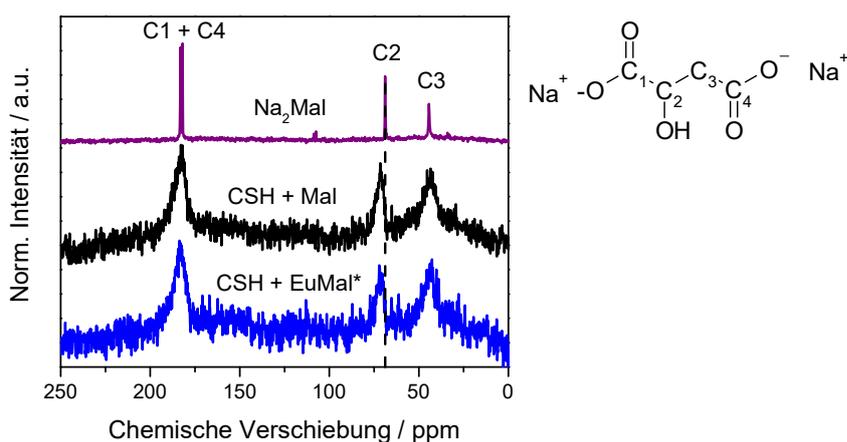


Abbildung 5.38: ^{13}C -NMR-Spektren von Natrium-Malat und dotierten CSH-Phasen mit C/S 1,0 mit entsprechender Zuordnung der C-Atome gemäß der Molekülstruktur von Mal (rechts); Konzentrationen siehe Tabelle 5.15.

Die ^1H -NMR-Spektren (Abbildung 8.25) aller Proben mit CSH-Phasen zeigen bei 1 ppm das Vorhandensein von OH-Gruppen in der CSH-Struktur (Silanol-Gruppen), bei 3 - 4 ppm H-verbrücktes Wasser und zwischen 5 - 6 ppm in den Zwischenschichten/Oberfläche der CSH-Phasen als $\text{SiO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ gebundenes Wasser. Die Signale der Eu(III)/Eu(III)-Mal-dotierten Proben ändern sich leicht bezüglich ihrer Intensität und Verschiebung, vor allem die H-verbrückten Wassersignale nehmen verglichen mit der reinen CSH-Phase ab. Generell sind die Signale in den ^1H -NMR-Spektren jedoch sehr breit und daher schwer zu interpretieren. Im ^1H -NMR-Spektrum von Na-Mal ist die OH-Gruppe bei 1,3 ppm und das gebundene Kristallwasser bei 4,8 ppm erkennbar.

5.2.7 Interpretation der Ergebnisse des Ln(III)/An(III)-Mal-CSH-Systems

Im binären Ln(III)/An(III)-CSH-System findet eine nahezu quantitative Aufnahme ($\geq 99\%$) der Ln(III)/An(III) in die CSH-Phasen statt. IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten zudem auf eine Erhöhung des Vernetzungsgrads der Si-Tetraeder durch das Metallion hin. Bei C/S-Verhältnissen bis ~ 1 konnten zwei Sorptionsspezies identifiziert werden (Abbildung 5.39 links): eine inkorporierte Spezies, die innerhalb der CaO-Schicht vollständig dehydratisiert vorliegt (L-Spezies) und eine in der CSH-Zwischenschicht bzw. an der CSH-Oberfläche befindliche *inner sphere* sorbierte Metall-Spezies mit 1 - 3 verbleibenden Wassermolekülen (S-Spezies). Beide Speziesgruppen verteilen sich homogen innerhalb der CSH-Struktur und weisen eine Vielzahl ähnlicher chemischer Umgebungen auf. Beide Spezies konnten unabhängig vom C/S-Verhältnis beobachtet werden. Bei hohen C/S-Verhältnissen ≥ 2 tritt eine weitere Metall-Spezies auf. Da sich Portlandit nur bei diesen hohen C/S-Verhältnissen bildet, ist zu vermuten, dass diese dritte Spezies damit in Wechselwirkung steht. Bei hohen Metallkonzentrationen (ab $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ M) kann es zusätzlich zu Ausfällungsreaktionen von Metall-Hydrolysekomplexen kommen.

Im binären Mal-CSH-System wurde in Batchexperimenten festgestellt, dass bei einem C/S-Verhältnis von 0,4 und Zusatz von Mal im Unterschuss nur $\sim 20\%$ Mal in die CSH-Phasen aufgenommen werden. Bei höheren C/S-Verhältnissen nimmt die Aufnahme von Mal in die CSH-Phasen zu. Das deutet darauf hin, dass Ca im Sorptionsprozess eine entscheidende Rolle einnimmt. Diese C/S-Abhängigkeit der Mal-Sorption lässt vermuten, dass durch Zementdegradation (niedriges C/S-Verhältnis) Mal und ähnliche Zementadditive aus dem Zementstein ausgelaugt würden (Abbildung 5.39 Mitte). Die Mal-Sorption erfolgt als *outer sphere* Komplex des Ca. Dies könnte sowohl auf der CSH-Oberfläche als auch in der CSH-Zwischenschicht geschehen. IR- und NMR-Messungen zeigen keinen Einfluss von Mal auf die Si-Tetraeder.

Im ternären Ln(III)/An(III)-Mal-CSH-System, d. h. bei Zugabe von Mal – sowohl im stöchiometrischen Verhältnis als auch im Überschuss im Vergleich zu Ln(III)/An(III) – wird die quantitative Aufnahme ($\geq 99\%$) von Ln(III)/An(III) in die CSH-Phasen unabhängig vom C/S-Verhältnis nur wenig beeinflusst. Die S- und L-Spezies verändern sich jedoch strukturell stark, d.h. Bindungsabstände und Symmetrie werden beeinflusst.

Bei niedrigem C/S-Verhältnis liegen die S- und L-Spezies in Anwesenheit von Mal in einem leicht stärkeren Ligandenfeld vor, was sich in einer leichten Rotverschiebung der Anregungsspektren von Eu(III) zeigt. Außerdem erhöhen sich die Am(III) und Eu(III)-Fluoreszenzlebenszeiten leicht. Bei dem in diesen CSH-Phasen vorherrschenden $pH \sim 10$ ist eine Metall-Mal-Komplexierung zwar nicht mehr dominant, aber noch möglich. Eine Aufnahme dieses Komplexes in die CSH-Phasen könnte eine mögliche Ursache für die spektroskopischen Veränderungen sein (Abbildung 5.39 rechts).

Bei C/S-Verhältnissen ~ 1 konnten voneinander unabhängige Aufnahmemechanismen sowohl des Metalls als auch des Liganden in die CSH-Phasen festgestellt werden. Die quantitative Metall-Sorption in/an die CSH-Phasen wird nicht von Mal beeinflusst, auch wenn es im Überschuss vorliegt. Ebenfalls wird die Aufnahme von Mal nur minimal durch die Anwesenheit von Metallionen beeinflusst. ^{13}C -NMR-Messungen des Mals bestätigen dies.

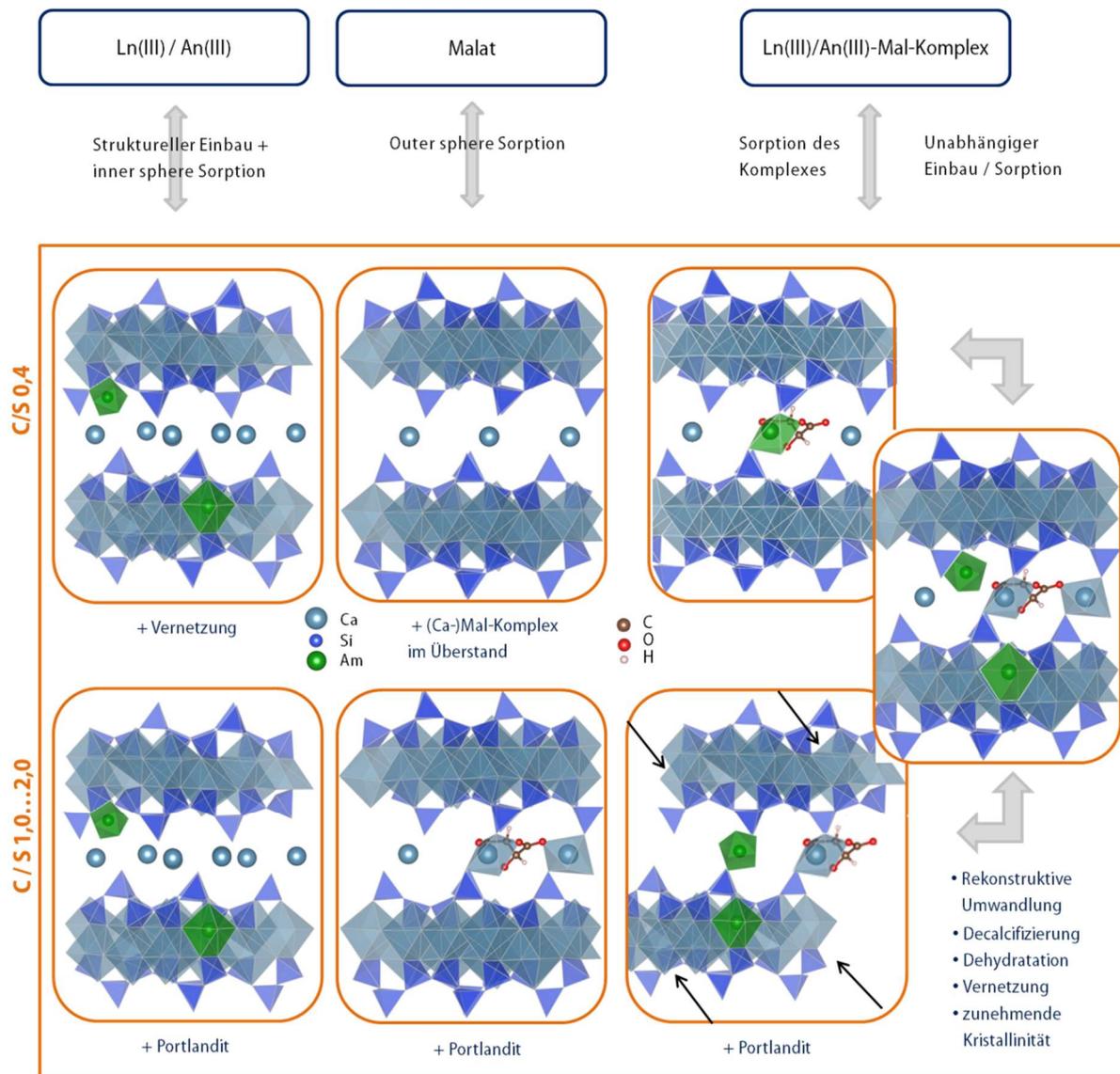


Abbildung 5.39: Schematische Darstellung der ermittelten Speziesgruppen innerhalb des untersuchten Ln(III)/An(III)-Mal-CSH-Systems in Abhängigkeit des C/S-Verhältnisses und möglicher Umwandlungsprozess der CSH-Phasen durch den Einfluss von Mal.

In den Cm(III)-Fluoreszenzspektren werden die Anregungs- und Emissionsmaxima durch die Anwesenheit von Mal leicht beeinflusst. Die Spektren zeigen außerdem hochaufgelöste Cm(III)-Emissionspeaks mit Mal, was durch eine erhöhte Kristallinität bzw. einen höheren Ordnungsgrad der S- und L-Spezies erklärt werden kann. Die Dreifachaufspaltung im Emissionsspektrum mit Mal ist auf eine hochsymmetrische Spezies zurückzuführen.

EXAFS-Spektren der Am(III)-Sorptionen zeigen die Präsenz einer Spezies in Anwesenheit von Mal und $C/S \geq 0,8$, die von einer O- und einer Si-Schale umgeben ist. Dies steht im Kontrast zu der Spezies bei niedrigen C/S-Verhältnissen ($C/S < 0,8$), die in Anwesenheit von Mal in einer Umgebung mit einer O-, zwei Si- und einer Ca-Schale(n) (tobermorit-ähnlich) vorliegt.

Aus IR- und NMR-Messergebnissen ist bei Anwesenheit von Metallkationen und Mal zudem ein höherer Vernetzungsgrad der Si-Tetraeder im Vergleich zur reinen CSH-Phase zu beobachten. Dies wird vor

allem durch das Metallkation hervorgerufen. TGA-Messungen zeigen, dass bei hohen Metall- bzw. Metall- und Ligandkonzentrationen ($[M] > 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) keine Phasenumwandlung der CSH-Phasen zu Wolastonit mehr stattfindet. Zusammenfassend kann daher auf eine strukturelle Umwandlung der CSH-Phasen bei hohen Metallkonzentrationen geschlossen werden (Abbildung 5.39 rechts).

Bei hohen C/S-Verhältnissen von ~ 2 ist Portlandit in den CSH-Phasen vorhanden. Die Fluoreszenzlebenszeiten der in die CSH-Phasen sorbierten Metallspezies verkürzen sich im Vergleich zu kleineren C/S-Verhältnissen in Anwesenheit des Portlandits. Die Präsenz von Mal in den CSH-Phasen beeinflusst die Metall-Portlandit-Spezies und deren Fluoreszenzlebenszeit, indem Mal die Ca-Ionen komplexiert. Mal verzögert somit die Bildung von Portlandit. Die S- und L-Spezies zeigen mit Mal eine geordnete, kristalline Umgebung, ähnlich wie es bei $C/S \sim 1$ zu erkennen war.

Die Existenz von Metall-Mal-(Hydroxid)Mischkomplexen in den CSH-Phasen konnte unter den in dieser Arbeit genutzten experimentellen Bedingungen nicht eindeutig geklärt werden.

Durch den in dieser Arbeit genutzten Multi-Methodenansatz war es möglich, einen unabhängigen Bindungsmechanismus von Ln(III)/An(III) und Mal an/in CSH-Phasen ($C/S \sim 1$) zu identifizieren. Die Konzentration des Metalls (bzw. des Mals) spielt bei den beschriebenen strukturellen Veränderungen der CSH-Phasen bzw. bei der Detektion dieser Veränderungen eine entscheidende Rolle. Die hydrationsverzögernde Wirkung der α -Hydroxycarboxylate und die bekannte starke Ca-Komplexierung können die CSH-Phasen in Anwesenheit von Ln(III)/An(III) „schrumpfen“ lassen und durch strukturelle Umwandlungen den kristallinen Anteil erhöhen. Durch die Anwesenheit des Liganden ergibt sich eine hochsymmetrische Metallspezies in einer geordneten CSH-Struktur, der wahrscheinlich nur eine geringe Anzahl an Sorptionsplätzen zur Verfügung steht und diese damit nur bei geringen Metallkonzentrationen detektiert werden kann.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Komplexbildungsreaktionen von dreiwertigen Lanthaniden (Ln) und Actiniden (An) mit (α -hydroxy-)carboxylathaltigen Betonzuschlagmitteln (BZM) in An- und Abwesenheit von Calciumsilikathydrat (CSH)-Phasen untersucht. Als Modellligand für BZM diente in dieser Arbeit das α -Hydroxycarboxylat Malat (Mal). Lactat (Lac) und Oxalat (Oxa) wurden als weitere (α -Hydroxy-)Carboxylate neben Mal in untergeordnetem Maße betrachtet. Als Vertreter der 4f- und 5f-Elemente wurden aufgrund ihrer ähnlichen Ionenradien Nd(III) und Am(III) ⁴⁸, und aufgrund der außergewöhnlichen Lumineszenzeigenschaften zusätzlich Eu(III) und Cm(III) ausgewählt. Die erzielten Ergebnisse erlauben eine umfassende Beschreibung der Wechselwirkungen auf thermodynamischer und molekularstruktureller Ebene.

Komplexbildungsreaktionen

Durch einen methodenübergreifenden Ansatz – spektroskopische, theoretische Techniken und Titrationskalorimetrie – war es möglich, ein tiefes molekulares und thermodynamisches Verständnis der Mal-Komplexbildung dreiwertiger Nd(III)-, Eu(III)- und Am(III)-Kationen zu erlangen. Die Untersuchungen der wässrigen Speziation mit Nd(III) und Eu(III) bestätigten die Existenz von jeweils zwei Mal-Komplexen mit einer 1:1 bzw. 1:2 Stöchiometrie. Die Identifizierung einzelner chemischer Spezies und deren Einzelkomponentenspektren aus spektralen Mischungen erfolgte u. a. durch die Nutzung der Datenauswertungsmethode PARAFAC. Komplexe mit höherer Stöchiometrie wurden unter den hier gewählten Bedingungen nicht beobachtet.

In wässriger Lösung bindet Mal die Kationen der 4f- und 5f-Gruppe über einen tridentaten Chelatring, an dem sowohl die α -Hydroxylgruppe als auch beide Carboxylatgruppen beteiligt sind (Strukturmodell in Abbildung 6.1 oben), was die chemische Homologie dieser beiden Elementgruppen bestätigt. Diese tridentate Koordination konnte spektroskopisch und mittels molekuldynamischer Berechnungen eindeutig nachgewiesen werden (Kapitel 5.1.4 und 5.1.5). Die Präsenz von protonierten Komplexspezies $\text{Nd}(\text{HMal})^{2+}$ und $\text{Nd}(\text{HMal})_2^+$, wie sie in der Literatur postuliert wurden, erscheint aufgrund der erzielten Resultate unwahrscheinlich.

Die kalorimetrischen Experimente erlaubten sowohl die Bestimmung der Stabilitätskonstanten als auch der Enthalpien und Entropien der Komplexbildungsreaktionen von Mal mit Nd(III) und Am(III) (Kapitel 5.1.1). Die extrapolierten Stabilitätskonstanten der Nd(III)-Mal-Komplexe mit $\log \beta_1^0 \sim 6$ und $\log \beta_2^0 \sim 9$ nehmen eine mittlere Position zwischen den Systemen Succinat (oder Malonat) und Oxalat ein, die jeweils durch etwa eine Größenordnung getrennt sind (siehe Zusammenstellung extrapolierter Stabilitätskonstanten in Tabelle 8.6). Da diese Liganden Ringstrukturen in ihren jeweiligen Metallkomplexen bilden und die Stabilitätskonstante der Mal-Komplexe in vergleichbarer Größenordnung liegt, erscheint die Interpretation der Bildung eines Chelatringes im Mal-System auch durch die thermodynamischen Daten konsistent. Der Beitrag einer α -Hydroxylgruppe zur Erhöhung der Stabilitätskonstanten kann durch einen Vergleich der Succinat- (keine OH-Gruppe) und Mal-Komplexe auf eine Größenordnung abgeschätzt werden. Die Präsenz einer zusätzlichen funktionellen Carboxylgruppe neben der Hydro-

xylgruppe, wie in den Ln(III)/An(III)-Komplexen des dianionischen Citratliganden, erhöht die Stabilitätskonstante weiter um eine halbe Größenordnung. Wird diese Carboxylgruppe noch ionisiert, wie es im trianionischen Citratliganden der Fall ist, kann sich die entsprechende Stabilitätskonstante weiter um fast drei Größenordnungen (verglichen zum Mal-System) erhöhen (Tabelle 8.6). Die deutlich kleinere Komplexbildungskonstante des 1:1 Eu(III)-Lac-Komplexes im Vergleich zum 1:1 Nd(III)-Oxa-Komplex verdeutlicht, dass die Stabilisierung eines 5-Ringes durch eine Hydroxyl-Gruppe, wie sie bei Lac vorliegt weniger effizient als die Stabilisierung durch die zwei Carboxylat-Gruppen des Oxa ist. Außerdem bestätigt die kleinere Stabilitätskonstante des 1:1 Eu(III)-Lac-, verglichen mit dem 1:1 Nd(III)-Mal-Komplex, dass Mal neben einem 5-gliedrigen Chelatring auch in einem 6- und 7-gliedrigen Chelatring koordiniert.

Weiterhin konnte eine gute Übereinstimmung der spektroskopisch bestimmten Koordinationszahlen aus ITC- bzw. UV-Vis-Messungen und aus der ITFA-Analyse der EXAFS-Spektren festgestellt werden. Dies spiegelt eine Gesamtkonsistenz der genutzten Methoden bezüglich der bestimmten thermodynamischen Daten innerhalb des Ln(III)/An(III)-Mal-Systems wieder (Kapitel 5.1.5).

Mithilfe der hier bestimmten Enthalpiewerte können die ermittelten Stabilitätskonstanten auf höhere Temperaturen extrapoliert werden. Dies ist ein wichtiger Aspekt in einem Endlager für wärmeentwickelnde nukleare Abfälle, in dem auch deutlich höhere Temperaturen als unter Normalbedingungen berücksichtigt werden müssen. Da die Komplexbildungsenthalpien der Ln(III)/An(III)-Ligand-Systeme im Standardzustand ($I_m = 0$) vorwiegend endotherm sind (entropiegetrieben), ist anzunehmen, dass höhere Temperaturen diese Komplexbildungsreaktionen begünstigen. In realen Lösungen sind jedoch hohe Ionenstärken insbesondere für Ton- oder Salzformationen relevant. Bei zunehmender Ionenstärke zeigen sowohl die untersuchten Komplexbildungs-, als auch die Protonierungsreaktionen einen Übergang von endothermen zu exothermen Reaktion. Damit wiederum werden diese Reaktionen bei höheren Temperaturen unterdrückt.

Die Präsenz einer stabilisierenden Hydroxylgruppe hat großen Einfluss auf die jeweilige Molekülstruktur der Komplexe bzw. auf Konformationsänderungen bei auftretenden Konkurrenzreaktionen. Dies kann vor allem im alkalischen pH -Bereich ($pH > 10$) beobachtet werden, da dort Hydroxospezies dominant werden. Am Beispiel von Succinat konnte gezeigt werden, dass durch die Abwesenheit der Hydroxylgruppe, verglichen zu Mal, eine Ausfällung eines An(III)-Ligand-Komplexes und eine Änderung der Koordination schon bei niederen pH -Werten eintritt. Dagegen verbleibt Mal im untersuchten Am(III)-Mal-Feststoff in der tridentaten Struktur. Bei hohen pH -Werten kann somit von einer eingeschränkten Mobilität von Ln(III)/An(III)-Ligand-Komplexen in einem nuklearen Endlager ausgegangen werden. Um die Präsenz möglicher löslicher ternärer Ln(III)/An(III)-OH-Mal-Komplexe zu klären, müssen weitere Arbeiten erfolgen.

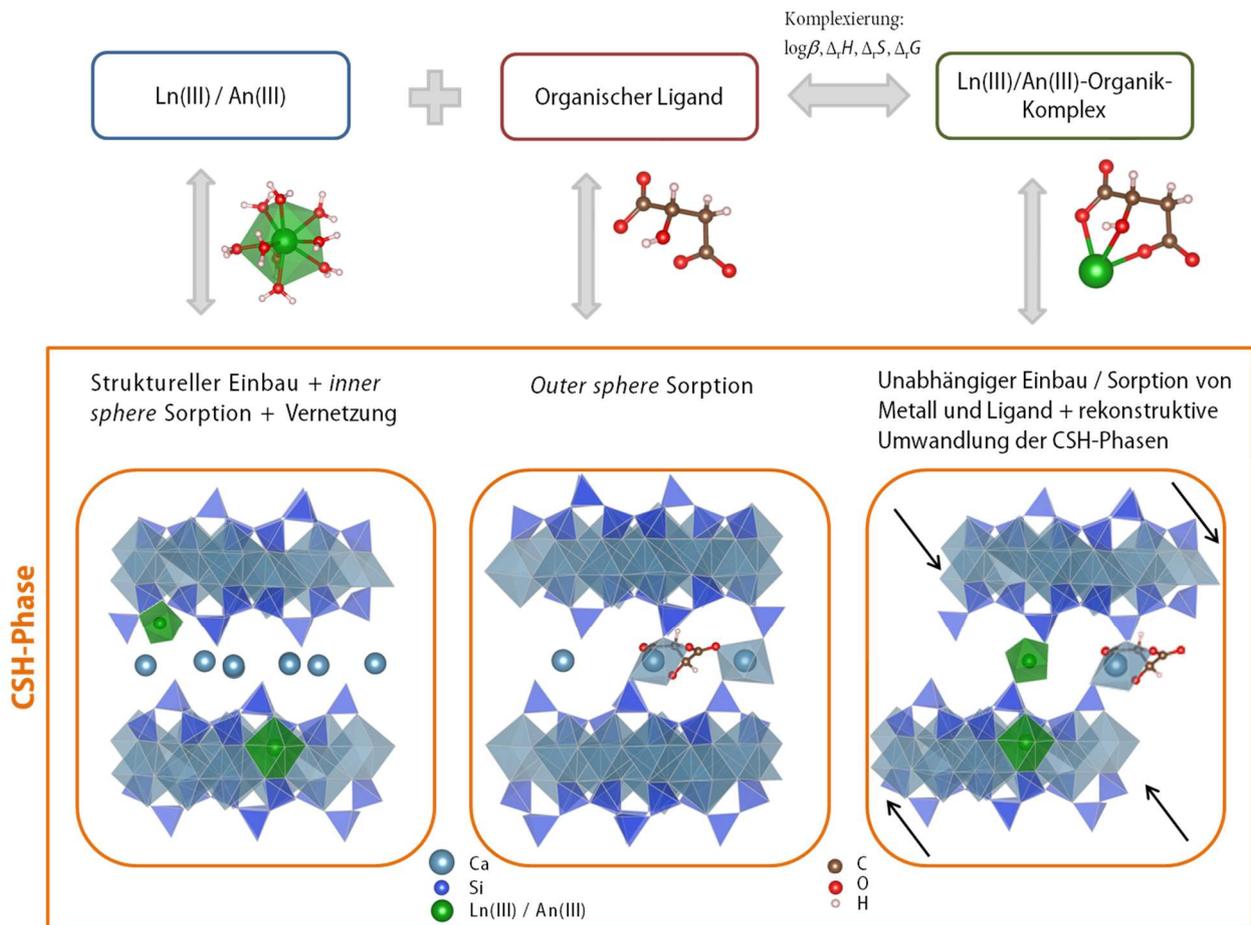


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Die tridentate Koordination von Ln(III)/An(III) mit Mal und entsprechende thermodynamische Daten wurden im ersten Teil der Arbeit ermittelt (oben). Im zweiten Teil wurde das Ln(III)/An(III)-Mal-CSH-System untersucht und ein möglicher Umwandlungsprozess der CSH-Phasen durch den Einfluss von Mal identifiziert (unten). H- und O-Atome innerhalb der CSH-Struktur wurden zur Vereinfachung vernachlässigt.

Zementsystem

Im binären Ln(III)/An(III)-CSH-System erfolgt eine nahezu quantitative Aufnahme ($\geq 99\%$) der Ln(III)/An(III) in die CSH-Phasen. IR- und NMR-Messergebnisse deuten zudem auf eine Erhöhung des Vernetzungsgrads der Si-Tetraeder durch das Metallion hin. Bei C/S-Verhältnissen bis ~ 1 konnten zwei Sorptionsspezies identifiziert werden (Abbildung 6.1 unten links): eine inkorporierte *Long*-Spezies, die innerhalb der CaO-Schicht vollständig dehydratisiert vorliegt (L-Spezies) und eine in der CSH-Zwischenschicht bzw. an der CSH-Oberfläche befindliche *inner sphere* sorbierte Metall-*Short*-Spezies mit 1 - 3 verbleibenden Wassermolekülen (S-Spezies). Beide Spezies verteilen sich homogen innerhalb der CSH-Struktur und weisen eine Vielzahl ähnlicher chemischer Umgebungen auf. Beide Spezies konnten unabhängig vom C/S-Verhältnis beobachtet werden. Bei hohen C/S-Verhältnissen ≥ 2 tritt eine weitere Metall-Spezies auf. Da sich Portlandit nur bei diesen hohen C/S-Verhältnissen bildet, ist zu vermuten, dass diese dritte Spezies damit in Wechselwirkung steht. Bei hohen Metallkonzentrationen (ab $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ M) kann es zusätzlich zu Ausfällungsreaktionen von Metall-Hydrolysekomplexen kommen.

Ergebnisse der Batchexperimente mit Mal an CSH-Phasen zeigen, dass bei einem C/S-Verhältnis von 0,4 und Zusatz von Mal im Unterschuss nur $\sim 20\%$ Mal in die CSH-Phasen aufgenommen werden. Bei höheren C/S-Verhältnissen nimmt die Aufnahme von Mal in die CSH-Phasen zu, was auf eine entscheidende Rolle dass Ca bei der Sorption von Mal schließen lässt. Diese C/S-Abhängigkeit der Mal-Sorption zeigt, dass durch Zementdegradation (niedriges C/S-Verhältnis) Mal und ähnliche Zementadditive aus dem Zementstein ausgelaugt würden (Abbildung 6.1 unten Mitte). Mal wird durch eine Ca-vermittelte *outer sphere* Sorption sowohl auf der CSH-Oberfläche als auch in die CSH-Zwischenschicht aufgenommen. IR- und NMR-Messungen zeigen keinen Einfluss von Mal auf die Si-Tetraeder.

Im ternären Ln(III)/An(III)-Mal-CSH-System liegen die S- und L-Spezies bei niedrigem C/S-Verhältnis in Anwesenheit von Mal in einem leicht stärkeren Ligandenfeld vor als bei höherem C/S-Verhältnis. Bei dem in diesen CSH-Phasen vorherrschenden $pH \sim 10$ ist eine Metall-Mal-Komplexierung zwar nicht mehr dominant, aber noch möglich. Eine Aufnahme dieses Komplexes bzw. eines Metall-Mal-(Hydroxid)Mischkomplexes in die CSH-Phasen könnte eine mögliche Ursache für die spektroskopischen Veränderungen sein.

Im ternären Ln(III)/An(III)-Mal-CSH-System ($C/S \sim 1$) wird die quantitative Metall-Sorption in/an die CSH-Phasen von Mal nicht, und ebenso, die Aufnahme von Mal nur minimal durch die Anwesenheit der Metallionen beeinflusst. Das heißt, dass voneinander unabhängige (Ab-)Sorptionspfade für die Metallionen und die Ligandmoleküle vorliegen. ^{13}C -NMR-Messungen des Mals bestätigen dies. Die S- und L-Spezies verändern sich strukturell und zeigen im Fall des Cm(III) eine erhöhte Kristallinität bzw. einen erhöhten Ordnungsgrad und erhöhte Symmetrie im Gegensatz zu den Proben ohne Mal. EXAFS-Spektren der Am(III)-Sorptionen zeigen die Präsenz einer Spezies in Anwesenheit von Mal und $C/S \geq 0,8$, die von einer O- und einer Si-Schale umgeben ist. Dies steht im Kontrast zu der Spezies bei niedrigen C/S-Verhältnissen ($C/S < 0,8$), die in Anwesenheit von Mal in einer Umgebung mit einer O-, zwei Si- und einer Ca-Schale(n) (tobermorit-ähnlich) vorliegt. Aus IR- und NMR-Messergebnissen ist bei Anwesenheit von Metallkationen und Mal zudem ein höherer Vernetzungsgrad der Si-Tetraeder im Vergleich zur reinen CSH-Phase zu beobachten. Dies wird vor allem durch das Metallkation hervorgerufen. TGA-Messungen zeigen, dass bei hohen Metall- bzw. Metall- und Ligandkonzentrationen ($[M] > 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) keine Phasenumwandlung der CSH-Phasen zu Wollastonit mehr stattfindet. Daher kann auf eine strukturelle Umwandlung der CSH-Phasen geschlossen werden, die vermutlich durch die hydrationsverzögernde Wirkung der α -Hydroxycarboxylate und eine starke Ca-Komplexierung begünstigt wird (Abbildung 6.1 unten rechts). Durch die Anwesenheit des Liganden ergibt sich eine hochsymmetrische Metallspezies in einer geordneten CSH-Struktur, der wahrscheinlich nur eine geringe Anzahl an Sorptionsplätzen zur Verfügung steht und diese damit nur bei geringen Metallkonzentrationen detektiert werden kann.

Bei hohen C/S-Verhältnissen von ~ 2 ist Portlandit in den CSH-Phasen vorhanden. Die Fluoreszenzlebenszeiten der in die CSH-Phasen sorbierten Metallspezies verkürzen sich im Vergleich zu kleineren C/S-Verhältnissen in Anwesenheit des Portlandits. Die Präsenz von Mal in den CSH-Phasen beeinflusst die Metall-Portlandit-Spezies und deren Fluoreszenzlebenszeit, indem Mal die Ca-Ionen komplexiert. Mal verzögert somit die Bildung von Portlandit. Die S- und L-Spezies zeigen mit Mal eine geordnete, kristalline Umgebung, ähnlich wie es bei $C/S \sim 1$ zu erkennen war.

In dieser Arbeit konnte mittels ausgewählter spektroskopischer Methoden ein Prozessverständnis zum Einfluss von Mal auf die Metall-Rückhaltung in CSH-Phasen auf molekularer Ebene generiert werden. Es zeigte sich, dass Mal (und ähnliche α -Hydroxycarboxylate) keinen Einfluss auf das Rückhaltevermögen der untersuchten Metallspezies in den CSH-Phasen unter den hier genutzten Bedingungen haben,

sondern lediglich den Grad der Ordnung, d. h. die Kristallinität der CSH-Phasen und die Struktur der CSH-Phasen verändern. Die organischen Liganden werden dabei selbst als *outer sphere* Komplexe in die CSH-Phasen sorbiert. Es findet keine Desorption des Metalls durch Bildung von löslichen Metall-Ligand-Komplexen statt. Dies ist ein wichtiger Aspekt für die dauerhafte Immobilisierung von An in einem nuklearen Endlager.

Durch die amorphe Struktur der CSH-Phasen ist die strukturelle Aufklärung der Sorptionsspezies stark begrenzt. Außerdem können durch spektroskopische Methoden nur Mischspektren der verschiedenen Spezies aufgenommen werden. Für die Zukunft könnten daher molekulardynamische Berechnungen für eine Identifizierung der Sorptionstellen für Metallionen in den CSH-Phasen von Nutzen sein. In Monte-Carlo-Simulationen kann nach Substitution einzelner oder mehrerer Ca- durch Metallionen die Aufnahme von Radionukliden in CSH-Strukturen simuliert werden. Die daraus theoretisch berechneten EXAFS- oder Fluoreszenzspektren können dann mit experimentellen Spektren verglichen werden.

Mal wurde als Modellligand für BZM eingesetzt. Auf dieser Grundlage können zukünftig weitere Untersuchungen mit industriell genutzten makromolekularen Superplastizisern erfolgen. Außerdem zeigen neben CSH-Phasen auch weitere Zementphasen, wie die Calcium-Aluminat-Phasen eine hohe Affinität zu Radionukliden und können somit die Sorptionsprozesse in Zementsystemen beeinflussen.

7 Anhang Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

A. Skerencak-Frech, F. Taube, P. L. Zanonato, M. Acker, P. J. Panak, P. Di Bernardo, 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 $\Delta_r S_{m,n}$, *Thermochim. Acta*, 2019, **678**, 178316.

F. Taube, B. Drobot, A. Rossberg, H. Foerstendorf, M. Acker, M. Patzschke, M. Trumm, S. Taut, T. Stumpf, Thermodynamic and structural studies on the Ln(III)/An(III) malate complexation, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**(1), 368-381.

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

N. Kelly, F. Taube, K. Gloe, T. Doert, W. Seichter, A. Heine, J. J. Weigand, K. Gloe, Spacer-controlled supramolecular assemblies of Cu(II) with Bis(2-Hydroxyphenylimine) ligands. from monoligand complexes to double-stranded helicates and metallomacrocycles, *Crystals*, 2016, **6**, 120.

Konferenzbeiträge

Vortrag: F. Taube, A. Rossberg, M. Acker, T. Stumpf, Retention of An(III)/Ln(III) malate complexes in CSH phases, 5th International Workshop on Mechanism and Modelling of Waste/Cement Interaction, Karlsruhe, Deutschland, 25. - 27. März 2019.

Vortrag: F. Taube, A. Rossberg, H. Foerstendorf, M. Acker, T. Stumpf, Ln(III)/An(III) sorption on CSH phases and the influence of malate, 4th Advanced Techniques in Actinide Spectroscopy, Nizza, Frankreich, 06. - 09. November 2018.

Vortrag: A. Rossberg, F. Taube, M. Trumm, M. Acker, T. Stumpf, Complex formation of americium with malate: Linking EXAFS with AIMD simulations and XRD, 4th Advanced Techniques in Actinide Spectroscopy, Nizza, Frankreich, 06. - 09. November 2018.

Posterbeitrag: F. Taube, M. Acker, A. Rossberg, T. Stumpf, Investigations on the intercalation of An(III)/Ln(III)-malate complexes in CSH phases, 2nd Workshop on C-S-H containing aluminium: C-A-S-H II, Dübendorf, Schweiz, 22. - 23. April 2018.

Posterbeitrag: F. Taube, M. Acker, B. Drobot, A. Rossberg, H. Förstendorf, M. Patzschke, S. Taut, T. Stumpf, A multi-method investigation of An(III)/Ln(III)-malate complexes, 16th International conference on chemistry and migration behavior of actinides and fission products in the geosphere, Barcelona, Spanien, 10. - 15. September 2017.

Posterbeitrag: F. Taube, M. Acker, S. Taut, T. Stumpf, Spectroscopic and microcalorimetric studies on An(III)/Ln(III) complexes formed by the cement additive malate, 9th International conference on nuclear and radiochemistry, NRC09, Helsinki, Finnland, 29. August - 02. September 2016.

Posterbeitrag: F. Taube, M. Müller, M. Acker, S. Taut, T. Stumpf, An ITC study on protonation and complexation reactions of small organic ligands, Workshop on Actinide-Brine-Chemistry ABC-Salt (IV), Heidelberg, Deutschland, 14. - 15. April 2015.

8 Anhang Tabellen und Abbildungen

Tabelle 8.1: Konditionelle Stabilitätskonstanten für Mal-Komplexierungsreaktionen mit verschiedenen dreiwertigen Metallionen aus der Literatur bei $T = 25\text{ °C}$.

Ln(III)	Ionenstärke / Medium	n	$\log \beta_n$	Referenz / Methode
Nd	0,1 M KNO_3	1	$4,65 \pm 0,17$	²⁰⁷ , spec
		2	$7,17 \pm 0,15$	
Nd	0,1 M NaClO_4	1	$4,77 \pm 0,01$	³³⁵ , pot
		2	$7,94 \pm 0,02$	
Nd	0,2 M NaClO_4	1	$4,45 \pm 0,01$	³³⁶ , pot
Nd	0,1 M KCl	1	$4,60 \pm 0,02$	²⁹⁰ , pot
		2	$9,16 \pm 0,03$	
Nd	0,1 M KCl	1	$5,12 \pm 0,02$	²⁰⁸ , pot [†]
		2	$8,76 \pm 0,05$	
		3	$11,68 \pm 0,11$	
Gd	0,1 M NaClO_4	1	$4,74 \pm 0,03$	³³⁷ , pot
		2	$7,68 \pm 0,08$	
Eu	0,1 M NaClO_4	1	$4,85 \pm 0,03$	³³⁵ , pot
		2	$8,11 \pm 0,09$	
Eu	0,1 M NaClO_4 (0,004 M NaAc)	1	3,65	³³⁸ , ex
		2	6,15	
Eu	1,0 M NaClO_4	1	$4,33 \pm 0,01$	²⁹² , spec
		2	$7,37 \pm 0,01$	
		3	$9,24 \pm 0,02$	
Sm	0,1 M NaClO_4	1	$4,89 \pm 0,03$	³³⁵ , pot
		2	$8,16 \pm 0,07$	
Sm	2,0 M NaClO_4	1	3,9	³³⁹ , qh
		2	6,48	

qh – quinhydrone-Elektrode; pot – Potentiometrie (H^+ -Glaselektrode); spec – Spektroskopie; ex – Flüssig-Flüssig-Extraktion;
[†] – $T = 30\text{ °C}$

Tabelle 8.2: Auswahl an konditionellen Stabilitätskonstanten für Lac- und Oxa-Komplexierungsreaktionen mit verschiedenen dreiwertigen Metallionen aus der Literatur bei $T = 25\text{ °C}$.

Ligand	An(III) / Ln(III)	Ionenstärke / Medium	n	$\log \beta_n$	Referenz / Methode
Lactat	Eu	1,0 M NaCl	1	2,95	²¹⁵ , ex
			2	4,40	
			3	5,47	
	Eu	0,1 M NaClO ₄	1	2,51 ± 0,13	¹¹⁵ , spec
			2	4,45 ± 0,12	
			3	5,83 ± 0,18	
	Am	0,1 M NaClO ₄	1	2,27 ± 0,05	¹¹⁵ , spec
			2	4,5 ± 0,3	
			3	6,3 ± 0,3	
Oxalat	Am	0,3 M NaCl	1	4,53 ± 0,01	³⁴⁰ , ex
			2	8,22 ± 0,02	
	Am	1 M NaClO ₄	1	4,63 ± 0,08	³⁴¹ , ex
			2	8,35 ± 0,09	
			3	11,15 ± 0,07	
	Am	6,6 M NaClO ₄	1	5,37 ± 0,09	⁷⁴ , ex
			2	9,04 ± 0,09	
	Eu	0,5 M NaClO ₄	1	4,86 ± 0,01	³⁴² , ion
			2	8,65 ± 0,01	
	Eu	1 M NaClO ₄	1	4,77 ± 0,10	³⁴¹ , ex
			2	8,72 ± 0,09	
			3	11,39 ± 0,12	
	Eu	6,6 M NaClO ₄	1	5,03 ± 0,08	⁷⁴ , ex
			2	8,93 ± 0,09	

qh – quinhydrone-Elektrode; pot – Potentiometrie (H⁺-Glasseelektrode); spec – Spektroskopie; ex – Flüssig-Flüssig-Extraktion; ion – Ionenaustausch

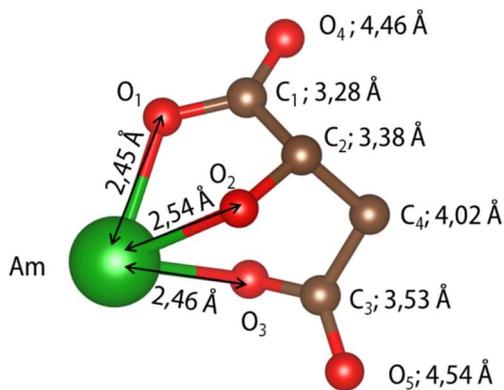


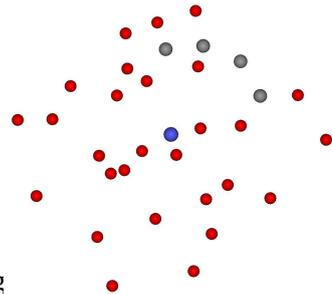
Abbildung 8.1: FEFF-Strukturmodell für tridentat koordiniertes Mal. Die angegebenen Werte entsprechen den radialen Am(III)-Atom-Abständen. Die Strukturdaten sind aus Sushrutha *et al.* ²⁰⁹ und wurden mittels XRD bestimmt. Weitere Fumarat- und Mal-Liganden wurden entfernt. Nd(III) wurde durch Am(III) ersetzt, H-Atome wurden weggelassen.

Tabelle 8.3: Momentum-Analyse der radialen Partikelverteilungsfunktion (RPDF) von AIMD simulierten Strukturen für ausgewählte R-Bereiche. AIMD berechnete durchschnittliche Strukturen des Nd(III)-Aquo-Ions und des tridentaten 1:1 Nd(III)-Mal-Komplexes mit und ohne Wassermoleküle (unten). Nd(III) wurde durch Am(III) ersetzt.

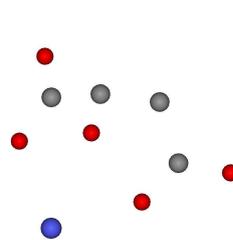
	R-Bereich / Å	CN	R / Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$
Am-(H ₂ O) ₉ ·(H ₂ O) _n	2,00–3,00 (O)	9,0	2,55	0,0091
Am-Mal(H ₂ O) ₆ ·(H ₂ O) _n	2,00–3,40 (O)	8,8	2,55	0,0269
	3,00–3,75 (C)	3,0	3,40	0,0116
	3,75–4,30 (C)	1,0	4,01	0,0097
Am-Mal	2,00–3,00 (O)	3,0	2,53	0,0100
	4,00–5,00 (O)	2,0	4,52	0,0137
	3,00–3,75 (C)	3,0	3,40	0,0116
	3,75–4,30 (C)	1,0	4,01	0,0097

CN – Koordinationszahl, R – Bindungsabstand, σ^2 – Debye-Waller Faktor.

Am-Mal(H₂O)₆·(H₂O)_n



Am-Mal



Am (blau),
O (rot), C (grau).
H-Atome wurden
vernachlässigt.

Tabelle 8.4: Auswahl konditioneller Mal-, Lac- und Oxa-Protonierungskonstanten aus der Literatur

Ligand	Ionenstärke / Medium	n	log β	Referenz / Methode
Malat	0,1 M NaCl	1	4,682 ± 0,002	²⁷⁹ , pot
		2	7,934 ± 0,003	
	0,1 M NaClO ₄	1	4,77 ± 0,01	³³⁵ , pot
		2	8,00 ± 0,01	
	0,1 M NaClO ₄	1	4,74 ± 0,01	³⁴³ , pot
		2	8,02 ± 0,01	
	1 M NaClO ₄	1	4,50 ± 0,01	²⁹² , pot
		2	7,69 ± 0,01	
	0,1 M KCl	1	4,78 ± 0,01	²⁹⁰ , pot
		2	8,04 ± 0,01	
Lactat	0,1 m NaCl	1	3,67 ± 0,20	²⁸⁰ , pot
	0,1 M NaClO ₄	1	3,69 ± 0,01	³⁴³ , pot
Oxalat	0,1 m NaCl	1	3,803 ± 0,010	³⁴⁵ , pot
		2	4,858 ± 0,026 ³⁴⁴	
	0,2 m NaCl	1	3,73 ± 0,01	³⁴⁶ , pot
		2	4,81 ± 0,10	
	0,3 M NaCl	1	3,67 ± 0,04	³⁴⁷ , pot
		2	4,73 ± 0,11	
	1,1 m NaClO ₄	1	3,54 ± 0,01	³⁴⁸ , pot
		2	4,58 ± 0,03	

pot – Potentiometrie (H⁺-Glaselektrode)

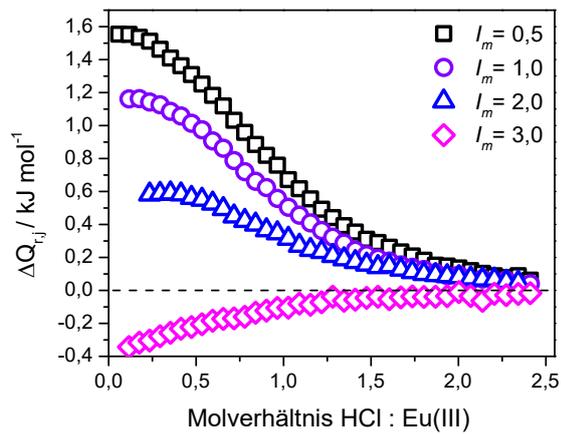


Abbildung 8.2: Kalorimetrische Wärmekurven der Eu(III)-Lac-Titration bei verschiedenen Ionenstärken, $\Delta Q_{r,j}$ – integrierte stufenweise Reaktionswärmen bei dem jeweiligen Titrationschritt j ; $[Eu] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[Lac] = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[HCl] = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $pH_C \sim 3$.

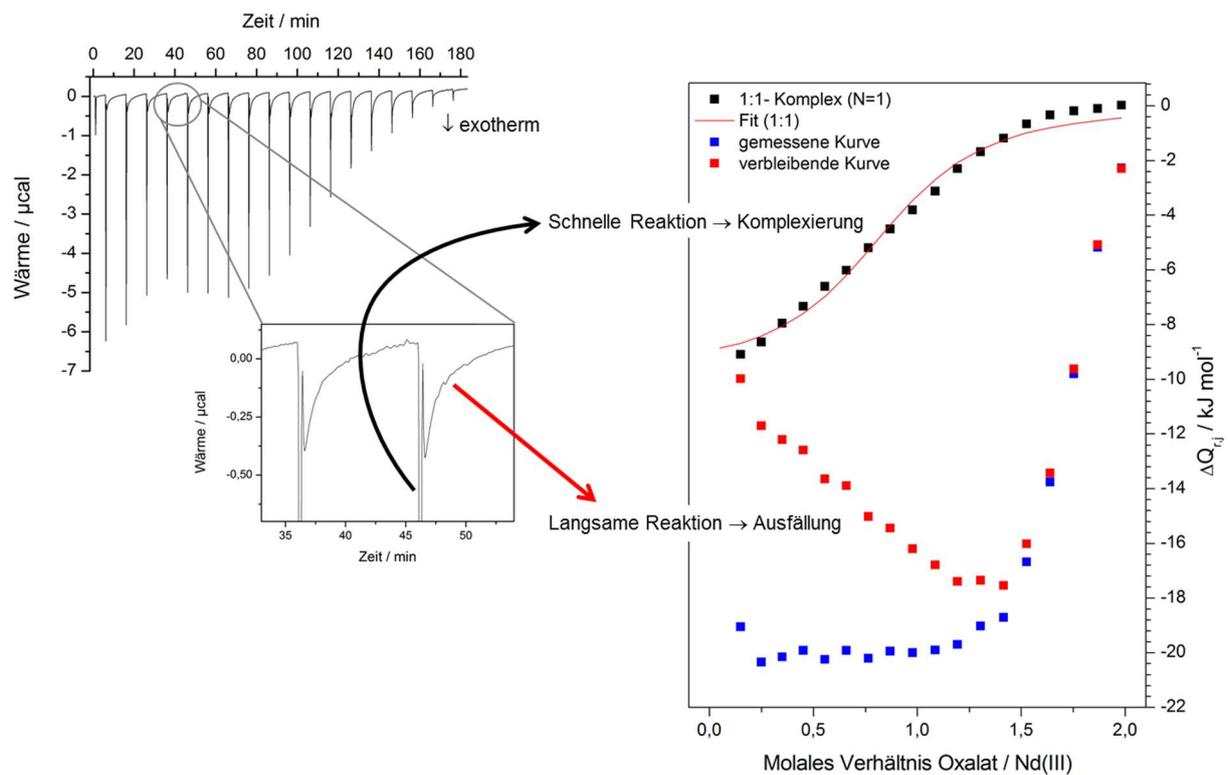


Abbildung 8.3: Schema zur Kurvenbearbeitung der Nd(III)-Oxa-Reaktionen. Thermogramm (links) und integrierte Wärmekurve (rechts). $[Nd]_{ini} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $[Oxa] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$; $pH_C = 2,5$; $I_m = 0,5 \text{ NaCl}$; $T = 15^\circ\text{C}$.

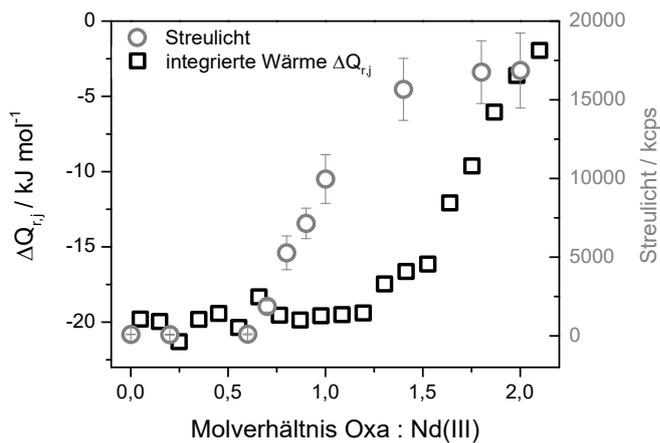


Abbildung 8.4: Integrierte Wärmekurve (schwarz) und Streulichtmessung (grau) mit $[Nd] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ und $[Oxa] = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $pH_C = 2,9$; $l_m = 0,5 \text{ NaCl}$.

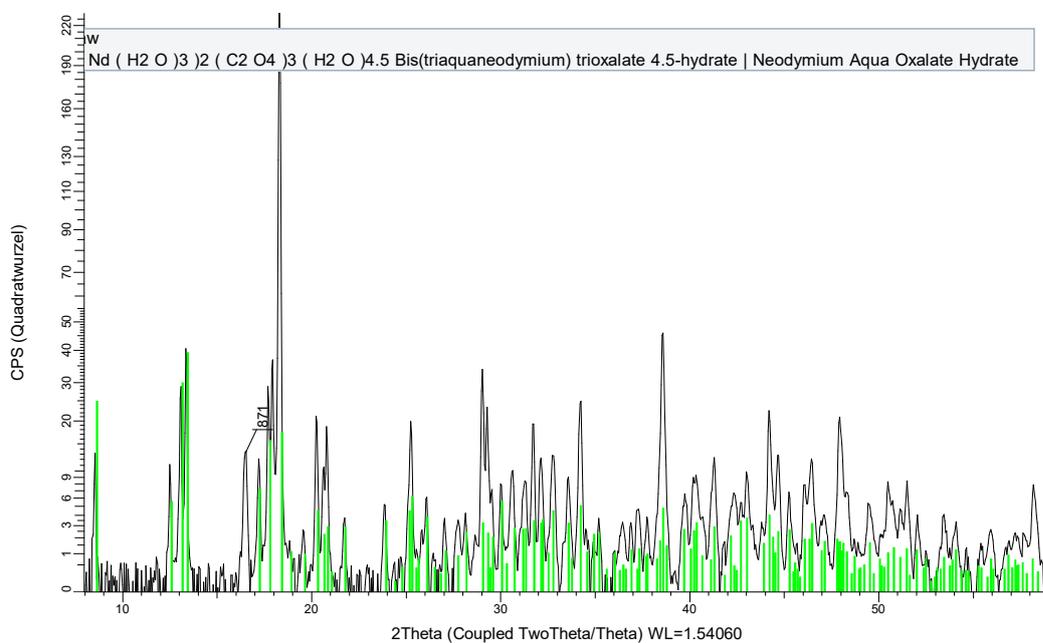


Abbildung 8.5: PXRD-Beugungsmuster des Nd(III)-Oxa-Feststoffes aus ITC-Experimenten (schwarz). Der Reflex bei $16,5^\circ$ ist ein Artefakt durch das Gerät verursacht. Die gezeigte Referenz (grün) ist $(Nd(H_2O)_3)_2(C_2O_4)_3(H_2O)_{4,5}$ (PDF 01-075-7281).

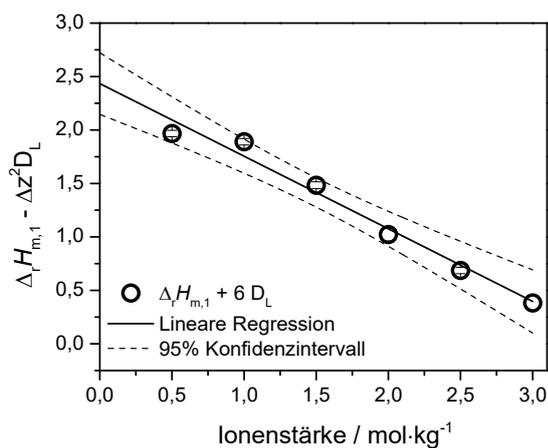
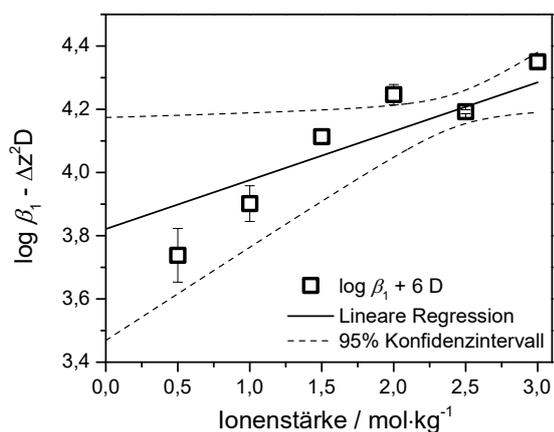


Abbildung 8.6: SIT-Regression der Stabilitätskonstanten (links) und der Enthalpiewerte (rechts) der 1:1 Eu(III)-Lac-Komplexierung

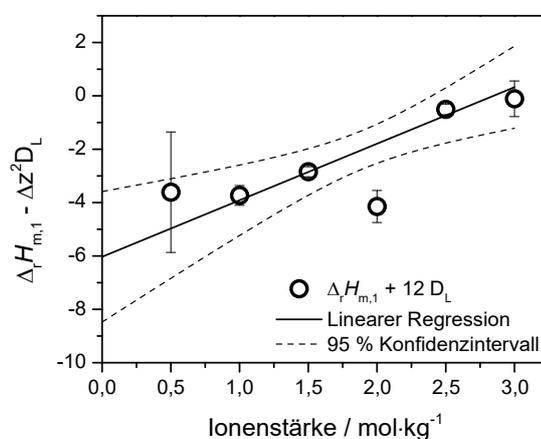
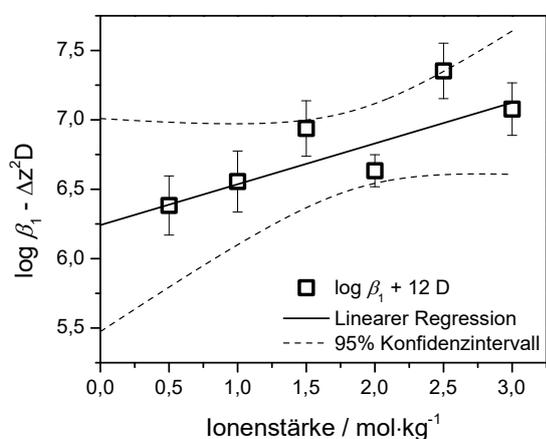


Abbildung 8.7: SIT-Regression der Stabilitätskonstanten (links) und der Enthalpiewerte (rechts) der 1:1 Nd(III)-Oxa-Komplexierung

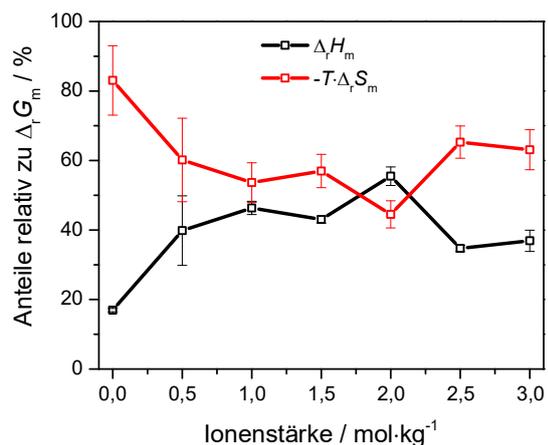


Abbildung 8.8: Anteile von $\Delta_r H_m$ und $-T \Delta_r S_m$ relativ zu $\Delta_r G_m$ der 1:1 Nd(III)-Oxa-Komplexierung als Funktion von I_m

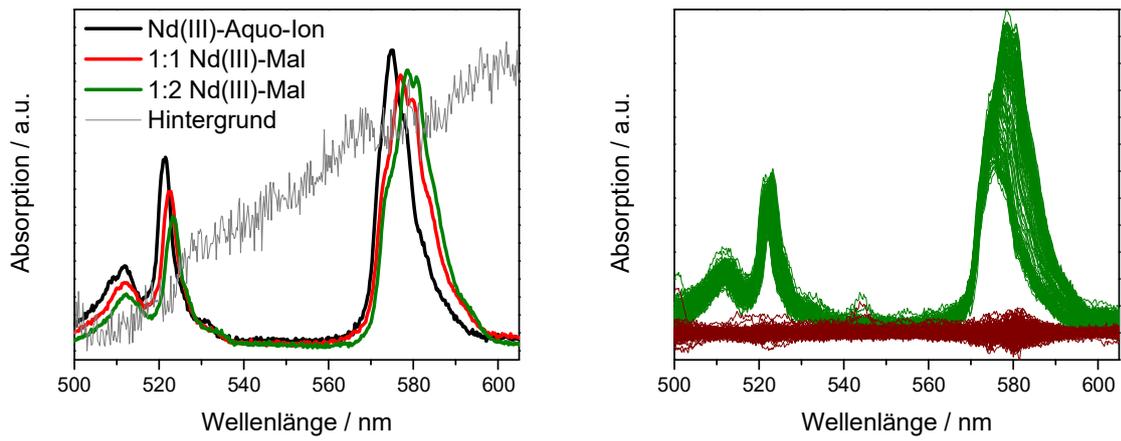


Abbildung 8.9: Globale Analyse der Nd(III)-Mal UV-Vis-Spektren mittels PARAFAC: Einzelkomponentenspektren der Analyse mit vier Spezies (links) und reproduzierte Spektren und Residuen der Analyse mit drei Spezies (rechts).

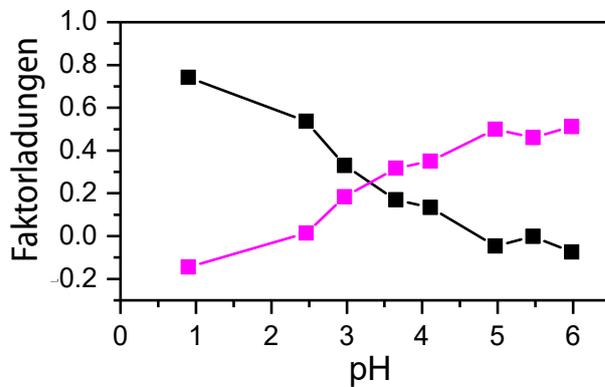


Abbildung 8.10: VARIMAX-Faktorladungen unter Einbeziehung von zwei Komponenten

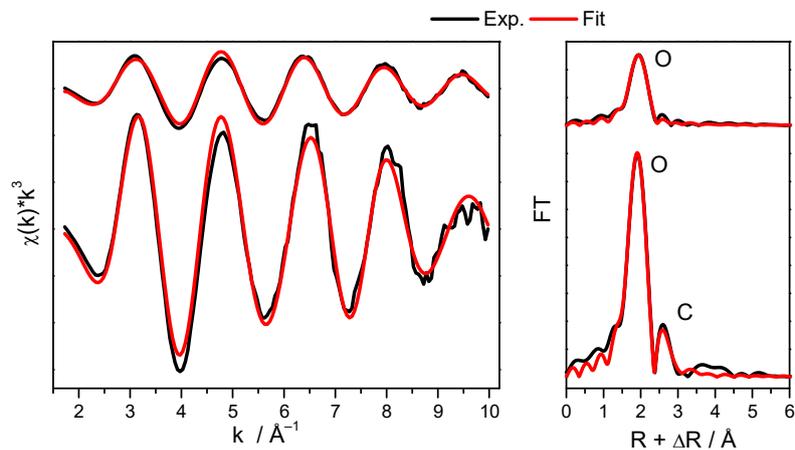


Abbildung 8.11: Shell Fit (rot) der mittels ITFA isolierten EXAFS Spektren (links, schwarz) von Komponente 1 (ein koordiniertes Wassermolekül, oben) und von Komponente 2 (ein koordinierender Mal-Ligand, unten) unter Annahme der AIMD-Struktur des tridentaten Am(III)-Mal-Komplexes. Zugehörige Fourier Transformationen (FT) (rechts).

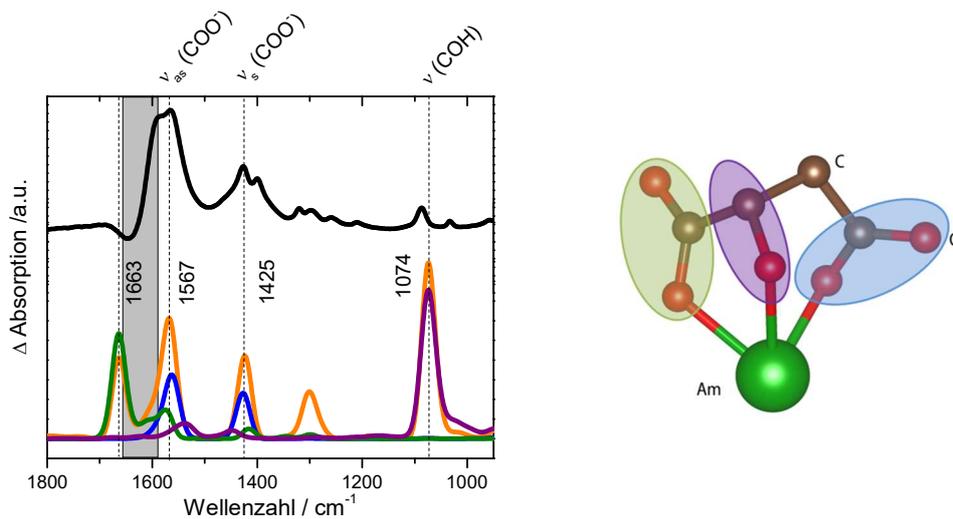


Abbildung 8.12: AIMD berechnetes IR-Spektrum des tridentaten Am(III)-Mal-Komplexes. Schwarz – Experimentelles IR-Spektrum bei pH 6, Orange – Theoretisch berechnetes IR-spektrum mit IR-Spektren für die einzelnen funktionellen Gruppen entsprechend der Molekülstruktur (rechts).

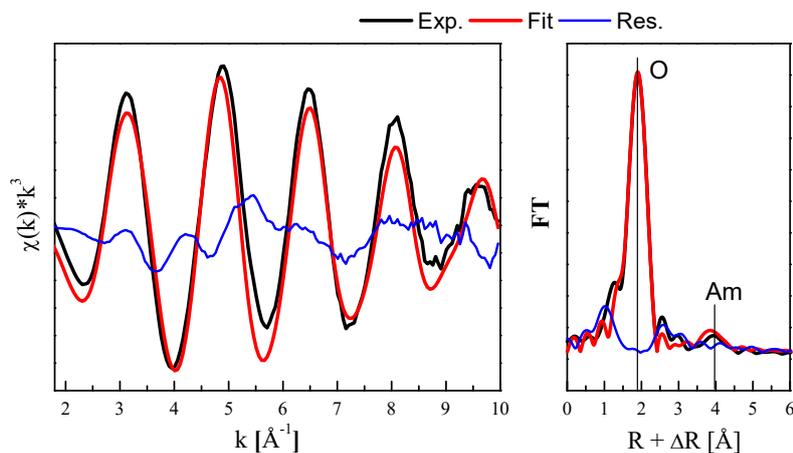


Abbildung 8.13: Experimentelles EXAFS Spektrum der Am(III)-Hydrolyse-Spezies bei pH 11 (links, schwarz) mit Shell Fit (rot) und Residuum (blau). Zugehörige Fourier Transformationen (FT) (rechts).

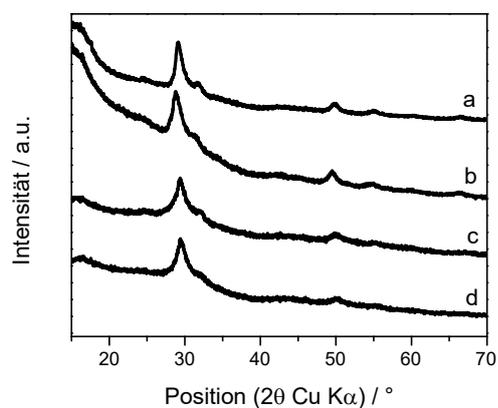


Abbildung 8.14: PXRD-Bugungsmuster von dotierten CSH-Phasen mit C/S 1,0. (a) reine CSH-Phase; (b) CSH mit $[Mal] = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) CSH mit $[Eu] = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) CSH mit $[Eu] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[Mal] = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

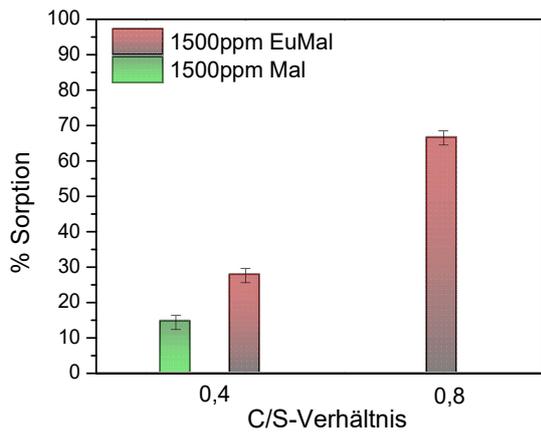


Abbildung 8.15: Sorption von ^{14}C -markiertem Mal an CSH Phasen mit und ohne Eu(III) in Abhängigkeit des C/S-Verhältnisses

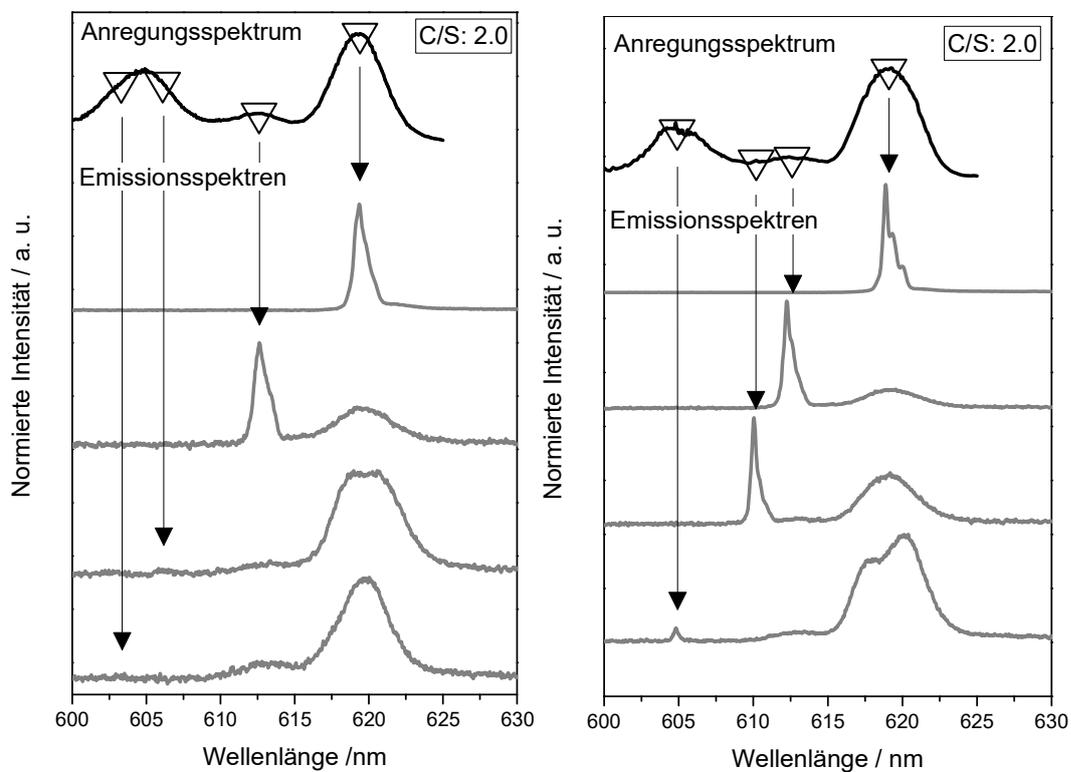


Abbildung 8.16: Anregungsspektren und Emissionsspektren von Cm(III) -dotierten CSH-Phasen (links, Daten von J.-M. Wolter²³⁸) und Cm(III) -Mal-dotierten CSH-Phasen (rechts) bei C/S 2,0.

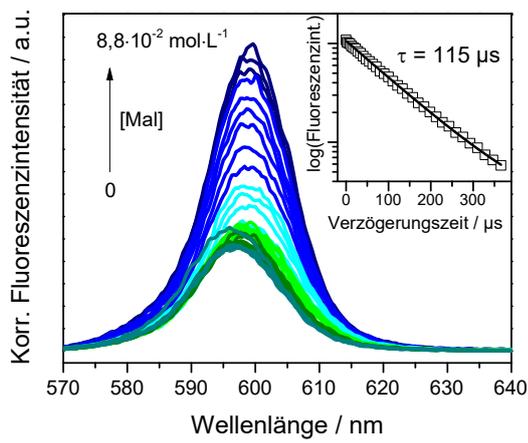


Abbildung 8.17: Korrigierte statische Cm(III)-Fluoreszenzspektren und Abklingkurve (Einfügung bei $[Mal] = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) der Cm(III)-Mal-Komplexierung bei $pH\ 8$

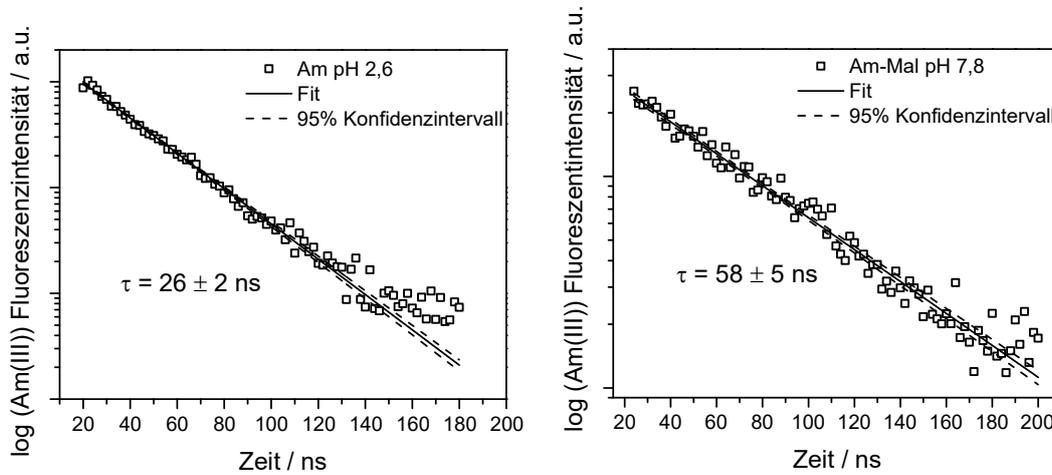


Abbildung 8.18: Monoexponentiell angepasste Abklingkurven einer Am(III)-Lösung ($pH\ 2,6$) mit $[Am] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (links) und einer Am(III)-Mal-Lösung ($pH\ 7,8$) mit $[Am] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $[Mal] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (rechts)

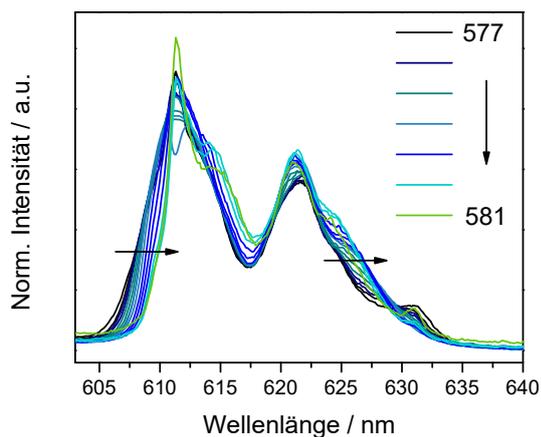


Abbildung 8.19: Aufspaltung der 7F_2 -Bande in den Emissionsspektren in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge in nm am Beispiel des Eu(III)-Mal-dotierten CSH-Feststoffes (C/S 1,0); experimentelle Details in Tabelle 4.5

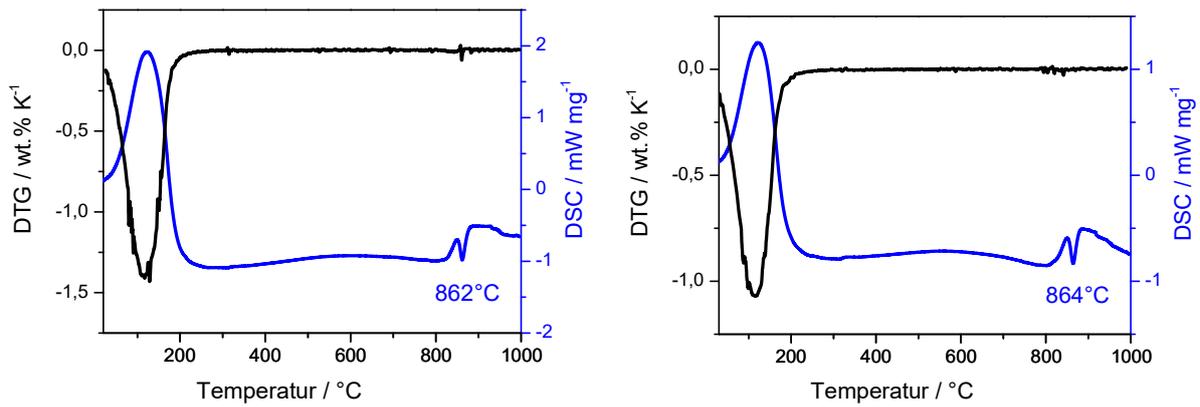


Abbildung 8.20: DTG/DSC-Kurven der Eu(III)- (links) und Eu(III)-Mal- (rechts) dotierten CSH-Feststoffe (C/S 0,4); experimentelle Details in Tabelle 4.5

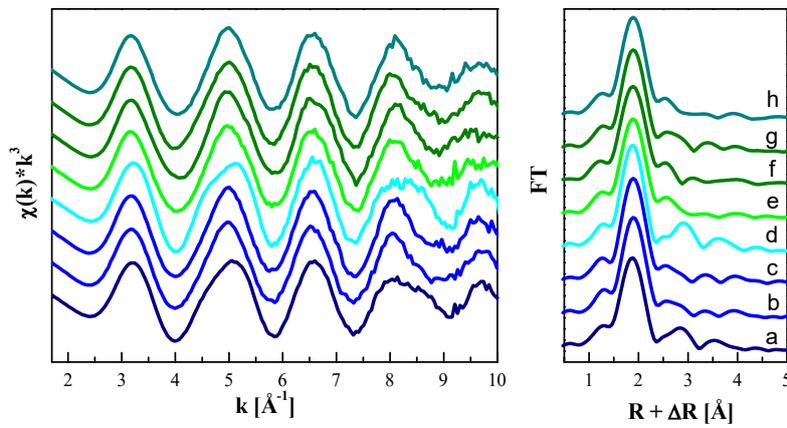


Abbildung 8.21: Experimentelle Am L_{III} -edge EXAFS Spektren (links) und die entsprechenden FTs (rechts) der CSH-Feststoffe. Bezeichnung a-h entsprechend Tabelle 4.4

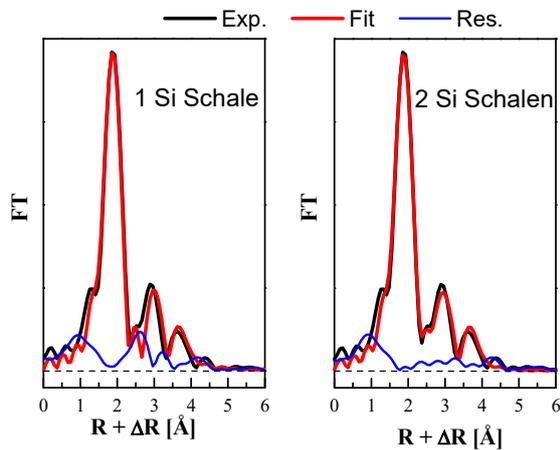


Abbildung 8.22: Angepasste FT von Spezies 1 mit einer O-, Si- und Ca-Schale (links) und einer O-, zwei Si- und einer Ca-Schale(n) (rechts) mit Shell Fit (rot) und Residuum (blau).

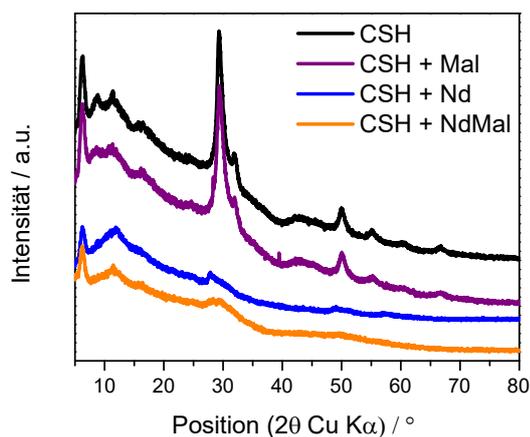


Abbildung 8.23: PXRD-Beugungsmuster von dotierten CSH-Phasen (C/S 1,0) mit $[\text{Nd}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Mal}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Nd}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $[\text{Mal}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

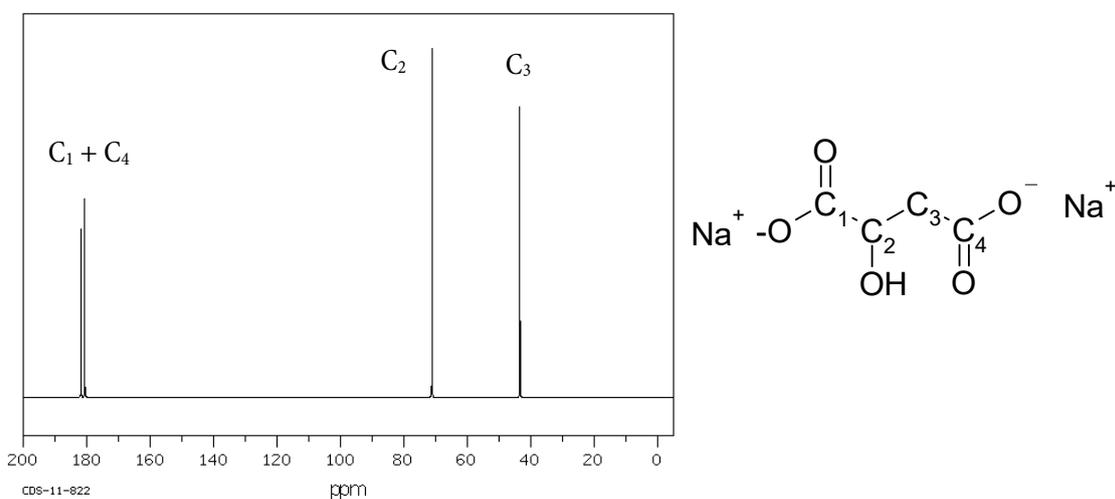


Abbildung 8.24: ^{13}C -NMR-Spektren von (DL)- Dinatriummalat aus der SDBS-Datenbank ³⁴⁹ (SDBS Nr. 1064CDS-11-822, 0,5 mL : 1,5 mL D_2O , Verschiebungen siehe Tabelle 8.5) und Molekülstruktur von Mal (rechts)

Tabelle 8.5: Chemische Verschiebungen von verschiedenen Proben in den ^{13}C -NMR-Spektren entsprechend der C-Bezeichnung in Abbildung 8.24; C/S 1,0; $I_M = 0,1 \text{ NaOH}$

Probe	[Additiv] / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Verschiebung C3 /ppm	Verschiebung C2 /ppm	Verschiebung C1 + C4 /ppm
Na_2Mal		44,4	68,8	181,9/183,12
Na_2Mal ³⁴⁹		43,43	71,13	181,82/180,65
CSH + Mal	$6\cdot 10^{-2}$	43,5 br	71,5 br	182,6 br
CSH + EuMal	$5,5\cdot 10^{-2}$ (Mal); $5\cdot 10^{-3}$ (Eu)	42,6 br	71,8 br	183,6 br

br...breit

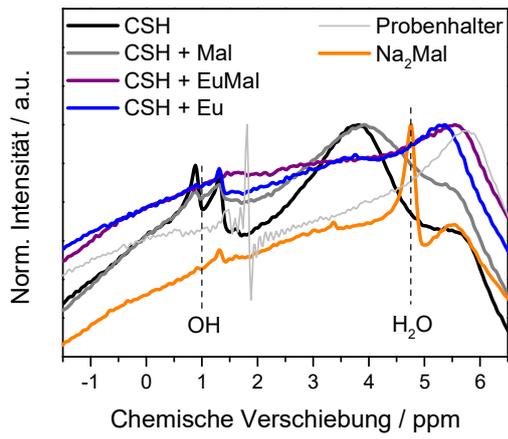


Abbildung 8.25: ¹H-NMR-Spektren der dotierten CSH-Phasen, des Natriummalat-Feststoffes und des Probenhalters. Konzentrationen siehe Tabelle 5.15.

Tabelle 8.6: Experimentelle Stabilitätskonstanten, Enthalpien und Entropien der Ln(III)/An(III)-Mal Komplexe verglichen mit Literaturwerten ähnlicher Ligandsysteme bei $I_m = 0$ (NaCl)

System / Methode / Ref.	$\log \beta^0_1$	$\log \beta^0_2$	$\Delta_r H^0_{m,1} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r H^0_{m,2} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r S^0_{m,1} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta_r S^0_{m,2} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
Nd(III)-Mal / ITC / d. A.	$6,0 \pm 0,4$	$9,1 \pm 0,7$	$6,4 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,9$	137 ± 7	188 ± 13
Nd(III)-Mal / UV-Vis / d. A.*	$5,7 \pm 0,5$	$8,2 \pm 0,8$				
Eu(III)-Mal / TRLFS / d. A.*	$5,8 \pm 0,5$	8 ± 1				
Am(III)-Mal / ITC / d. A.*	$6,1 \pm 0,3$	$9,4 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,5$	3 ± 1	136 ± 6	190 ± 20
Eu(III)-Lac / Pot, ITC / ²⁸⁰	$3,48 \pm 0,15$	$6,16 \pm 0,18$	$1,65 \pm 0,90$	$-1,51 \pm 1,10$	$71,2 \pm 6,38$	$112,9 \pm 7,05$
Cm(III)-Prop / TRLFS / ²⁸⁷	$3,12 \pm 0,09$	$4,51 \pm 0,51$	$5,7 \pm 1,8$	$49,9 \pm 4,0$	$83,6 \pm 5,2$	$256,7 \pm 12,2$
Cm(III)-Suc / TRLFS / ²⁸⁴ #	$5,15 \pm 0,13$	$7,63 \pm 0,14$	$2,2 \pm 6,7$	$35,9 \pm 7,5$	$105,5 \pm 21,6$	$265,4 \pm 24,0$
Cm(III)-Malo / TRLFS / ³⁵⁰ #	$5,28 \pm 0,19$	$8,49 \pm 0,23$	$8,69 \pm 1,62$	$18,51 \pm 3,16$	$129,05 \pm 4,74$	$223,33 \pm 9,79$
Cm(III)-Oxa / TRLFS / ²²² #	$6,86 \pm 0,06$	$11,57 \pm 0,10$	$-2,7 \pm 0,8$	$8,1 \pm 2,0$	$121,8 \pm 2,9$	$247,8 \pm 4,3$
Nd(III)-Oxa / ITC / d. A.	$6,2 \pm 0,6$		$-6,0 \pm 1,8$		99 ± 23	
Am(III)-Oxa ⁹⁴	$6,51 \pm 0,15$	$10,71 \pm 0,20$				
Cm(III)-Cit / TRLFS / ²⁸⁶	$9,3 \pm 0,2$	$13,2 \pm 0,7$				
Am(III)-Cit ⁹⁴	$8,55 \pm 0,20$	$13,9 \pm 1,0$				
Am(III)-HCit ⁹⁴	$6,5 \pm 1,0$	$10,8 \pm 1,0$				

d. A. – diese Arbeit; * – extrapoliert mithilfe der SIT-Parameter des Nd(III)-Mal-Systems aus ITC-Messungen; # – bei $T = 30$ °C; Pot – Potentiometrie, Suc – Succinat; Oxa – Oxalat; Prop – Propionat; Malo – Malonat; Cit – Citrat; Alle Unsicherheiten wurden laut Empfehlungen der OECD NEA-TDB ⁹⁴ berechnet und werden in 2σ -Werten angezeigt.

9 Anhang Literatur

- 1 I. Bredberg, J. Hutter, A. Koch, K. Kühn, K. Niedzwiedz, F. Philipczyk and R. Wähning, *Statusbericht zur Kernenergienutzung in der Bundesrepublik Deutschland 2017*, Abteilung Kerntechnische Sicherheit und atomrechtliche Aufsicht in der Entsorgung, Salzgitter, 2018.
- 2 A. Schwenk-Ferrero, German Spent Nuclear Fuel Legacy: Characteristics and High-Level Waste Management Issues, *Sci. Technol. Nucl. Install.*, 2013, 1–11.
- 3 H.-J. Ziesing, U. Maaßen and M. Nickel, *Energie in Zahlen - Arbeit und Leistungen der AG Energiebilanzen*, Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V., Berlin, 2019.
- 4 T. Brasser, J. Droste, I. Müller-Lyda, J. Neles, M. Sailer, G. Schmidt and M. Steinhoff, *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, Öko-Institut e.V., Braunschweig/ Darmstadt, 2008.
- 5 *Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für Wärme entwickelnde radioaktive Abfälle (Standortauswahlgesetz – StandAG); Bundesgesetzblatt Jahrgang 2013 Teil I Nr. 41*, 2013.
- 6 A. Geist, K. Gompper, M. Weigl and T. Fanghänel, Reduzierung der Radiotoxizität abgebrannter Kernbrennstoffe durch Abtrennung und Transmutation von Actiniden: Partitioning, *Nachrichten-Forschungszentrum Karlsr.*, 2004, **36**, 97–102.
- 7 M. Volkmer, *Kernenergie Basiswissen*, Informationskreis KernEnergie, Berlin, 2006.
- 8 N. C. Martinez-Gomez, H. N. Vu and E. Skovran, Lanthanide Chemistry: From Coordination in Chemical Complexes Shaping Our Technology to Coordination in Enzymes Shaping Bacterial Metabolism, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 10083–10089.
- 9 B. Achzet, A. Reller and V. Zepf, *Materials critical to the energy industry. An introduction.*, University of Augsburg, ON Communication, 2011.
- 10 F. Barmettler, C. Castelberg, C. Fabbri, H. Brandl and Working Group of Environmental Microbiology, Department of Evolutionary Biology and Environmental Studies, University of Zurich, Switzerland, Microbial mobilization of rare earth elements (REE) from mineral solids—A mini review, *AIMS Microbiol.*, 2016, **2**, 190–204.
- 11 M. Drew, M. R. S. J. Foreman, C. Hill, M. J. Hudson and C. Madic, 6,6'-bis-(5,6-diethyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-2,2'-bipyridyl the first example of a new class of quadridentate heterocyclic extraction reagents for the separation of americium(III) and europium(III), *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 239–241.
- 12 M. Gibson and I. Parkinson, *CIBC Report: A Rare Earth Element Industry Overview*, CIBC, Toronto, Canada, 2011.
- 13 J. Chen, S. Wang, C. Xu, X. Wang and X. Feng, Separation of Americium from Lanthanides by Purified Cyanex 301 Countercurrent Extraction in Miniature Centrifugal Contactors, *Procedia Chem.*, 2012, **7**, 172–177.

- 14 P. J. Panak and A. Geist, Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides by Triazinylpyridine N-Donor Ligands, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 1199–1236.
- 15 E. Aneheim, C. Ekberg, G. Modolo and A. Wilden, Single Centrifugal Contactor Test of a Proposed Group Actinide Extraction Process for Partitioning and Transmutation Purposes, *Sep. Sci. Technol.*, 2015, **50**, 1554–1559.
- 16 P. Hoth, *Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover/ Berlin, 2007.
- 17 S. Alt, B. Kallenbach-Herbert and V. Ustohalova, *Bewertung der Einführung einer wirtsgesteinsunabhängigen Grenztemperatur unter Vorsorgeaspekten -Rev. 02*, BMUB-Vorhaben UM16E03210, Darmstadt, 2016.
- 18 *Programm für eine verantwortungsvolle und sichere Entsorgung bestrahlter Brennelemente und radioaktiver Abfälle (Nationales Entsorgungsprogramm)*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, 2015.
- 19 M. Atkins and F. P. Glasser, Application of Portland Cement-based materials to radioactive waste immobilization, *Waste Manag.*, 1992, **12**, 105–131.
- 20 F. P. Glasser, Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation, *J. Hazard. Mater.*, 1997, **52**, 151–170.
- 21 A. Lommerzheim and M. Jobmann, *Endlagerkonzept sowie Verfüll- und Verschlusskonzept für das Standortmodell NORD*, DBE Technology, Peine, 2014.
- 22 *Scientific and Technical Basis for the Near Surface Disposal of Low and Intermediate Level Waste*, International Atomic Energy Agency, Austria, Vienna, 2002.
- 23 *Cementitious Materials in Safety Cases for Geological Repositories for Radioactive Waste: Role, Evolution and Interactions*, OECD Nuclear Energy Agency, 2012.
- 24 S. Mattigod, C. Bovaird, D. Wellman and M. Wood, *Radionuclide Retention in Concrete Waste Forms*, U.S. Department of Energy, Washington, 2010.
- 25 Q. Y. Chen, M. Tyrer, C. D. Hills, X. M. Yang and P. Carey, Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review, 2009, **29**, 390–403.
- 26 H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 1990.
- 27 I. G. Richardson, The nature of CSH in hardened cements, *Cem. Concr. Res.*, 1999, **29**, 1131–1147.
- 28 I. G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.*, 2008, **38**, 137–158.
- 29 F. Bart, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon and S. Lorente, *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*, New York, Springer Science+Business Media., 2013.
- 30 M. Ochs, D. Mallants and L. Wang, *Radionuclide and Metal Sorption on Cement and Concrete*, Springer International Publishing, Switzerland, 2016, vol. 29.
- 31 J. Tits and E. Wieland, *Actinide Sorption by Cementitious Materials*, Paul Scherrer Institut PSI Bericht Nr. 18-02, Switzerland, 2018.
- 32 A. Manceau, M. A. Marcus and N. Tamura, Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques, *Rev. Mineral. Geochem.*, 2002, **49**, 341–428.

- 33 M. Hakanen and H. Ervanne, The influence of organic cement additives on radionuclide mobility, *Posiva Working Report 2006-06, Finland*.
- 34 V. S. Ramachandran, *Concrete admixtures Handbook- Properties, Science, and Technology*, Noyes Publications, National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada, 1995.
- 35 S. J. T. Pollard, D. M. Montgomery, C. J. Sollars and R. Perry, Organic compounds in the cement-based stabilisation/solidification of hazardous mixed wastes—Mechanistic and process considerations, *J. Hazard. Mater.*, 1991, **28**, 313–327.
- 36 J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts and D. Silva, Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, 2011, **41**, 1289–1309.
- 37 A. Peschard, A. Govin, J. Pourchez, E. Fredon, L. Bertrand, S. Maximilien and B. Guilhot, Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 1439–1445.
- 38 M. Bishop and A. R. Barron, Cement Hydration Inhibition with Sucrose, Tartaric Acid, and Ligno-sulfonate: Analytical and Spectroscopic Study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 7042–7049.
- 39 C. Roefßler, Bauhaus Universität Weimar, 2006.
- 40 G. Möschner, B. Lothenbach, R. Figi and R. Kretzschmar, Influence of citric acid on the hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, 2009, **39**, 275–282.
- 41 C. Autier, N. Azema, J.-M. Taulemesse and L. Clerc, Mesostructure evolution of cement pastes with addition of superplasticizers highlighted by dispersion indices, *Powder Technol.*, 2013, **249**, 282–289.
- 42 C. Giraudeau, J.-B. d'Espinoze de Lacaille, Z. Souguir, A. Nonat and R. J. Flatt, Surface and Intercalation Chemistry of Polycarboxylate Copolymers in Cementitious Systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**, 2471–2488.
- 43 E. Cappelletto, S. Borsacchi, M. Geppi, F. Ridi, E. Fratini and P. Baglioni, Comb-Shaped Polymers as Nanostructure Modifiers of Calcium Silicate Hydrate: A ²⁹Si Solid-State NMR Investigation, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 22947–22953.
- 44 J. Zhu, Z. Li, R. Yang and Y. Zhang, Organic additive implantation onto cement hydration products, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed*, 2014, **29**, 527–533.
- 45 E. Wieland, B. Lothenbach, M. A. Glaus, T. Thoenen and B. Schwyn, Influence of superplasticizers on the long-term properties of cement pastes and possible impact on radionuclide uptake in a cement-based repository for radioactive waste, *Appl. Geochem.*, 2014, **49**, 126–142.
- 46 M. A. Glaus and L. R. Van Loon, *A generic procedure for the assessment of the effect of concrete admixtures on the retention behaviour of cement for radionuclides: Concept and case studies*, Paul Scherrer Institut, Switzerland, 2004.
- 47 I. Androniuk, PhD Thesis, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique Bretagne Pays de la Loire, 2017.
- 48 R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A*, 1976, **32**, 751–767.
- 49 M. J. Keith-Roach, The speciation, stability, solubility and biodegradation of organic co-contaminant radionuclide complexes: A review, *Sci. Total Environ.*, 2008, **396**, 1–11.

- 50 S. A. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Uppingham School, Uppingham, Rutland, UK, 2006.
- 51 G. T. Seaborg and M. L. Perlman, Search for Elements 94 and 93 in Nature. Presence of 94 239 in Pitchblende¹, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1571–1573.
- 52 L. Morss, N. M. Edelstein and J. Fuger, *Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, Third Edition., 2006, vol. 2.
- 53 K. H. Lieser, *Einführung in die Kernchemie*, VCH, Weinheim, 3., neubearb. Aufl., 1991.
- 54 E. Riedel, R. Alsfasser and C. Janiak, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2007, vol. 3.
- 55 S. F. Marsh, Separation of lanthanide fission products from nuclear fuels by extraction chromatography and cation exchange for isotope dilution mass spectrometric analysis, *Anal. Chem.*, 1967, **39**, 641–645.
- 56 J. M. B. Moreno, J. I. G. Alonso, P. Arbore, G. Nicolaou and L. Koch, Characterization of spent nuclear fuels by ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 929–935.
- 57 D. G. Brookins, *Geochemical aspects of radioactive waste disposal.*, Springer, New York, 1984.
- 58 B. Côme and N. A. Chapman, *Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal*, Graham & Trotman, Brussels and Luxembourg, 1987.
- 59 T. Brasser, B. Bletz, U. Noseck and G. Schmidt, *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland. Anhang Natürliche Analoga. Die Rolle Natürlicher Analoga bei der Sicherheitsbewertung von Endlagern.*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, Öko-Institut e.V., Braunschweig/ Darmstadt, 2008.
- 60 W. Miller, R. Alexander, N. Chapman, I. McKinley and J. Smellie, *Natural Analogue Studies in the Geological Disposal of Radioactive Wastes*, Technical Report 93-03, NAGRA, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.
- 61 F. Gauthier-Lafaye and F. Weber, Natural nuclear fission reactors: time constraints for occurrence, and their relation to uranium and manganese deposits and to the evolution of the atmosphere, *Precambrian Res.*, 2003, **120**, 81–100.
- 62 A. B. Kersting, D. W. Efurud, D. L. Finnegan, D. J. Rokop, D. K. Smith and J. L. Thompson, Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site, *Nature*, 1999, **397**, 56–59.
- 63 A. B. Kersting, Plutonium Transport in the Environment, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 3533–3546.
- 64 H. Nitsche, R. C. Gatti, E. M. Standifer, S. C. Lee, A. Müller, T. Prussin, R. S. Deinhammer, H. Maurer, K. Becraft, S. Leung and S. A. Carpenter, *Measured Solubilities and Speciations of Neptunium, Plutonium, and Americium in a Typical Groundwater (J-13) from the Yucca Mountain Region*, Los Alamos National Laboratory, California, USA, 1993.
- 65 I. R. Triay, C. R. Cotter, S. M. Kraus and M. H. Huddleston, *Radionuclide sorption in Yucca Mountain tuffs with J-13 well water: Neptunium, uranium, and plutonium. Yucca Mountain site characterization program*, Los Alamos National Lab., 1996.

- 66 G. R. Choppin and E. N. Rizkalla, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Elsevier Science B.V. North-Holland, The Netherlands, 1994, vol. 18: Lanthanides /Actinides: Chemistry, Chapter 127, pp. 559–591.
- 67 X.-Y. Chen, G. S. Goff, W. C. Ewing, B. L. Scott and W. Runde, Solid-State and Solution-State Coordination Chemistry of Lanthanide(III) Complexes with α -Hydroxyisobutyric Acid, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 13254–13263.
- 68 D. M. Roitershtein, A. A. Vinogradov, K. A. Lyssenko and I. E. Nifant'ev, Self-assembly of heteroleptic tetranuclear carboxylate complexes of yttrium and lanthanides during hydrolysis and oxidation of rare earth homoleptic carboxylates, *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, **84**, 225–228.
- 69 G. R. Choppin and E. N. Rizkalla, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Elsevier Science B.V. North-Holland, The Netherlands, 1994, vol. 18: Lanthanides /Actinides: Chemistry, Chapter 128, pp. 559–591.
- 70 N. M. Edelstein, Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides, *J. Alloys Compd.*, 1995, **223**, 197–203.
- 71 N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz and L. R. Morss, in *Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, Third Edition., 2006, vol. 3, p. 1753.
- 72 G. T. Seaborg and W. D. Loveland, *The Elements Beyond Uranium*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1990.
- 73 K. A. Gschneider, L. J. Eyring, G. N. Choppin and G. H. Lander, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Elsevier Science B.V. North-Holland, The Netherlands, 1994, vol. 18: Lanthanides/Actinides: Chemistry.
- 74 P. Thakur, J. N. Mathur, C. J. Dodge, A. J. Francis and G. R. Choppin, Thermodynamics and the structural aspects of the ternary complexes of Am(III), Cm(III) and Eu(III) with Ox and EDTA + Ox, *Dalton Trans.*, 2006, 4829–4837.
- 75 P. Thakur, P. N. Pathak, T. Gedris and G. R. Choppin, Complexation of Eu(III), Am(III) and Cm(III) with Dicarboxylates: Thermodynamics and Structural Aspects of the Binary and Ternary Complexes, *J. Solut. Chem.*, 2009, **38**, 265–287.
- 76 G. R. Choppin, P. Thakur and J. N. Mathur, Complexation thermodynamics and the structure of the binary and the ternary complexes of Am³⁺, Cm³⁺ and Eu³⁺ with IDA and EDTA + IDA, *Inorganica Chim. Acta*, 2007, **360**, 1859–1869.
- 77 J. N. Mathur, P. Thakur, C. J. Dodge, A. J. Francis and G. R. Choppin, Coordination Modes in the Formation of the Ternary Am(III), Cm(III), and Eu(III) Complexes with EDTA and NTA: TRLFS, ¹³C NMR, EXAFS, and Thermodynamics of the Complexation, *Inorg Chem*, 2006, **45**, 8026–8035.
- 78 A. M. Fedoseev, M. N. Sokolova, M. S. Grigor'ev and N. A. Budantseva, New Compounds of Some Trivalent Lanthanides and Actinides with Furancarboxylic Acid. Synthesis, Structure, and Absorption Spectra of the Complexes [(NH₂)₃C]₂[M(OOCC₄H₃O)₅] (M = La, Ce, Pr, Nd, Tb, Np, Pu, Am), *Radiochemistry*, 2018, **60**, 573–580.
- 79 S. S. Galley, S. A. Pattenaude, C. A. Gaggioli, Y. Qiao, J. M. Sperling, M. Zeller, S. Pakhira, J. L. Mendoza-Cortes, E. J. Schelter, T. E. Albrecht-Schmitt, L. Gagliardi and S. C. Bart, Synthesis and Characteri-

- zation of Tris-chelate Complexes for Understanding f-Orbital Bonding in Later Actinides, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 2356–2366.
- 80 M. Autillo, L. Guerin, T. Dumas, M. S. Grigoriev, A. M. Fedoseev, S. Cammelli, P. L. Solari, D. Guillaumont, P. Guilbaud, P. Moisy, H. Bolvin and C. Berthon, Insight of the Metal–Ligand Interaction in f-Element Complexes by Paramagnetic NMR Spectroscopy, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 4435–4451.
- 81 R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533–3539.
- 82 P. Lindqvist-Reis, R. Klenze, G. Schubert and T. Fanghänel, Hydration of Cm³⁺ in aqueous solution from 20 to 200 C. A time-resolved laser fluorescence spectroscopy study, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3077–3083.
- 83 B. Marmodée, K. Jahn, F. Ariese, C. Gooijer and M. U. Kumke, Direct Spectroscopic Evidence of 8- and 9-fold Coordinated Europium(III) Species in H₂O and D₂O, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 13050–13054.
- 84 G. R. Choppin, Inner versus outer sphere complexation of f-elements, *J. Alloys Compd.*, 1997, **249**, 9–13.
- 85 T. Kimura and Y. Kato, Luminescence study on determination of the inner-sphere hydration number of Am(III) and Nd(III), *J. Alloys Compd.*, 1998, **271–273**, 867–871.
- 86 C. M. Andolina, R. A. Mathews and J. R. Morrow, Solution chemistry of europium (III) aqua ion at micromolar concentrations as probed by direct excitation luminescence spectroscopy, *Helv. Chim. Acta*, 2009, **92**, 2330–2348.
- 87 K. L. Nash, The Chemistry of TALSPEAK: A Review of the Science, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2015, **33**, 1–55.
- 88 R. M. Diamond, K. Street and G. T. Seaborg, An Ion-exchange Study of Possible Hybridized 5f Bonding in the Actinides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1461–1469.
- 89 J. N. Cross, J. Su, E. R. Batista, S. K. Cary, W. J. Evans, S. A. Kozimor, V. Mocko, B. L. Scott, B. W. Stein, C. J. Windorff and P. Yang, Covalency in Americium(III) Hexachloride, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 8667–8677.
- 90 M. A. Denecke, Synchrotron applications to f-element research in the nuclear fuel cycle, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2606–2612.
- 91 Y. Podkovyrina, I. Pidchenko, T. Prüßmann, S. Bahl, J. Göttlicher, A. Soldatov and T. Vitova, Probing Covalency in the UO₃ Polymorphs by U M₄ edge HR- XANES, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2016, **712**, 012092.
- 92 T. Vitova, I. Pidchenko, D. Fellhauer, P. S. Bagus, Y. Joly, T. Pruessmann, S. Bahl, E. Gonzalez-Robles, J. Rothe, M. Altmaier, M. A. Denecke and H. Geckeis, The role of the 5f valence orbitals of early actinides in chemical bonding, *Nat. Commun.*, DOI:10.1038/ncomms16053.
- 93 L. Rao, Thermodynamics of actinide complexation in solution at elevated temperatures: application of variable-temperature titration calorimetry, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 881.
- 94 W. Hummel, G. Anderegg, I. Puigdomènech, L. Rao and O. Tochiyama, *Chemical Thermodynamics, Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni, and Zr with selected organic ligands*, OECD, NEA-TDB, North Holland: Amsterdam, 2005.

- 95 R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D. A. Palmer, I. Grenthe and M. Rand, *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- 96 V. Neck, T. Fanghänel and J. I. Kim, *Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden*, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1998.
- 97 G. J. Lumetta, M. C. Thompson, R. A. Penneman and P. G. Eller, in *The chemistry of the actinide elements*, Springer Science, 3rd edn., 2008, vol. 3.
- 98 M. Altmaier, X. Gaona and T. Fanghänel, Recent Advances in Aqueous Actinide Chemistry and Thermodynamics, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 901–943.
- 99 M. Herm, X. Gaona, T. Rabung, D. Fellhauer, C. Crepin, K. Dardenne, M. Altmaier and H. Geckeis, Solubility and spectroscopic study of AnIII/LnIII in dilute to concentrated Na–Mg–Ca–Cl–NO₃ solutions, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 487–502.
- 100 W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. J. Pearson and T. Thoenen, *Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*, NAGRA/ PSI, Switzerland, 2002.
- 101 P. Gans, A. Sabatini and A. Vacca, SUPERQUAD: an improved general program for computation of formation constants from potentiometric data, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985, 1195.
- 102 J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, 2006.
- 103 G. R. Beitz, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Elsevier Science B.V. North-Holland, The Netherlands, 1994, vol. 18: Lanthanides / Actinides: Chemistry, Chapter 120, pp. 159–195.
- 104 T. Kimura, Luminescence study on Solvation of americium(III), curium(III) and several lanthanide(III) ions in nonaqueous and binary mixed solvents, *Radiochim. Acta*, 2001, **89**, 125–130.
- 105 W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, Electronic Energy levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu³⁺, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 4450–4455.
- 106 W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak and R. S. Rana, A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 3443–3457.
- 107 W. T. Carnall, A systematic analysis of the spectra of trivalent actinide chlorides in D_{3h} site symmetry, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 8713–8726.
- 108 K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **295**, 1–45.
- 109 W. T. Carnall, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Elsevier Science B.V. North-Holland, The Netherlands, 1979, vol. 3: Non-Metallic Compounds-I, Chapter 120, pp. 171–208.
- 110 G. R. Choppin and D. R. Peterman, Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **174**, 283–299.
- 111 M. Schmidt, Ruprecht-Karls-Universität at Heidelberg, 2009.
- 112 W. T. Carnall and B. G. Wybourne, Electronic energy levels of the lighter actinides: U³⁺, Np³⁺, Pu³⁺, Am³⁺, and Cm³⁺, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 3428–3433.
- 113 W. Runde, C. Van Pelt and P. G. Allen, Spectroscopic characterization of trivalent f-element (Eu, Am) solid carbonates, *J. Alloys Compd.*, 2000, **303**, 182–190.

- 114 A. Barkleit, G. Geipel, M. Acker, S. Taut and G. Bernhard, First fluorescence spectroscopic investigation of Am(III) complexation with an organic carboxylic ligand, pyromellitic acid, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2011, **78**, 549–552.
- 115 A. Barkleit, J. Kretzschmar, S. Tsushima and M. Acker, Americium(III) and Europium(III) Complex Formation with Lactate at Elevated Temperatures Studied by Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 11221–11232.
- 116 T. Stumpf, M. Marques Fernandes, C. Walther, K. Dardenne and T. Fanghänel, Structural characterization of Am incorporated into calcite: A TRLFS and EXAFS study, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **302**, 240–245.
- 117 B. Raditzky, S. Sachs, K. Schmeide, A. Barkleit, G. Geipel and G. Bernhard, Spectroscopic study of americium(III) complexes with nitrogen containing organic model ligands, *Polyhedron*, 2013, **65**, 244–251.
- 118 M. Sturzbecher-Hoehne, P. Yang, A. D'Aléo and R. J. Abergel, Intramolecular sensitization of americium luminescence in solution: shining light on short-lived forbidden 5f transitions, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 9912–9919.
- 119 Y. Haas and G. Stein, Pathways of radiative and radiationless transitions in europium (III) solutions. The role of high energy vibrations, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 3677–3681.
- 120 W. Horrocks and D. R. Sudnick, Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 333–340.
- 121 T. Kimura and G. R. Choppin, Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III), *J. Alloys Compd.*, 1994, **213-214**, 313–317.
- 122 T. Stumpf, H. Curtius, C. Walther, K. Dardenne, K. Ufer and T. Fanghänel, Incorporation of Eu(III) into Hydroxalcalcite: A TRLFS and EXAFS Study, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 3186–3191.
- 123 T. Reich, G. Bernhard, G. Geipel, H. Funke, C. Hennig, A. Rossberg, W. Matz, N. Schell and H. Nitsche, The Rossendorf Beam Line ROBL – a dedicated experimental station for XAFS measurements of actinides and other radionuclides, *Radiochim. Acta*, 2000, **88**, 633–637.
- 124 K. Holliday, S. Handley-Sidhu, K. Dardenne, J. Renshaw, L. Macaskie, C. Walther and T. Stumpf, A New Incorporation Mechanism for Trivalent Actinides into Bioapatite: A TRLFS and EXAFS Study, *Langmuir*, 2012, **28**, 3845–3851.
- 125 C. Hennig, S. Takao, K. Takao, S. Weiss, W. Kraus, F. Emmerling, M. Meyer and A. C. Scheinost, Identification of hexanuclear Actinide(IV) carboxylates with Thorium, Uranium and Neptunium by EXAFS spectroscopy, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2013, **430**, 012116.
- 126 M. G. Ferrier, B. W. Stein, S. E. Bone, S. K. Cary, A. S. Ditter, S. A. Kozimor, J. S. Lezama Pacheco, V. Mocko and G. T. Seidler, The coordination chemistry of Cm(III), Am(III), and Ac(III) in nitrate solutions: an actinide L 3-edge EXAFS study, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 7078–7090.
- 127 A. Bhattacharyya, A. Leoncini, R. J. M. Egberink, P. K. Mohapatra, P. K. Verma, A. S. Kanekar, A. K. Yadav, S. N. Jha, D. Bhattacharyya, J. Huskens and W. Verboom, First Report on the Complexation of Actinides and Lanthanides Using 2,2',2''-(((1,4,7-Triazonane-1,4,7-triyl)tris(2-oxoethane-2,1-

- diyl)) tris(oxy)) tris(*N, N* -dioctylacetamide): Synthesis, Extraction, Luminescence, EXAFS, and DFT Studies, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 12987–12998.
- 128 D. C. Koningsberger and R. Prins, *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley, 1987.
- 129 D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. Van Dorssen and D. E. Ramaker, XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis, *Top. Catal.*, 2000, **10**, 143–155.
- 130 M. Newville, *Fundamentals of XAFS*, University of Chicago, Chicago, 2004.
- 131 D. R. Froehlich, A. Skerencak-Frech, N. Bauer, A. Rossberg and P. J. Panak, The pH dependence of Am(III) complexation with acetate: an EXAFS study, *J. Synchrotron Radiat.*, 2015, **22**, 99–104.
- 132 D. R. Froehlich, A. Kremleva, A. Rossberg, A. Skerencak-Frech, C. Koke, S. Krueger, N. Roesch and P. J. Panak, Combined EXAFS Spectroscopic and Quantum Chemical Study on the Complex Formation of Am(III) with Formate, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 6820–6829.
- 133 J. Albertsson and I. Elding, The geometry of the nona-aqualanthanoid (3+) complex in the solid bromates and ethyl sulphates, *Acta Crystallogr. B*, 1977, **33**, 1460–1469.
- 134 R. E. Gerkin and W. J. Reppart, The Structures of the Lanthanide Ethyl Sulfate Enneahydrates, $M(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ [$M = La-Lu$ (except Pm)], at 171 K, *Acta Crystallogr.*, 1984, **C40**, 781–786.
- 135 B. Lothenbach and A. Nonat, Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition, *Cem. Concr. Res.*, 2015, **78**, 57–70.
- 136 U. R. Berner, Evolution of pore water chemistry during degradation of chemistry in a radioactive waste repository environment, *Waste Manag.*, 1992, **12**, 201–219.
- 137 U. Berner, *A Thermodynamic Description of the Evolution of Pore Water Chemistry and Uranium Speciation during the Degradation of Cement*, Paul Scherrer Institut PSI Bericht Nr. 62, Würenlingen und Villigen, 1990.
- 138 D. Jacques and D. Mallants, *Evolution of concrete pore water and solid phase composition during leaching with different types of water*, NIROND-TR 2008-24 E V2, Brussels, 2011.
- 139 D. Jacques, J. Perko, S. C. Seetharam and D. Mallants, A cement degradation model for evaluating the evolution of retardation factors in radionuclide leaching models, *Appl. Geochem.*, 2014, **49**, 143–158.
- 140 *Geological Disposal. Near-field evolution status report.*, NDA Report no. NDA/RWMD/033, UK, 2010.
- 141 D. Jacques, L. Wang and D. Mallants, Modelling chemical degradation of concrete during leaching with rain and soil water types, *Cem. Concr. Res.*, 2010, **40**, 1306–1313.
- 142 A. Atkinson, N. M. Everitt and R. Guppy, *Evolution of pH in a Radwaste Repository: Experimental Simulation of Cement Leaching: Part 1*, DOE/RW/89/025, UK, 1989.
- 143 F. Brunet, P. Bertani, T. Charpentier, A. Nonat and J. Virlet, Application of ^{29}Si Homonuclear and ^1H – ^{29}Si Heteronuclear NMR Correlation to Structural Studies of Calcium Silicate Hydrates, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 15494–15502.

- 144 S. Grangeon, A. Fernandez-Martinez, A. Baronnet, N. Marty, A. Poulain, E. Elkaim, C. Roos, S. Gaboreau, P. Henocq and F. Claret, Quantitative X-ray pair distribution function analysis of nanocrystalline calcium silicate hydrates: a contribution to the understanding of cement chemistry, *J. Appl. Crystallogr.*, 2017, **50**, 14–21.
- 145 J. Rottstegge, M. Wilhelm and H. W. Spiess, Solid state NMR investigations on the role of organic admixtures on the hydration of cement pastes, *Cem. Concr. Compos.*, 2006, **28**, 417–426.
- 146 A. J. Allen, J. J. Thomas and H. M. Jennings, Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 311–316.
- 147 X. Cong and R. J. Kirkpatrick, ²⁹Si and ¹⁷O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates, *Adv. Cem. Based Mater.*, 1996, **3**, 133–143.
- 148 N. Lequeux, A. Morau, S. Philippot and P. Boch, Extended X-ray Absorption Fine Structure Investigation of Calcium Silicate Hydrates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**, 1299–1306.
- 149 I. G. Richardson, J. Skibsted, L. Black and R. J. Kirkpatrick, Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy, *Adv. Cem. Res.*, 2010, **22**, 233–248.
- 150 H. D. Megaw and C. H. Kelsey, Crystal Structure of Tobermorite, *Nature*, 1956, **177**, 390–391.
- 151 J. D. Bernal, J. W. Jeffery and H. F. W. Taylor, Crystallographic Research on the Hydration of Portland Cement. A first Report on investigations in Progress., *Magn Concr Res*, 1952, **4**, 49–54.
- 152 E. Bonaccorsi, S. Merlino and A. R. Kampf, The Crystal Structure of Tobermorite 14 A (Plombierite), a C-S-H Phase, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**, 505–512.
- 153 K. Garbev, G. Beuchle, M. Bornefeld, L. Black and P. Stemmermann, Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 1: Synchrotron-Based X-Ray Diffraction, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**, 3005–3014.
- 154 K. Garbev, M. Bornefeld, G. Beuchle and P. Stemmermann, Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 2: X-Ray and Thermogravimetry Study, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**, 3015–3023.
- 155 R. J. Myers, S. A. Bernal, R. San Nicolas and J. L. Provis, Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model, *Langmuir*, 2013, **29**, 5294–5306.
- 156 A. Nonat, The structure and stoichiometry of C-S-H, *Cem. Concr. Res.*, 2004, **34**, 1521–1528.
- 157 H. Matsuyama and J. F. Young, in *Advances in Cement Research*, ICE Publishing, UK, 2000, vol. 12 (1), pp. 29–33.
- 158 V. Dodson, *Concrete Admixtures*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 1990.
- 159 J. F. Young, A review of the mechanisms of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures, *Cem. Concr. Res.*, 1972, **2**, 415–433.
- 160 C. Nalet and A. Nonat, conference paper, Beijing, 2015.
- 161 O. Chaudhari, J. J. Biernacki and S. Northrup, Effect of carboxylic and hydroxycarboxylic acids on cement hydration: experimental and molecular modeling study, *J. Mater. Sci.*, 2017, **52**, 13719–13735.

- 162 F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch and T. Götz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cem. Concr. Compos.*, 2007, **29**, 251–262.
- 163 A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker and L. Gauckler, Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **323**, 301–312.
- 164 D. García, M. Grivé, L. Duro, S. Brassinnes and J. de Pablo, The potential role of the degradation products of cement superplasticizers on the mobility of radionuclides, *Appl. Geochem.*, 2018, **98**, 1–9.
- 165 (ohne Autor), *Concrete Admixtures and the Environment*, Deutsche Bauchemie e.V., Frankfurt am Main, 2016.
- 166 J. Tits, E. Wieland, C. J. Müller, C. Landesman and M. H. Bradbury, Strontium binding by calcium silicate hydrates, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **300**, 78–87.
- 167 N. D. M. Evans, Binding mechanisms of radionuclides to cement, *Cem. Concr. Res.*, 2008, **38**, 543–553.
- 168 V. Häußler, S. Amayri, A. Beck, T. Platte, T. A. Stern, T. Vitova and T. Reich, Uptake of actinides by calcium silicate hydrate (C-S-H) phases, *Appl. Geochem.*, 2018, **98**, 426–434.
- 169 F. T. Ewart, F. P. Glasser, G. Groves, T. Jappy, R. McCrohon, P. T. Moseley, S. Rodger and I. Richardson, *Mechanisms of sorption in the near field. Task 3. Characterization of radioactive waste forms. (1985-89)*, Belgium, 1991.
- 170 T. Stumpf, J. Tits, C. Walther, E. Wieland and T. Fanghänel, Uptake of trivalent actinides (curium(III)) by hardened cement paste: a time-resolved laser fluorescence spectroscopy study, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **276**, 118–124.
- 171 P. Mandaliev, R. Dähn, B. Wehrli and E. Wieland, Macro- and Microspectroscopic Study of Nd (III) Uptake Mechanisms in Hardened Cement Paste, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 8462–8468.
- 172 N. Macé, E. Wieland, R. Dähn, J. Tits and A. C. Scheinost, EXAFS investigation on U(VI) immobilization in hardened cement paste: influence of experimental conditions on speciation, *Radiochim. Acta*, 2013, **101**, 379–389.
- 173 I. Pointeau, B. Piriou, M. Fedoroff, M.-G. Barthes, N. Marmier and F. Fromage, Sorption Mechanisms of Eu³⁺ on CSH Phases of Hydrated Cements, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **236**, 252–259.
- 174 J. Tits, T. Stump, E. Wieland and T. Fanghanel, Uptake of trivalent actinides (Cm(III)) and lanthanides (Eu(III)) by cement-type minerals: a wet chemistry and time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) study, *Vol. IV Nucl. Energy Saf.*, 2003, 105.
- 175 E. Wieland and L. R. Van Loon, *Cementitious Near-Field Sorption Data Base for Performance Assessment of an ILW Repository in Opalinus Clay*, Paul Scherrer Institut, NAGRA, Villigen, Schweiz, 2002.
- 176 J. Tits, X. Gaona, A. Laube and E. Wieland, Influence of the redox state on the neptunium sorption under alkaline conditions: Batch sorption studies on titanium dioxide and calcium silicate hydrates, *Radiochim. Acta*, DOI:10.1515/ract-2013-2151.

- 177 V. Neck and J. I. Kim, An electrostatic approach for the prediction of actinide complexation constants with inorganic ligands-application to carbonate complexes, *Radiochim. Acta*, 2000, **88**, 815–822.
- 178 M. L. Schlegel, I. Pointeau, N. Coreau and P. Reiller, Mechanism of europium retention by calcium silicate hydrates: an EXAFS study, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 4423–4431.
- 179 P. Mandaliev, R. Dähn, J. Tits, B. Wehrli and E. Wieland, EXAFS study of Nd(III) uptake by amorphous calcium silicate hydrates (C–S–H), *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **342**, 1–7.
- 180 P. Mandaliev, E. Wieland, R. Dähn, J. Tits, S. V. Churakov and O. Zaharko, Mechanisms of Nd(III) uptake by 11 Å tobermorite and xonotlite, *Appl. Geochem.*, 2010, **25**, 763–777.
- 181 X. Gaona, R. Dähn, J. Tits, A. C. Scheinost and E. Wieland, Uptake of Np(IV) by C–S–H Phases and Cement Paste: An EXAFS Study, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 8765–8771.
- 182 J. Tits, G. Geipel and N. Macé, Determination of uranium(VI) sorbed species in calcium silicate hydrate phases: A laser-induced luminescence spectroscopy and batch sorption study, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **359**, 248–256.
- 183 J. Tits, C. Walther, T. Stumpf, N. Macé and E. Wieland, A luminescence line-narrowing spectroscopic study of the uranium(VI) interaction with cementitious materials and titanium dioxide, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 966–976.
- 184 L. Abrahamsen, T. Arnold, H. Brinkmann, N. Leys, M. Merroun, K. Mijndonckx, H. Moll, P. Polvika, A. Sevcu, J. Small, M. Vikman and K. Wouters, *A Review of Anthropogenic Organic Wastes and Their Degradation Behaviour*, MIND Project, 2015.
- 185 S. Larreur-Cayol, A. Bertron and G. Escadeillas, Degradation of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters, *Cem. Concr. Res.*, 2011, **41**, 882–892.
- 186 L. De Windt, A. Bertron, S. Larreur-Cayol and G. Escadeillas, Interactions between hydrated cement paste and organic acids: Thermodynamic data and speciation modeling, *Cem. Concr. Res.*, 2015, **69**, 25–36.
- 187 L. R. Van Loon and M. A. Glaus, *Experimental and Theoretical Studies on Alkaline Degradation of Cellulose and its Impact on the Sorption of Radionuclides*, Paul Scherrer Institut, Würenlingen und Villigen, 1998.
- 188 M. H. Bradbury and L. R. Van Loon, *Cementitious near-field sorption data bases for performance assessment of a L/ILW repository in a Palfris marl host rock.*, Paul Scherrer Institut, Würenlingen und Villigen, 1998.
- 189 X. Gaona, V. Montoya, E. Colàs, M. Grivé and L. Duro, Review of the complexation of tetravalent actinides by ISA and gluconate under alkaline to hyperalkaline conditions, *J. Contam. Hydrol.*, 2008, **102**, 217–227.
- 190 D. Rai, N. J. Hess, Y. Xia, L. Rao, H. M. Cho, R. C. Moore and L. R. Van Loon, Comprehensive thermodynamic model applicable to highly acidic to basic conditions for isosaccharinate reactions with Ca (II) and Np (IV), *J. Solut. Chem.*, 2003, **32**, 665–689.
- 191 D. Rai, M. Yui, D. A. Moore and L. Rao, Thermodynamic Model for ThO₂(am) Solubility in Isosaccharinate Solutions, *J. Solut. Chem.*, 2009, **38**, 1573–1587.

- 192 P. Warwick, N. Evans and S. Vines, Studies on some divalent metal alpha-isosaccharinic acid complexes, *Radiochim. Acta*, 2006, **94**, 363–368.
- 193 J. Tits, E. Wieland and M. H. Bradbury, The effect of isosaccharinic acid and gluconic acid on the retention of Eu(III), Am(III) and Th(IV) by calcite, *Appl. Geochem.*, 2005, **20**, 2082–2096.
- 194 E. Wieland, M. H. Bradbury and L. Van Loon, Development of a sorption data base for the cementitious near-field of a repository for radioactive waste, *Czechoslov. J. Phys.*, 2003, **53**, A629–A638.
- 195 L. R. Van Loon, M. A. Glaus, S. Stallone and A. Laube, Sorption of isosaccharinic acid, a cellulose degradation product, on cement, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 1243–1245.
- 196 K. Vercammen, M. A. Glaus and L. R. Van Loon, Evidence for the Existence of Complexes between Th(IV) and alpha-Isosaccharinic Acid under Alkaline Conditions, *Radiochim. Acta*, 1999, **84**, 221–224.
- 197 E. Wieland, A. Jakob, J. Tits, B. Lothenbach and D. Kunz, Sorption and diffusion studies with low molecular weight organic compounds in cementitious systems, *Appl. Geochem.*, 2016, **67**, 101–117.
- 198 A. Courdouan, I. Christl, S. Meylan, P. Wersin and R. Kretzschmar, Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo–Oxfordian formation, *Appl. Geochem.*, 2007, **22**, 1537–1548.
- 199 A. Courdouan, I. Christl, S. Meylan, P. Wersin and R. Kretzschmar, Characterization of dissolved organic matter in anoxic rock extracts and in situ pore water of the Opalinus Clay, *Appl. Geochem.*, 2007, **22**, 2926–2939.
- 200 A. Courdouan, I. Christl, T. Rabung, P. Wersin and R. Kretzschmar, Proton and Trivalent Metal Cation Binding by Dissolved Organic Matter in the Opalinus Clay and the Callovo-Oxfordian Formation, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 5985–5991.
- 201 K. Hänninen and K. Niemelä, Alkaline degradation of Peat Humic Acids. Part II. Identification of hydrophilic products., *Acta Chem. Scand.*, 1992, **46**, 459–463.
- 202 K. Kawamura and I. R. Kaplan, Dicarboxylic acids generated by thermal alteration of kerogen and humic acids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, **51**, 3201–3207.
- 203 C. H. Gammons and S. A. Wood, The aqueous geochemistry of REE. Part 8: Solubility of ytterbium oxalate and the stability of Yb(III)-oxalate complexes in water at 25°C to 80°C, *Chem. Geol.*, 2000, **166**, 103–124.
- 204 R. Prados, L. G. Stadtherr, H. Donato Jr and R. B. Martin, Lanthanide complexes of amino acids, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, 689–693.
- 205 H. G. Brittain and F. S. Richardson, pH Dependence of circularly polarized emission and total emission from europium (III)/L-malic acid and europium (III)/L-malic acid/terbium (III) complexes in water and water-d₂ solutions, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1507–1511.
- 206 H. G. Brittain, Stereoselectivity in the transfer from Terbium(III) to europium(III) complexes of malic acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, **41**, 721–724.
- 207 S. A. Ali, N. A. Dobrynina, L. I. Martynenko and V. I. Spitsyn, Spectrographic investigation of neodymium malates in aqueous solutions, *Russ. Chem. Bull.*, 1980, **29**, 1022–1025.

- 208 M. Cefola, A. S. Tompa, A. V. Celiano and P. S. Gentile, Coordination Compounds. 11. Trends in the Stability of Some Rare Earth Chelates, *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 290–293.
- 209 S. R. Sushrutha and S. Natarajan, Rare-earth carboxylates, $[\text{Ln}_2(\text{III})(\mu_3\text{-OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Ln = Ce, Pr and Nd]: synthesis, structure and properties, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 4774–4782.
- 210 B. Weaver and F. A. Kappelmann, *TALSPEAK: A new method of separating americium and curium from the lanthanides by extraction from an aqueous solution of an aminopolyacetic acid complex with a monoacidic organophosphate or phosphonate*, Oak Ridge National Lab., Tenn., 1964.
- 211 G. R. Choppin and J. A. Chopoorian, Complexes of the lanthanide elements with α -hydroxy carboxylate ligands, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, **22**, 97–113.
- 212 H. Deelstra and F. Verbeek, The determination of the stability constants of the lanthanide α -hydroxyisobutyrate and lactate complexes by potentiometric titration, *Anal. Chim. Acta*, 1964, **31**, 251–257.
- 213 A. Aziz and S. J. Lyle, Americium(III) and europium(III) complexes with lactate, pyruvate and α -alaninate in aqueous solutions—A comparison of equilibrium constants, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, **33**, 3407–3408.
- 214 K. Bukietynska, A. Mondry and E. Osmęda, Application of the Oscillation Strength of ‘Hypersensitive’ Transitions to the investigation of Complex Equilibria of Lanthanide Ions - I, *J Inorg Nucl Chem*, 1981, **43**, 1311–1319.
- 215 P. R. Danesi, C. Cianetti and E. P. Horwitz, Distribution Equilibria of Eu(III) in the System: Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, Organic Diluent—NaCl, Lactic Acid, Polyaminocarboxylic Acid, Water, *Sep. Sci. Technol.*, 1982, **17**, 507–519.
- 216 R. Lundqvist, J. F. Lu and I. Svantesson, Hydrophilic complexes of the actinides. 3. Lactates of Am(III), Eu(III), U(IV) and UO₂(II), *Acta Chem. Scand Phys Inorg Chem*, 1984, **38**, 501–512.
- 217 G. Tian, L. R. Martin and L. Rao, Complexation of Lactate with Neodymium(III) and Europium(III) at Variable Temperatures: Studies by Potentiometry, Microcalorimetry, Optical Absorption, and Luminescence Spectroscopy, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10598–10605.
- 218 B. Kienzler, *Geochemische begründete Eingangsparameter für Kritikalitätsuntersuchungen*, Karlsruhe, 2003.
- 219 D. R. Froehlich, A. Skerencak-Frech, U. Kaplan, C. Koke, A. Rossberg and P. J. Panak, An EXAFS spectroscopic study of Am(III) complexation with lactate, *J. Synchrotron Radiat.*, 2015, **22**, 1469–1474.
- 220 L. De Almeida, S. Grandjean, N. Vigier and F. Patisson, Insights into the Thermal Decomposition of Lanthanide(III) and Actinide(III) Oxalates - from Neodymium and Cerium to Plutonium, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **31**, 4986–4999.
- 221 B. A. Crawford, S. A. Lott, L. D. Sparks, G. Van Soest and B. McInroy, Tuscon, Arizona, 2006.
- 222 A. Skerencak-Frech, M. Maiwald, M. Trumm, D. R. Froehlich and P. J. Panak, The Complexation of Cm(III) with Oxalate in Aqueous Solution at T = 20–90 °C: A Combined TRLFS and Quantum Chemical Study, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 1860–1868.

- 223 M. Altmaier, V. Metz, V. Netz, R. Müller and T. Fanghänel, Solid-liquid equilibria of Mg(OH)₂(cr) and Mg₂(OH)₃Cl·4H₂O(cr) in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H₂O at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, **67**, 3595–3601.
- 224 X. Gaona, D. Fellhauer and M. Altmaier, Thermodynamic description of Np(VI) solubility, hydrolysis, and redox behavior in dilute to concentrated alkaline NaCl solutions, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 2027–2049.
- 225 M. Atkins, F. P. Glasser and A. Kindness, Cement hydrate phases: Solubility at 25°C, *Cem. Concr. Research*, 1992, **22**, 241–246.
- 226 J. Tits, M. Bradbury, P. Eckert, A. Schaible and E. Wieland, *The Uptake of Eu(III) and Th(IV) by Calcite under Hyperalkaline Conditions: The Influence of Gluconic and Isosaccharinic Acid*, Paul Scherrer Institut, Switzerland, 2002.
- 227 W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Prokert, T. Reich, J. Claussner, W. Oehme, R. Schlenk, S. Dienel and H. Funke, ROBL—a CRG beamline for radiochemistry and materials research at the ESRF, *J. Synchrotron Radiat.*, 1999, **6**, 1076–1085.
- 228 G. N. George and I. J. Pickering, EXAFSPAK: A Suite of Computer Programs for Analysis of X-Ray Absorption Spectra, *Stanf. Synchrotron Radiat. Lab. CA USA*.
- 229 A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson, Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 7565.
- 230 F. Taube, B. Drobot, A. Rossberg, H. Foerstendorf, M. Acker, M. Patzschke, M. Trumm, S. Taut and T. Stumpf, Thermodynamic and Structural Studies on the Ln(III)/An(III) Malate Complexation, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 368–381.
- 231 S. Merlino, E. Bonaccorsi and T. Armbruster, The real structure of tobermorite 11A: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications, *Eur. J. Mineral.*, 2001, **13**, 577–590.
- 232 A. Rossberg, T. Reich and G. Bernhard, Complexation of Uranium(VI) with protocatechuic acid - application of iterative transformation factor analysis to EXAFS spectroscopy, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **376**, 631–638.
- 233 E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry*, John Wiley Sons, New York, ed. 2, 1991.
- 234 H. F. Kaiser, The VARIMAX Criterion for Analytic Rotation in Factor Analysis, *Psychometrika*, 1958, 187–200.
- 235 T. H. Brayden, P. A. Poropatic and J. L. Watanabe, Iterative Target Testing for Calculation of Missing Data Points., *Anal. Chem.*, 1988, 1154–1158, published online EpubJun 1.
- 236 E. R. Malinowski, Determination Of Number Of Factors And Experimental Error In a Data Matrix., *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 612–617.
- 237 L. L. Thurstone, *Multiple-factor analysis*, The University of Chicago Press, Chicago, 1947.
- 238 J.-M. Wolter, K. Schmeide, N. Huittinen and T. Stumpf, Cm(III) retention by calcium silicate hydrate (C-S-H) gel and secondary alteration phases in carbonate solutions with high ionic strength: A site-selective TRLFS study, *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 14255.
- 239 C. A. Andersson and R. Bro, The N-way Toolbox for MATLAB, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2000, **52**, 1–4.

- 240 J. D. Carroll and J.-J. Chang, Analysis of individual differences in multidimensional scaling via an N-way generalization of 'Eckart-Young' decomposition, *Psychometrika*, 1970, **35**, 283–319.
- 241 R. A. Harshman, Foundations of the PARAFAC procedure: Models and conditions for an 'explanatory' multimodal factor analysis, *UCLA Work. Pap. Phon.*, 1970, **16**, 1–84.
- 242 R. Bro, PARAFAC. Tutorial and applications, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1997, **38**, 149–171.
- 243 T. Saito, H. Sao, K. Ishida, N. Aoyagi, T. Kimura, S. Nagasaki and S. Tanaka, Application of Parallel Factor Analysis for Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy: Implication for Metal Speciation Study, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 5055–5060.
- 244 B. Drobot, R. Steudtner, J. Raff, G. Geipel, V. Brendler and S. Tsushima, Combining luminescence spectroscopy, parallel factor analysis and quantum chemistry to reveal metal speciation – a case study of Uranyl(VI) hydrolysis, *Chem Sci*, 2015, **6**, 964–972.
- 245 J. Schott, J. Kretzschmar, M. Acker, S. Eidner, M. U. Kumke, B. Drobot, A. Barkleit, S. Taut, V. Brendler and T. Stumpf, Formation of a Eu(III) borate solid species from a weak Eu(III) borate complex in aqueous solution, *Dalton Trans*, 2014, **43**, 11516–11528.
- 246 B. Drobot, A. Bauer, R. Steudtner, S. Tsushima, F. Bok, M. Patzschke, J. Raff and V. Brendler, Speciation Studies of Metals in Trace Concentrations: The Mononuclear Uranyl(VI) Hydroxo Complexes, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 3548–3555.
- 247 M. Bader, K. Müller, H. Foerstendorf, B. Drobot, M. Schmidt, N. Musat, J. S. Swanson, D. T. Reed, T. Stumpf and A. Cherkouk, Multistage bioassociation of uranium onto an extremely halophilic archaeon revealed by a unique combination of spectroscopic and microscopic techniques, *J. Hazard. Mater.*, 2017, **327**, 225–232.
- 248 J. J. Christensen, J. Ruckman, D. J. Eatough and R. M. Izatt, Determination of equilibrium constants by titration calorimetry: Part I. Introduction to titration calorimetry, *Thermochim. Acta*, 1972, **3**, 203–218.
- 249 L. D. Hansen, G. W. Fellingham and D. J. Russell, Simultaneous determination of equilibrium constants and enthalpy changes by titration calorimetry: Methods, instruments, and uncertainties, *Anal. Biochem.*, 2011, **409**, 220–229.
- 250 M. W. Freyer and E. A. Lewis, in *Methods in Cell Biology*, Elsevier, 2008, vol. 84, pp. 79–113.
- 251 J. J. Christensen, R. M. Izatt, L. D. Hansen and J. A. Partridge, Entropy Titration. A Calorimetric Method for the Determination of ΔG , ΔH , and ΔS from a Single Thermometric Titration, *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 2003–2010.
- 252 P. Gans, A. Sabatini and A. Vacca, Simultaneous Calculation of Equilibrium Constants and Standard Formation Enthalpies from Calorimetric Data for Systems with Multiple Equilibria in Solution, *J. Solut. Chem.*, 2008, **37**, 467–476.
- 253 T. Wiseman, S. Williston, J. F. Brandths and L.-N. Lin, Rapid Measurement of Binding Constants and Heats of Binding Using a New Titration Calorimeter, *Anal. Biochem.*, 1989, **179**, 131–137.
- 254 *Origin*, OriginLab Corporation, Northampton, USA.
- 255 S. Keller, C. Vargas, H. Zhao, G. Piszczek, C. A. Brautigam and P. Schuck, High-Precision Isothermal Titration Calorimetry with Automated Peak-Shape Analysis, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 5066–5073.

- 256 T. H. Scheuermann and C. A. Brautigam, High-precision, automated integration of multiple isothermal titration calorimetric thermograms: New features of NITPIC, *Methods*, 2015, **76**, 87–98.
- 257 V. H. Le, R. Buscaglia, J. B. Chaires and E. A. Lewis, Modeling complex equilibria in isothermal titration calorimetry experiments: Thermodynamic parameters estimation for a three-binding-site model, *Anal. Biochem.*, 2013, **434**, 233–241.
- 258 R. J. Motekaitis, NIST Standard Reference Database 46 vers. 8 – NIST critically selected constants of metal complexes, *US Dep. Commer. Wash. DC*.
- 259 D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70–76.
- 260 E. L'Hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik and K. Scrivener, Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates, *Cem. Concr. Res.*, 2015, **75**, 91–103.
- 261 B. Lothenbach, D. Nied, E. L'Hôpital, G. Achiedo and A. Dauzères, Magnesium and calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.*, 2015, **77**, 60–68.
- 262 *TURBOMOLE V6.4 2012. A Development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH*, TURBOMOLE GmbH, since 2007. Available at <http://www.turbomole.com>, 1989.
- 263 S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 511–519.
- 264 X. Cao and M. Dolg, Segmented contraction scheme for small-core lanthanide pseudopotential basis sets, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2002, **581**, 139–147.
- 265 M. Dolg, H. Stoll, A. Savin and H. Preuss, Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements, *Theor. Chem. Acc. Theory Comput. Model. Theor. Chim. Acta*, 1989, **75**, 173–194.
- 266 A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 267 J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822.
- 268 J. Aupiais, L. Bonin, C. Den Auwer, P. Moisy, B. Siberchicot and S. Topin, On the use of speciation techniques and ab initio modelling to understand tetravalent actinide behavior in a biological medium: An(IV) DTPA case, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 3759–3770.
- 269 L. Léost, J. Roques, A. Van Der Meeren, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, C. Hennig, A. Rossberg, J. Aupiais, S. Pagnotta, C. Den Auwer and C. Di Giorgio, Towards the development of chitosan nanoparticles for plutonium pulmonary decorporation, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 11605–11618.
- 270 F. Lahrouch, A. C. Chamayou, G. Creff, M. Duvail, C. Hennig, M. J. Lozano Rodriguez, C. Den Auwer and C. Di Giorgio, A Combined Spectroscopic/Molecular Dynamic Study for Investigating a Methyl-Carboxylated PEI as a Potential Uranium Decorporation Agent, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 1300–1308.
- 271 C. Lucks, A. Rossberg, S. Tsushima, H. Foerstendorf, A. C. Scheinost and G. Bernhard, Aqueous Uranium(VI) Complexes with Acetic and Succinic Acid: Speciation and Structure Revisited, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 12288–12300.

- 272 J. N. Brønsted, Studies on solubility. IV. The principle of the specific interaction of ions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 877–898.
- 273 J. N. Brønsted, Calculation of the osmotic and activity functions in solutions of uni-univalent salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 938–948.
- 274 G. Scatchard, Concentrated Solutions of Strong Electrolytes., *Chem. Rev.*, 1936, **19**, 309–327.
- 275 E. A. Guggenheim, *Applications of Statistical Mechanics*, Clarendon Press, Oxford, 1966.
- 276 P. R. Zalupski, K. L. Nash and L. R. Martin, Thermodynamic Features of the Complexation of Neodymium(III) and Americium(III) by Lactate in Trifluoromethanesulfonate Media, *J. Solut. Chem.*, 2010, **39**, 1213–1229.
- 277 T. Keleti, Errors in the evaluation of Arrhenius and van't Hoff plots, *Biochem. J.*, 1983, **209**, 277–280.
- 278 I. Jelesarov and H. R. Bosshard, Isothermal titration calorimetry and differential scanning calorimetry as complementary tools to investigate the energetics of biomolecular recognition, *J. Mol. Recognit.*, 1999, **12**, 3–18.
- 279 A. DeRobertis, C. DeStefano and C. Foti, Medium Effects on the Protonation of Carboxylic Acids at Different Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 1999, **44**, 262–270.
- 280 A. Skerencak-Frech, F. Taube, P. L. Zanonato, M. Acker, P. J. Panak and P. Di Bernardo, A Potentiometric and Microcalorimetric Study of the Complexation of Trivalent Europium with Lactate: The Ionic Strength Dependency of $\log \beta^n$, $\Delta rH_{m,n}$ and $\Delta rS_{m,n}$, *Thermochim. Acta*, 2019, **679**, 178316.
- 281 L. Ciavatta, The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria, *Ann Chim*, 1980, **70**, 551–567.
- 282 L. Ciavatta, The specific interaction theory in equilibrium analysis: Some empirical rules for estimating interaction coefficients of metal ion complexes, *Ann Chim Roma*, 1990, **80**, 255–263.
- 283 L. D. Pettit and K. J. Powell, *The IUPAC Stability Constants Database, release 5*, IUPAC Academic Software: Otley, U.K., 2005.
- 284 D. R. Froehlich, M. Trumm, A. Skerencak-Frech and P. J. Panak, The Complexation of Cm(III) with Succinate Studied by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 4504–4511.
- 285 C. De Stefano, C. Foti, O. Giuffrè and S. Sammartano, Dependence on Ionic Strength of Protonation Enthalpies of Polycarboxylate Anions in NaCl Aqueous Solution, *J. Chem. Eng. Data*, 2001, **46**, 1417–1424.
- 286 A. Heller, A. Barkleit, H. Foerstendorf, S. Tsushima, K. Heim and G. Bernhard, Curium(III) citrate speciation in biological systems: a Europium(III) assisted spectroscopic and quantum chemical study, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13969–13983.
- 287 D. R. Froehlich, A. Skerencak-Frech, M.-L. K. Morkos and P. J. Panak, A spectroscopic study of Cm(III) complexation with propionate in saline solutions at variable temperatures, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 1520.
- 288 G. R. Choppin, A. Dadgar and E. N. Rizkalla, Thermodynamics of complexation of lanthanides by dicarboxylate ligands, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3581–3584.

- 289 K. B. Yatsimirskii and N. K. Davidenko, Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution, *Coord. Chem. Rev.*, 1979, **27**, 223–273.
- 290 I. V. Sukhno, V. Y. Buzko, V. T. Panushkin and M. B. Gavriliuk, Different Complexation of Nd³⁺ and Sm³⁺ with L-Malic Acid, *Russ. J. Coord. Chem.*, 2004, **30**, 591–598.
- 291 S. A. Ali, N. A. Dobrynina, L. I. Martynenko and A. P. Borisova, Mixed complexes Formed by the Lanthanides with Nitrilotriacetic and Malic Acids, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1980, **25**, 1781–1783.
- 292 H. Kitano, Y. Onishi, A. Kirishima, N. Sato and O. Tochiyama, Determination of the thermodynamic quantities of complexation between Eu(III) and carboxylic acids by microcalorimetry, *Radiochim. Acta*, 2006, **94**, 541–547.
- 293 M. A. Brown, A. J. Kropf, A. Paulenova and A. V. Gelis, Aqueous complexation of citrate with neodymium(III) and americium(III): a study by potentiometry, absorption spectrophotometry, microcalorimetry, and XAFS, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 6446.
- 294 A. Barkleit, M. Acker and G. Bernhard, Europium(III) complexation with salicylic acid at elevated temperatures, *Inorganica Chim. Acta*, 2013, **394**, 535–541.
- 295 S. Kuke, B. Marmodée, S. Eidner, U. Schilde and M. U. Kumke, Intramolecular deactivation processes in complexes of salicylic acid or glycolic acid with Eu(III), *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2010, **75**, 1333–1340.
- 296 J. I. Kim, R. Klenze, H. Wimmer, W. Runde and W. Hauser, A study of the carbonate complexation of Cm(III) and Eu(III) by time-resolved laser fluorescence spectroscopy, *J. Alloys Compd.*, 1994, **213/214**, 333–340.
- 297 J.-C. G. Bünzli and G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences- Theory and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 298 M. Kakihana, T. Nagumo, M. Okamoto and H. Kakihana, Coordination structures for uranyl carboxylate complexes in aqueous solution studied by IR and carbon-13 NMR spectra, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 6128–6136.
- 299 J. Kuduk-Jaworska and K. Waszkiewicz, Malatoplatinum (II) complexes–carboplatin analogs, *Transit. Met. Chem.*, 2000, **25**, 443–449.
- 300 G. B. Deacon and R. J. Phillips, Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227–250.
- 301 G. Montavon, C. Hennig, P. Janvier and B. Grambow, Comparison of complexed species of Eu in alumina-bound and free polyacrylic acid: A spectroscopic study, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **300**, 482–490.
- 302 B. A. Roscoe and P. K. Hopke, Error estimates for factor loadings and scores obtained with target transformation factor analysis, *Anal. Chim. Acta*, 1981, **132**, 89–97.
- 303 B. A. Roscoe and P. K. Hopke, Error estimates for factor loadings and scores obtained by target transformation factor analysis: A Clarification, *Anal. Chim. Acta*, 1982, **135**, 379–380.
- 304 K. E. Knope and L. Soderholm, Solution and Solid-State Structural Chemistry of Actinide Hydrates and Their Hydrolysis and Condensation Products, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 944–994.

- 305 W. Runde, Spectroscopies for Environmental Studies of Actinide Species, *Los Alamos Sci.*, 2000, **26**, 412–415.
- 306 M. Riri, M. Hor, F. Serdaoui and M. Hlaibi, Complexation of trivalent lanthanide cations by different chelation sites of malic and tartaric acid (Composition, Stability and probable structure), *Arab. J. Chem.*, 2016, **9**, S1478–S1486.
- 307 D. K. Unruh, K. Gojdas, E. Flores, A. Libo and T. Z. Forbes, Synthesis and Structural Characterization of Hydrolysis Products within the Uranyl Iminodiacetate and Malate Systems, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 10191–10198.
- 308 R.-H. Zhang, Q.-M. Hong, J.-M. Yang, H.-L. Zhang, G. Michael Blackburn and Z.-H. Zhou, Syntheses, spectroscopies and structures of zinc complexes with malate, *Inorganica Chim. Acta*, 2009, **362**, 2643–2649.
- 309 R. F. D’Vries, I. Camps and J. Ellena, Exploring the System Lanthanide/Succinate in the Formation of Porous Metal–Organic Frameworks: Experimental and Theoretical Study, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 3015–3023.
- 310 R. C. Reynolds, The effect of particle size on apparent lattice spacings, *Acta Crystallogr. A*, 1968, **24**, 319–320.
- 311 E. L’Hôpital, B. Lothenbach, K. Scrivener and D. A. Kulik, Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H), *Cem. Concr. Res.*, 2016, **85**, 122–136.
- 312 B. Lothenbach, P. Durdzinski and K. De Weerd, in *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*, CRC press Boca Raton, FL, 2016, pp. 177–212.
- 313 T. Mitsuda and H. F. W. Taylor, Normal and anomalous tobermorites, *Mineral. Mag.*, 1978, **42**, 229–235.
- 314 R. J. Myers, E. L’Hôpital, J. L. Provis and B. Lothenbach, Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions, *Cem. Concr. Res.*, 2015, **68**, 83–93.
- 315 S. Monkman, P. A. Kenward, G. Dipple, M. MacDonald and M. Raudsepp, Activation of cement hydration with carbon dioxide, *J. Sustain. Cem.-Based Mater.*, 2018, **7**, 160–181.
- 316 V. Morales-Florez, N. Findling and F. Brunet, Changes on the nanostructure of cementitious calcium silicate hydrates (C–S–H) induced by aqueous carbonation, *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**, 764–771.
- 317 S. Stumpf, T. Stumpf, J. Lützenkirchen, C. Walther and T. Fanghänel, Immobilization of trivalent actinides by sorption onto quartz and incorporation into siliceous bulk: Investigations by TRLFS, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **318**, 5–14.
- 318 S. Stumpf, T. Stumpf, C. Walther, D. Bosbach and T. Fanghänel, Sorption of Cm(III) onto different Feldspar surfaces: a TRLFS study, *Radiochim. Acta.*, DOI:10.1524/ract.2006.94.5.243.
- 319 N. Huittinen, A. C. Scheinost, Y. Ji, P. M. Kowalski, Y. Arinicheva, A. Wilden, S. Neumeier and T. Stumpf, A Spectroscopic and Computational Study of Cm³⁺ Incorporation in Lanthanide Phosphate Rhabdophane (LnPO₄·0.67 H₂O) and Monazite (LnPO₄), *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 6252–6265.
- 320 T. Stumpf, T. Rabung, R. Klenze, H. Geckeis and J. I. Kim, Spectroscopic Study of Cm(III) Sorption onto γ -Alumina, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **238**, 219–224.

- 321 P. Mandaliev, T. Stumpf, J. Tits, R. Dähn, C. Walther and E. Wieland, Uptake of Eu(III) by 11 Å tobermorite and xonotlite: A TRLFS and EXAFS study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, **75**, 2017–2029.
- 322 B. Drobot, M. Acker, S. Eidner, N. Jordan, M. U. Kumke and R. Steudtner, Europium(III) hydrolysis, *in Prep.*
- 323 T. Stumpf, C. Hennig, A. Bauer, M. A. Denecke and T. Fanghänel, An EXAFS and TRLFS study of the sorption of trivalent actinides onto smectite and kaolinite, *Radiochim. Acta*, 2004, **92**, 133–138.
- 324 P. Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P. F. McMillan and X. Cong, Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**, 742–748.
- 325 P. Lu, Q. Li and J. Zhai, Mineralogical Characterizations and Reaction Path Modeling of the Pozzolanic Reaction of Fly Ash–Lime Systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**, 955–964.
- 326 L. Zhang, C. Zhao, Y. Jiang, Y. Wang, W. Yang, T. Cheng and G. Zhou, Effect of sodium dodecyl benzene sulfonate on morphology and structure of calcium silicate hydrate prepared via precipitation method, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 2018, **540**, 249–255.
- 327 X. Qu, Z. Zhao and X. Zhao, Microstructure and characterization of aluminum-incorporated calcium silicate hydrates (C–S–H) under hydrothermal conditions, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 28198–28208.
- 328 Q. Li, Chemical composition and microstructure of hydration products of hardened white portland cement pastes containing admixtures, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed*, 2015, **30**, 758–767.
- 329 M. D. Andersen, H. J. Jakobsen and J. Skibsted, Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C–S–H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR Investigation, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2280–2287.
- 330 C. Hu, X. Wang, R. Bai, G. Liu, X. Feng and Q. Ding, Influence of Polyepoxysuccinic Acid on Solid Phase Products in Portland Cement Pastes, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed*, 2018, **33**, 1140–1149.
- 331 G. Zhang, X. Zhang, Q. Ding, D. Hou and K. Liu, Microstructural Evolution Mechanism of C-(A)-S-H Gel in Portland Cement Pastes Affected by Sulfate Ions, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed*, 2018, **33**, 639–647.
- 332 X. Cong and R. J. Kirkpatrick, ²⁹Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate, *Adv. Cem. Based Mater.*, 1996, **3**, 144–156.
- 333 X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard and A. Nonat, ²⁷Al and ²⁹Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 1827–1836.
- 334 C. A. Orozco, B. W. Chun, G. Geng, A. H. Emwas and P. J. M. Monteiro, Characterization of the Bonds Developed between Calcium Silicate Hydrate and Polycarboxylate-Based Superplasticizers with Silyl Functionalities, *Langmuir*, 2017, **33**, 3404–3412.
- 335 R. Roulet, J. Feuz and T. Vu Duc, Stabilité des carboxylates de terres rares, III) Maléates, méthylsuccinates et malates, *Helvetica Chim. Acta*, 1970, **53**, 1876–1879.
- 336 S. N. Limaye and M. C. Saxena, Relative complexing tendencies of O-O, O-N, and O-S donor (secondary) ligands in some lanthanide-EDTA mixed-ligand complexes, *Can. J. Chem.*, 1986, **64**, 865–870.

- 337 Z. Konteatis and H. G. Brittain, Stereoselectivity in Lanthanide Complexes of Malic Acid, *Inorg Chim. Acta*, 1980, **40**, 51–57.
- 338 P. G. Manning, Tartrate Complexes Of The Rare-Earth Elements: I. The D-, DL-, and meso-Tartrate Complexes Of Tb And Eu, *Can. J. Chem.*, 1963, **41**, 2557–2565.
- 339 D. D. Perrin, *Stability Constants of Metal-ion Complexes: Part B Organic Ligands*, Pergamon Press, 1979, vol. 22.
- 340 M. Borkowski, R. C. Moore, M. G. Bronikowski, J. Chen, O. S. Pokrovsky, Y. Xia and G. R. Choppin, Thermodynamic modeling of actinide complexation with oxalate at high ionic strength, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, **248**, 467–471.
- 341 T. Sekine, Complex formation of La(III), Eu(III), Lu(III) and Am(III) with oxalate, sulphate, chloride and thiocyanate ions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, **26**, 1463–1465.
- 342 S. J. Lyle and S. J. Naqvi, A study of the distribution of series of positively charged europium complexes between a cation-exchanger and an external aqueous phase, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, **28**, 2993–3004.
- 343 K. Gajda-Schranz, L. Nagy, T. Fiore, L. Pellerito and T. Gajda, Equilibrium and spectroscopic studies of diethyltin(IV) complexes formed with hydroxymono- and di-carboxylic acids and their thioanalogues, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2002, 152.
- 344 R. M. Kettler, D. A. Palmer and D. J. Wesolowski, Dissociation Quotients of Oxalic Acid in Aqueous Sodium Chloride Media to 175°C, *Journal Solut. Chem.*, 1991, **20**, 905–927.
- 345 R. M. Kettler, D. J. Wesolowski and D. A. Palmer, Dissociation constants of oxalic acid in aqueous sodium chloride and sodium trifluoromethanesulfonate media to 175 C, *J. Chem. Eng. Data*, 1998, **43**, 337–350.
- 346 A. De Robertis, C. De Stefano, C. Rigano and S. Sammartano, Salt effects on the protonation of oxalate in aqueous NaCl, KCl and tetraethylammonium iodide solution at $5 \leq T \leq 50^\circ \text{C}$ and $0 \leq I \leq 1 \text{ mol dm}^{-3}$, *Thermochim. Acta*, 1992, **202**, 133–149.
- 347 J. Mizera, A. H. Bond, G. R. Choppin and R. C. Moore, in *Actinide speciation in high ionic strength media*, eds. D. T. Reed, S. B. Clark and L. Rao, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 1999, pp. 113–124.
- 348 P. Di Bernardo, P. L. Zanonato, G. Tian, M. Tolazzi and L. Rao, Thermodynamics of the complexation of uranium(VI) with oxalate in aqueous solution at 10–70 °C, *Dalton Trans.*, 2009, 4450.
- 349 T. Saito, T. Yamaji, K. Hayamizu, M. Yamamoto and O. Yamamoto, Spectral Database for Organic Compounds SDBS, *Natl. Inst. Adv. Ind. Sci. Technol. AIST Jpn.*, DOI:https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi.
- 350 A. Skerencak-Frech, M. Trumm, D. R. Froehlich and P. J. Panak, Coordination and Thermodynamics of Trivalent Curium with Malonate at Increased Temperatures: A Spectroscopic and Quantum Chemical Study, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 10172–10180.

10 Anhang Versicherung und Erklärung

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

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2014 bis April 2019 an der Professur für Radiochemie/Radioökologie sowie im Zentralen Radionuklidlabor der TU Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Thorsten Stumpf angefertigt.

Datum, Unterschrift