



Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren

Experimentelle und theoretische Untersuchungen
zur Actinoiden(III)-Abtrennung

Sherif Abdel Hamid Hussein Nabet



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur
Actinoiden(III)-Abtrennung

Sherif Abdel Hamid Hussein Nabet

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 29

ISSN 1433-5522 ISBN 3-89336-351-3

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 615368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2004

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 29

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Originaltitel: Synthese von hochselektiven Extraktionssystemen auf Basis der Dithiophosphinsäuren
und experimentelle und theoretische Untersuchungen zur selektiven Actinoiden(III)-Extraktion

ISSN 1433-5522
ISBN 3-89336-351-3

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Abkürzungsverzeichnis

A ₂ PSSH:	Bis(4-methoxyphenyl)dithiosphosphinsäure
An:	Actinoiden
ATPSSH:	4-Methoxyphenyl(4-methylphenyl)dithiophosphinsäure
BhyAPSSH:	Diphenylmethyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure
ClAPSSH:	4-Chlorophenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure
(Cl ₂ Ph) ₂ PSSH:	Bis(3,4-dichlorophenyl)dithiophosphinsäure
(ClPh) ₂ PSSH:	Bis(4-chlorophenyl)dithiophosphinsäure
CF ₃ APSSH:	4-Methoxyphenyl[3-(trifluoromethyl)phenyl]dithiophosphinsäure
CyHexAPSSH:	Cyclohexyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure
D:	Verteilungskoeffizient
DiPhAPSSH:	1,1'-Biphenyl-4-yl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure
FAPSSH:	4-Fluorophenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure
(FPh) ₂ PSSH:	Bis(4-fluorophenyl)dithiophosphinsäure
GW:	Gigawatt
Gy:	Gray, Maß für die Energiedosis [J/kg]
HAW:	High Active Waste
HC301:	Bis-(2,4,4-trimethyl-pentyl)-dithiophosphinsäure
HeptAPSSH:	Heptyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure
HLLW:	High Level Liquid Waste
HNO ₃ :	Salpetersäure
Lawesson-Reagenz:	p-Methoxyphenylperthiophosphinsäureanhydrid
M:	hier für mol/l verwendet
MA:	Minoren Actinoiden
MM:	Molecular Mechanics
Ph ₂ PSSH:	Diphenyldithiophosphinsäure
P&T:	Partitioning and Transmutation

Abkürzungsverzeichnis

RMS-Fehler:	hier: Abweichung der Atomlagen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, (Angaben in Å)
SF:	Abtrennfaktor bzw. Separation Factor
SM:	Schwermetall
t/a:	Tonnen pro Jahr
TAP:	tri-Allylphosphat
TBP:	tri-Butylphosphat
TBPO:	tri-Butylphosphinoxid
tButAPSSH:	tert-Butyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure
TCHPO:	tri-Cyclohexylphosphinoxid
TEHP:	tri-(2-ethyl)hexyl-phosphat
THF:	Tetrahydrofuran
TMP:	tri-Methylphosphat
TMPO:	tri-Methylphosphinoxid
TOP:	tri-n-Octylphosphat
TOPO:	tri-n-Octylphosphinoxid
WW:	Wechselwirkung

Inhaltsverzeichnis

KAPITEL I	EINLEITUNG	1
1.1	Friedliche Nutzung der Kernenergie	1
1.2	Motivation zur Abtrennung der langlebigen Radionuklide	2
1.3	Abtrennverfahren	6
1.3.1	Abtrennung von Uran und Plutonium bei der Wiederaufarbeitung mit dem PUREX-Prozess	6
1.3.2	Abtrennung der Minoren Actinoiden - eine große Herausforderung	7
1.3.3	TRUEX-Prozess	9
1.3.4	DIAMEX-Prozess	10
1.3.5	Tripyridintriazine und BTP	11
1.3.6	Dithiophosphinsäuren	12
1.3.7	Pyrochemische Methoden	13
1.4	Aufgabenstellung	14
KAPITEL II	SYNTHESE VON SELEKTIVEN EXTRAKTIONSMITTELN	15
2.1	Anforderungen an das Extraktionsmittel	15
2.2	Synthesestrategien zur Darstellung von Dithiophosphinsäuren	19
2.3	Überblick der nach Higgins synthetisierten Dithiophosphinsäuren	24
2.4	Überblick der über Grignard-Reagenzien synthetisierten Dithiophosphinsäuren	26
KAPITEL III	PRÄPARATIVER TEIL	31
3.1	Instrumente und Chemikalien	31
3.2	Beschreibung der organisch-chemischen Versuche	34
3.2.1	Bereitung der Grignard-Verbindungen	34
3.2.2	Synthese der Dithiophosphinsäuren über Grignard-Verbindungen	34
3.2.3	Synthese der Ammoniumsalze mittels Ammoniakgas	35
3.2.4	Synthese der Ammoniumsalze mittels Ammoniumcarbonat	35
3.2.5	Synthese des p-Methoxyphenylperthiophosphinsäureanhydrids	35
3.2.6	Synthese der Dithiophosphinsäuren nach W. A. Higgins	36
		III

Versuch 1a 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid <u>2</u>	37
Versuch 1b Bis(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>3</u>	37
Versuch 2a 4-Methylmagnesiumphenylbromid <u>4</u>	39
Versuch 2b 4-Methoxyphenyl(4-methylphenyl)dithiophosphinsäure <u>5</u>	39
Versuch 3a 1-Heptanmagnesiumbromid <u>6</u>	41
Versuch 3b Heptyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>7</u>	41
Versuch 4a Diphenylmethylmagnesiumbromid <u>8</u>	43
Versuch 4b Diphenylmethyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>9</u>	43
Versuch 5a tert-Butylmagnesiumbromid <u>10</u>	45
Versuch 5b tert-Butyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>11</u>	45
Versuch 6a Cyclohexylmagnesiumbromid <u>12</u>	47
Versuch 6b Cyclohexyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>13</u>	47
Versuch 7a 4-Fluorophenylmagnesiumbromid <u>14</u>	49
Versuch 7b 4-Fluorophenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>15</u>	50
Versuch 8a 4-Chlorophenylmagnesiumbromid <u>16</u>	51
Versuch 8b 4-Chlorophenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>17</u>	52
Versuch 9a 3-Trifluoromethylphenylmagnesiumbromid <u>18</u>	53
Versuch 9b 4-Methoxyphenyl[3-(trifluoromethyl)phenyl]- dithiophosphinsäure <u>19</u>	54
Versuch 10a Biphenyl-4-magnesiumbromid <u>20</u>	55
Versuch 10b 1,1'-Biphenyl-4-yl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure <u>21</u>	56
Versuch 11 Bis(4-chlorophenyl)dithiophosphinsäure <u>1</u>	57
Versuch 12 Diphenyldithiophosphinsäure <u>22</u>	59
Versuch 13 Bis(4-fluorophenyl)dithiophosphinsäure <u>23</u>	60
Versuch 14 Bis(3,4-dichlorophenyl)dithiophosphinsäure <u>24</u>	61
3.3 Beschreibung der Flüssig/Flüssig-Extraktionsversuche	63
3.3.1 Präparation der Proben zur Bestimmung der Extraktionseigenschaften	63
3.3.2 Präparation der Proben für die <i>Slope Analyse</i>	63
3.4 Durchführung der potentiometrischen Titrationsen	64
3.4.1 Kalibrierung der pH-Elektrode	64
3.4.2 Bestimmung der pKs-Werte verschiedener Dithiophosphinsäuren	64

KAPITEL IV FLÜSSIG/FLÜSSIG-EXTRAKTION	66
4.1 Historische Bedeutungen der Extraktion	66
4.2 Grundlagen der Flüssig/Flüssig-Extraktion	66
4.2.1 Der Verteilungskoeffizient D und der Abtrennfaktor SF	67
4.2.2 Arten der Flüssig/Flüssig-Extraktion	68
4.3 Untersuchung der Extraktionseigenschaften verschiedener Extraktionssysteme	70
4.3.1 Einfluss des Liganden auf die Extraktionseigenschaften	72
4.3.2 Einfluß verschiedener Phosphate auf das Extraktionsvermögen	83
4.3.3 Einfluss verschiedener Phosphinoxide auf das Extraktionsvermögen	85
4.3.4 Einfluss des Lösungsmittels auf das Extraktionsvermögen	87
4.4 Ermittlung der pks-Werte verschiedener Dithiophosphinsäuren mittels potentiometrischer Titrationsen	89
4.4.1 Bestimmung von Dissoziationskonstanten in nicht wässrigen Medien nach der Yasuda-Shedlovsky-Methode	90
4.4.2 Zusammenhang zwischen der Säurestärke und den Extraktionseigen- schaften der untersuchten Dithiophosphinsäuren	93
4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Extraktionsversuchen	95
 KAPITEL V DAS SYNERGISTISCHE EXTRAKTIONSSYSTEM	
<i>(ClPh)₂PSSH/TEHP</i>	96
5.1 Einleitung	96
5.2 Theoretische Hintergründe	98
5.3 Ermittlung der Stöchiometrie der Extraktionsgleichung des Systems M ^{III} , <i>(ClPh)₂PSSH</i> <u>⊥</u> und <i>TEHP</i> mittels der Slope Analysis	103
5.3.1 Messung der pH-Abhängigkeit des Extraktionssystems <i>(ClPh)₂PSSH/TEHP</i>	103
5.3.2 Messung der [<i>(ClPh)₂PSSH</i>]-Abhängigkeit des Extraktionssystems <i>(ClPh)₂PSSH/TEHP</i>	110
5.3.3 Messung der [<i>TEHP</i>]-Abhängigkeit des Extraktionssystems <i>(ClPh)₂PSSH/TEHP</i>	118

5.3.4 Untersuchung des Aggregationsverhaltens von $(ClPh)_2PSSH\text{I}$ mit Kernresonanzspektroskopie	127
5.3.5 Ermittlung von thermodynamischen Daten durch temperaturabhängige Messungen von Verteilungskoeffizienten	138
KAPITEL VI MOLECULAR MECHANICS	147
6.1 Struktur und Energie	147
6.2 Das Molecular Mechanics Modell	148
6.2.1 Aufbau eines Molecular Mechanics Programms	149
6.2.2 Der Bindungsenergieterm (E_b)	151
6.2.3 Das Potential für die nichtbindenden Wechselwirkungen (E_{nb})	153
6.2.4 Der Bindungswinkelterm (E_θ)	154
6.2.5 Der Torsionsparameter (E_ϕ)	155
6.2.6 Elektrostatische Wechselwirkungen (E_e)	156
6.2.7 Wasserstoffbrückenbindungen (E_{hb})	156
6.2.8 Die out-of-plane-Funktion (E_δ)	157
6.3 Die Parametrisierung	157
6.3.1 Kraftfeldparameter der Metallkomplexe	159
6.3.2 Grafische Darstellung der Kristallstrukturen aus der CSD-Datenbank im Vergleich zu den berechneten Strukturen	165
6.3.3 Vereinfachungen bei Kraftfeldrechnungen	170
6.3.4 Zielsetzung	172
6.3.5 Berechnung der Bindungsabstände und Spannungsenergien von Am- und Eu-Komplexen	173
KAPITEL VII ZUSAMMENFASSUNG	178
KAPITEL VIII AUSBLICK	183
KAPITEL IX LITERATURVERZEICHNIS	186

Kapitel I

Einleitung

1.1 Friedliche Nutzung der Kernenergie

Bei der Nutzung der Kernspaltung zur Energiegewinnung entstehen neben Spaltprodukten auch Transuranelemente, wie Plutonium und die sogenannten Minoren Actinoiden (*MA*) Neptunium, Americium und Curium. Diese Transurane, die sich durch Neutroneneinfang aus dem eingesetzten Uran bilden, werden während der Verweildauer des Brennstoffs im Reaktor teilweise wieder gespalten, reichern sich aber insgesamt im Brennstoff an. Zurzeit produzieren weltweit 436 Kernkraftwerke rund 16% des elektrischen Stromes. 36 Kernkraftwerke sind im Bau, davon 34 in Osteuropa und Asien ^[1]. Bis heute sind durch die zivile Nutzung der Kernenergie insgesamt rund 220000 t abgebrannter Kernbrennstoff angefallen. Pro Jahr kommen knapp 9500 t dazu ^[2], von denen, bedingt durch die Kapazität der bestehenden Anlagen, etwa ein Drittel wiederaufgearbeitet werden können. Mittlerweile sind durch die Kernenergienutzung aus den verschiedenen Reaktortypen weltweit rund 1400 Tonnen Plutonium entstanden. Zurzeit kommen pro Jahr rund 70 t dazu. Ein Teil dieses Plutoniums wurde bei der Wiederaufarbeitung zurückgewonnen. Der größte Teil befindet sich noch in den abgebrannten Brennelementen.

In Deutschland sind derzeit 19 Reaktoren am Netz, die mit einer installierten Leistung von 22 GWe rund ein Drittel zur deutschen Stromversorgung beitragen. Bis heute (2003) sind rund 9700 t abgebrannter Kernbrennstoff mit etwa 96 t Plutonium angefallen. Pro Jahr kommen knapp 450 t mit etwa 4.5 t Plutonium dazu ^[3]. Das jährliche Anfallen an Plutonium, Minoren Actinoiden und Spaltprodukten in Deutschland ist auf der nächsten Seite in Tabelle 1.1 aufgeführt

Tab.1.1: Anfall an Uran, Plutonium, Minoren Actinoiden und Spaltprodukten bei der Kernenergienutzung in Deutschland (DWR-Brennstoff, Abbrand 40 GWd/t, Anfangsanreicherung 4% U-235, 1 Jahr nach Entladung aus dem Reaktor)^[4].

	<i>kg/t_{SM}</i>	<i>Inventar kg/GWe</i>	<i>t/a</i>
Uran	948	19.400	426
Plutonium	10.1	207	4.55
Minoren Actinoiden	0.83	17	0.37
Spaltprodukte	40.2	823	18.1

1.2 Motivation zur Abtrennung der langlebigen Radionuklide

Die Akzeptanz der Kernenergie ist eng mit der Frage nach ihrer Sicherheit verknüpft. Dabei steht neben der Reaktorsicherheit die sichere nukleare Entsorgung der radioaktiven Abfälle im Vordergrund. Sie soll gewährleisten, dass heutige und zukünftige Generationen nachhaltig vor den schädlichen Einwirkungen radioaktiver Strahlen geschützt sind. Besonderes Augenmerk muss dabei auf den Radionukliden mit langer Halbwertszeit und hoher *Radiotoxizität* liegen, allen voran Plutonium, aber auch den Minoren Actinoiden Neptunium, Americium und Curium sowie einige besonders langlebige Spaltprodukte, wie beispielsweise Technetium und Jod.

Unter der *Radiotoxizität* versteht man das Maß für die Gesundheitsschädlichkeit eines Radionuklids. Sie hängt von der Strahlenart, der Strahlenenergie, der Resorption des Nuklids im Organismus und seiner Verweildauer im Körper ab.

Vor dem Hintergrund der langen Lebensdauer einiger Radionuklide und der damit verbundenen Frage, ob über sehr lange Zeiträume sichergestellt werden kann, dass eine Freisetzung von radioaktiven Stoffen aus einem Endlager unterbleibt, werden international Alternativen untersucht. Eine Möglichkeit wäre die Überführung von langlebigen Radionukliden in stabile Spaltprodukte oder solche mit vergleichsweise kurzer Halbwertszeit. Man spricht in diesem Zusammenhang von *Transmutation*.

Dadurch soll erreicht werden, dass nach einigen hundert Jahren die Radiotoxizität der endgelagerten Abfälle auf ein Niveau, wie z.B. von Natururan, abgeklungen ist und somit ihr Langzeitgefährdungspotential deutlich verringert wird (Abb.1.1) ^{[4], [40], [41]}.

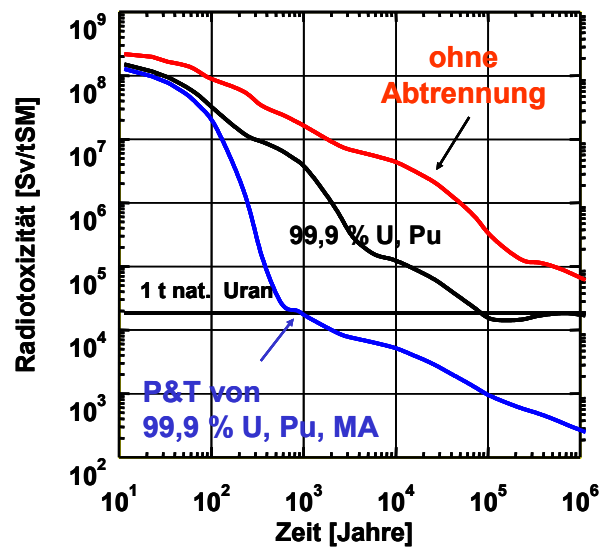


Abb. 1.1: Entwicklung der Radiotoxizität von abgebranntem Kernbrennstoff ^[4], in Abhängigkeit von der Trenngüte.

Man erkennt deutlich, wie sich die Abtrennung von Plutonium und den Minoren Actinoiden auf den zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität auswirkt. Es hat sich gezeigt, dass Plutonium zwar den höchsten Beitrag zur Radiotoxizität liefert, dass aber deren Verlauf durch die Plutonium-Abtrennung auf ein Tausendstel nicht signifikant im Sinne einer deutlich früheren Abnahme verändert werden kann. Erst wenn die Minoren Actinoiden auf ein Tausendstel ihrer anfänglichen Konzentration abgetrennt und anschließend transmutiert werden, nimmt die Radiotoxizität in etwa 800 Jahren auf den Betrag des Natururans ab (Abb. 1.1). In einem technisch überschaubaren Zeitraum von 800-1000 Jahren wird das Vergleichsniveau weder durch die direkte Endlagerung ($>10^6$ Jahre, rote Kurve) noch durch die herkömmliche Wiederaufarbeitung (10^5 Jahre, schwarze Kurve) erreicht.

Beim Transmutationsprozess unterscheidet man prinzipiell zwischen kritischen und subkritischen Systemen. Die derzeit intensiv untersuchte Transmutation mittels beschleunigergetriebener subkritischer Systeme befasst sich mit der Transmutation von Actinoiden und Spaltprodukten in einem thermischen Neutronenfeld extrem hoher Flussdichte, wie sie durch Protonenbeschleuniger getriebenen Spallationsneutronenquellen erzeugt werden kann ^[5]. Trifft ein hochenergetischer Protonenstrahl (0.8-1.6 GeV) auf ein Schwermetalltarget (Pb, W, U), so werden durch Spallationsreaktionen neben Protonen und α -Teilchen vor allem Neutronen freigesetzt. Bei geeigneten Stromstärken lassen sich bis zu 10^{20} Neutronen erzeugen. Durch Neutronenmultiplikatoren erreicht man eine Vervielfachung der primären Neutronen um das 10-20fache.

Die Umwandlung der bestrahlten Nuklide verläuft dabei entweder über Neutroneneinfang- oder Spaltprozesse. Eine Transmutation von Actinoiden und Spaltprodukten lässt sich nur nach einer annähernd quantitativen Abtrennung der entsprechenden Nuklide aus der Gesamtmasse des abgebrannten Kernbrennstoffes realisieren. Die Voraussetzung für eine Abtrennung der relevanten Elemente setzt wiederum eine Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente voraus. Diese Abtrennung (Partitioning) wird in Deutschland derzeit kaum beachtet, während in führenden Industrieländern wie Japan, USA, Frankreich, aber auch in kerntechnisch aufstrebenden Ländern wie China und Indien, umfangreiche Forschungsprogramme auf dem Gebiet der Transmutation mit politischer Unterstützung durchgeführt werden ^[5].

Neben den Actinoiden entstehen im bestrahlten Kernbrennstoff Lanthanoide. Ihr Anteil an den Spaltprodukten ist mehr als ein Drittel. Der Hauptgrund für die notwendige Abtrennung der Lanthanoide besteht darin, dass für eine effektive Transmutation eine gewisse Menge an Neutronen benötigt wird, um die gewünschten Reaktionen in Gang zu halten. Bei Anwesenheit der Lanthanoide wird die Zahl der Neutronen für die Reaktion negativ beeinflusst, da einige Lanthanoide einen hohen Neutronenabsorptionsquerschnitt besitzen, oder mit anderen Worten, sie sind „Neutronengifte“. Die etwa 40 verschiedenen Spaltprodukte, Aktivierungsprodukte und Actinoiden im Brennstoff, sowie sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften der zu trennenden Elemente, machen jedoch eine Bewältigung des Trennproblems mittels eines einzelnen Verfahrens unmöglich.

Betrachtet man nur die Actinoiden, so lassen sich drei wesentliche Anforderungen an die Trennchemie eines fortschrittlichen Wiederaufbereitungsverfahrens stellen:

- Verbesserung der Abtrennraten von Uran und Plutonium gegenüber dem gegenwärtig praktizierten Wiederaufbereitungsprozess.
- Eindeutige und quantitative Dirigierung des Neptuniums im Trennprozess.
- Trennung der dreiwertigen Actinoiden von den dreiwertigen Lanthanoiden.

Berücksichtigt man alle langlebigen Radionuklide, so könnte ein fortschrittliches Entsorgungskonzept, bei dem primär auch eine Abtrennung der Minoren Actinoiden mit anschließender Transmutation erfolgt, in etwa so aussehen (Abb.1.2):

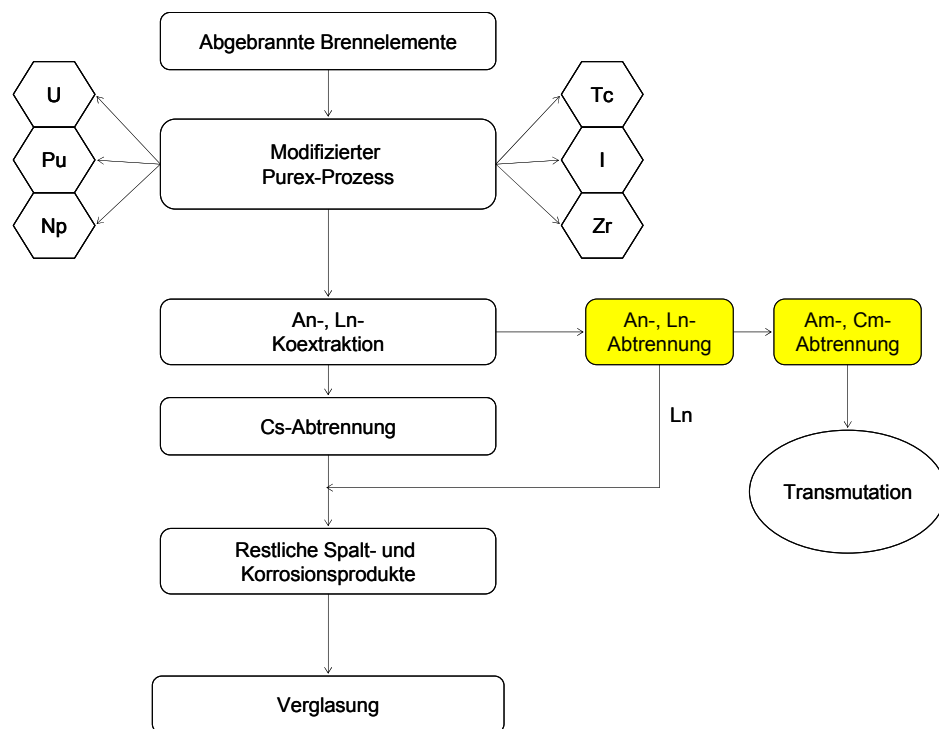


Abb.1.2: Schematische Darstellung einer fortschrittlichen Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen mit anschließender Feintrennung der Minoren Actinoiden.

In dieser Arbeit geht es um den gelb markierten Bereich bzw. der unter Punkt c) genannten Abtrennung der dreiwertigen Actinoiden von den Lanthanoiden. Bevor auf die Schwierigkeiten eines solchen Trennverfahrens eingegangen wird, soll zunächst ein Überblick der gängigsten Abtrennverfahren gegeben werden.

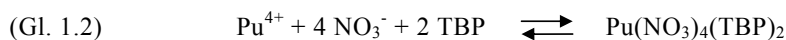
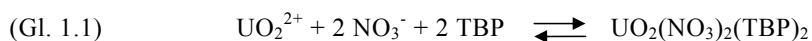
1.3 Abtrennverfahren

Die meisten der bislang entwickelten Verfahren basieren auf einer extraktiven Trennung ^[6]. Dabei wird der Purex-Prozess, der als Kernstück der meisten weltweit betriebenen Wiederaufarbeitungsanlagen darstellt, zum Ausgangspunkt einer weiteren Actinoidenabtrennung gemacht.

1.3.1 Abtrennung von Uran und Plutonium bei der Wiederaufarbeitung mit dem Purex-Prozess

Plutonium wird in Kernreaktoren durch Neutroneneinfang aus Uran gebildet. Seit den 40er Jahren wurde intensiv zunächst auf militärischem Gebiet, später auch im Rahmen der zivilen Nutzung der Kernenergie, an seiner Gewinnung aus bestrahlten Kernbrennstoff gearbeitet. Der Grund ist, dass Plutonium wegen seines hohen Energieinhaltes, neben der Nutzung zur Energiegewinnung in Kernkraftwerken, auch zur Herstellung von Kernwaffen geeignet ist. Aus zivilen Kernkraftwerken wurden in den letzten 40 Jahren (Stand Ende 1998) etwa 77000 t abgebrannte Brennelemente wiederaufgearbeitet, davon 19000 t aus Leichtwasserreaktoren ^[7]. Das Ziel der Wiederaufarbeitung ist es, die zur Energieerzeugung nutzbaren Elemente Uran und Plutonium mit einer hohen Rückgewinnungsrate von den Spaltprodukten und MA abzutrennen und so zu reinigen, dass sie wieder zu Brennelementen verarbeitet werden können. Diese sogenannten MOX-Brennelemente (**M**isch**o**xid aus Uran- und Plutoniumoxid) werden wieder in die Kernreaktoren eingesetzt. Der Wiederaufarbeitungsprozess umfasst mehrere Schritte, wie z.B. das Zerschneiden der Brennstäbe, die Auflösung des Brennstoffs in Salpetersäure und die Rückgewinnung von Uran und Plutonium mit dem PUREX-Prozess. PUREX bedeutet: „**P**lutonium and **U**ranium **R**ecovery by **E**xtraktion“.

Es ist ein chemischer Prozess auf Basis der Flüssig/Flüssig-Extraktion, wobei als Extraktionsmittel TBP (**tri-Butylphosphat**) gelöst in Kerosin fungiert. Uran liegt nach der Auflösung des Brennstoffs in der Oxidationsstufe +VI als $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ vor, Plutonium vorwiegend in der Oxidationsstufe +IV als $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$. Durch Zusatz von Natriumnitrit wird es quantitativ nach +IV überführt. Der prinzipielle Extraktionsschritt in die organische Phase geschieht aus 2-3 M Salpetersäure und kann folgendermaßen formuliert werden:



Die Uran/Plutoniumtrennung erfolgt in der 2. Stufe des 1. Extraktionszyklus. Plutonium wird durch Zugabe eines Reduktionsmittels in die Oxidationsstufe +III reduziert und in die wässrige Phase (1-2 M HNO_3) überführt. Uran verbleibt in der organischen Phase. In der 3. Stufe wird Uran durch verdünnte Salpetersäure zurückextrahiert. Sowohl Plutonium als auch Uran werden dann in speziellen Reinigungszyklen von den noch vorhandenen Spaltprodukten gereinigt^[8]. Die Minoren Actinoiden Neptunium, Americium und Curium gelangen ebenso wie die Spaltprodukte in den hochradioaktiven flüssigen Abfall, den man in Fachkreisen auch als HAW (**H**igh **A**ctive **W**aste) oder HLLW (**H**igh **L**evel **L**iquid **W**aste) bezeichnet, der für die Zwischen- und Endlagerung in Glas eingeschmolzen wird. Die Abtrennung von 99.9% Uran und Plutonium ist heute in einer modernen Wiederaufarbeitungsanlage, wie der UP3-Anlage in LaHague, Frankreich, Stand der Technik^{[7], [9]}.

1.3.2 Abtrennung der Minoren Actinoiden - eine große Herausforderung

Wie in Abschnitt 1.3.1 gezeigt wurde, ist der PUREX-Prozess so ausgelegt, dass Uran und Plutonium in hoher Reinheit nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Diese Elemente haben im salpetersauren Medium stabile Oxidationsstufen von +VI und +IV und werden mit TBP extrahiert.

Bei den Minoren Actinoiden haben Americium und Curium die stabile Oxidationsstufe +III und werden nicht extrahiert. Sie können somit durch den PUREX-Prozess nicht abgetrennt werden.

Für sie müssen spezielle Prozesse angewandt bzw. entwickelt werden, auf die noch genauer eingegangen wird. Anders sieht es mit Neptunium aus, das in salpetersaurer Lösung (3 M) im fünf- und sechswertigen Zustand stabil ist und als Np (VI) in einem modifizierten PUREX-Prozess zusammen mit Uran extrahiert werden kann. Arbeiten zur Valenzstabilisierung von Neptunium wurden beispielsweise von *Feldhaus* als Dissertation im Forschungszentrum Jülich durchgeführt ^[10].

Die Schwierigkeiten bei der Abtrennung der Minoren Actinoiden haben folgende Gründe:

- a) Etwa ein Drittel der Spaltprodukte sind Elemente aus der Gruppe der Lanthanoide. Die Lanthanoide liegen, wie Americium und Curium, in der Oxidationsstufe +III vor.
- b) Das chemische Verhalten der dreiwertigen Actinoiden (5f-Elemente) und der dreiwertigen Lanthanoiden (4f-Elemente) ist sehr ähnlich.
- c) Das Massenverhältnis Lanthanoiden/Minoren Actinoiden ist mit ca. 20 sehr hoch.
- d) Die Lanthanoiden und Minoren Actinoiden besitzen nahezu identische Ionenradien z.B (Am und Sm, Cm und Eu)^[11].

Wie bereits erwähnt, haben einige Lanthanoidenisotope sehr große Einfangsquerschnitte für Neutronen und wirken daher als Neutronengifte. Dadurch verringern sie die Effektivität der Transmutation der Actinoiden erheblich. Ein weiterer Grund ist, dass der Anteil an Elementen, die zum Zwecke der Transmutation in den Brennstoff eingebracht werden, begrenzt ist, so dass der Anteil der Lanthanoiden so weit wie möglich reduziert werden muss.

Die großen chemischen Ähnlichkeiten zwischen den dreiwertigen Lanthanoiden (Ln^{3+}) und den dreiwertigen Actinoiden (An^{3+}) verlangen sehr anspruchsvolle und aufwendige Verfahrensschritte und stellen bis heute eine große Herausforderung für die Wissenschaft dar^{[12], [13], [14], [15], [16]}.

Die Prozesse, die entwickelt wurden, beruhen auf der Koextraktion der Actinoiden und Lanthanoiden aus dem HLLW und ihrer anschließenden Trennung. Im Folgenden wird auf einige wichtige Abtrennverfahren eingegangen:

1.3.3. TRUEX-Prozess

Der TRUEX-Prozess (**Transuranium Extraction**) wurde am Argonne National Laboratory (ANL) in den USA in den achtziger Jahren entwickelt^[17] und basiert auf CMPO, einem zweizähligen phosphororganischem Extraktionsreagenz, dessen genaue Bezeichnung P,P-octyl-phenyl-N,N-diisobutyl-carbamoylmethylphosphinoxid lautet:

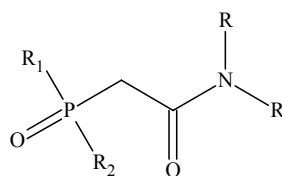


Abb. 1.3 Schematische Darstellung des CMPO,
mit R_1 = octyl, R_2 = phenyl, R = isobutyl.

Der Vorteil dieses Prozesses ist, dass Actinoiden und Lanthanoiden aus stark salpetersaurer Lösung (0.7 – 5 M) extrahiert werden können, so dass keine Vorbehandlung des flüssigen hochradioaktiven Abfalls nötig ist. Jedoch hat sich gezeigt, dass CMPO nicht sehr effektiv zur Actinoiden/Lanthanoiden-Trennung eingesetzt werden kann. Deswegen muss der TRUEX-Prozess durch einen weiteren Prozess für die Trennung ergänzt werden.

Das Japan Nuclear Cycle Development Institute hat vorgeschlagen, DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure) als selektives Reagenz für die Actinoiden einzusetzen. Erste Ergebnisse haben gezeigt, dass etwa 80% der Lanthanoidenfraction von Americium abgetrennt werden können. Ein Nachteil hierbei zeigt sich in den Zersetzungsprodukten des CMPO, die teilweise als Kationenaustauscher fungieren können und so die Rückextraktion der Actinoiden und Lanthanoiden erschweren.

1.3.4 DIAMEX-Prozess

Der DIAMEX-Prozess (**D**iamide **E**xtraction) wurde am Forschungszentrum Fontenay-aux-Roses des Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) in Frankreich ^[18] und im Rahmen eines Forschungsprogramms der Europäischen Union entwickelt ^[19]. Der Prozess beruht auf der Verwendung eines Malonamids, nämlich Dimethyldibutyl-tetradecylmalonamid, abgekürzt DMDBDTMA (Abb. 1.4), gelöst in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff.

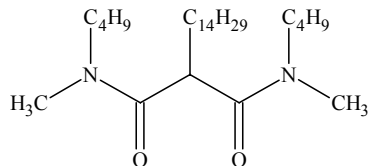


Abb. 1.4: Schematische Darstellung von DMDBDTMA.

Der Vorteil dieses Prozesses ist einerseits, dass das Extraktionsreagenz nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht, und somit, wenn es entsorgt werden muss, zu gasförmigen Rückständen verbrannt werden kann. Andererseits erfolgt die Abtrennung der dreiwertigen Actinoiden und Lanthanoiden bei einer Salpetersäurekonzentration von 3-5 mol/l und die Rückextraktion bei 0.1 mol/l. Die Extraktionseigenschaften des DMDBDTMA sind vergleichbar mit denen des TRUEX-Prozess, jedoch zeigen die Zersetzungsprodukte weniger problematische Auswirkungen auf die Rückextraktion als die des CMPO beim TRUEX-Prozess.

Es gibt also einige Prozesse, bei denen die dreiwertigen Actinoiden abgetrennt werden können. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeiten zwischen An^{3+} und Ln^{3+} erfolgte diese Abtrennung aber immer mit den Lanthanoiden zusammen. Es sollten deshalb Methoden entwickelt werden, die gezielt die Actinoiden von den im Überschuss vorhandenen Lanthanoiden abtrennen. Dieser Extraktionsschritt erfolgt zweckmäßig aus der salpetersauren Lösung, die zur Rückextraktion der Actinoiden/Lanthanoiden verwendet wurde.

Alle erfolgreichen Ansätze durch Flüssig-Flüssig Extraktionen diese Stoffgruppen voneinander zu trennen, beruhen auf der Fähigkeit der marginal größeren Affinität der An^{3+} zu weichen Donorliganden wie Stickstoff und Schwefel auszunutzen ^[21]. Im Folgenden werden einige vielversprechende Methoden für die selektive Actinoiden Abtrennung aufgeführt.

1.3.5 Tripyridintriazine und BTP

Tripyridintriazine (Abb. 1.5) wirken als N-Donor Liganden und können selektiv dreiwertige Actinoiden extrahieren. Diese Verbindungsklasse wurde ebenfalls in den achtziger Jahren beim Commissariat à l'Énergie Atomique in Frankreich untersucht ^[20] und später weiter verbessert. Ebenso wie DMDBTDMA besteht es nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff was wiederum vorteilhaft für eine Entsorgung ist. Im Forschungszentrum Karlsruhe wurden Extraktionsreagenzien auf Basis des BTP (**Bis**-triazyl-**p**yridine, Abb. 1.6) weiterentwickelt, die deutlich besseren Extraktionseigenschaften aufweisen und bei etwa 1-2 M HNO_3 eingesetzt werden können:

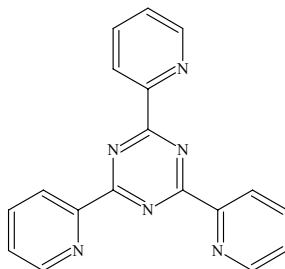


Abb. 1.5: Schematische Darstellung von Tripyridintriazine.

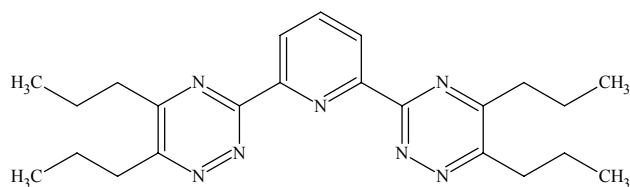


Abb. 1.6: Schematische Darstellung des BTP.

1.3.6 Dithiophosphinsäuren

Die am besten untersuchte Dithiophosphinsäure ist die 2,4,4-(Trimethylpentyl)-dithiophosphinsäure die den Hauptbestandteil des kommerziell erhältlichen Cyanex 301 darstellt ^{[22] - [26], [32]} (*HC301*):

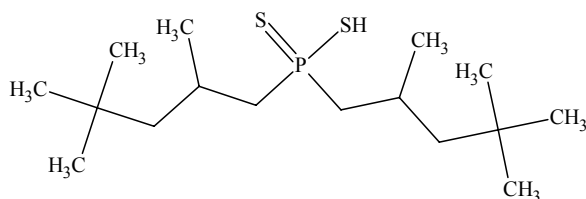


Abb. 1.7: Schematische Darstellung von HC301.

An der Tsinghua-Universität in China entdeckte *Zhu et al.* ^[27], dass mit hochgereinigtem Cyanex 301 Am/Eu-Abtrennfaktoren von über 5000 erreicht werden können. In Kombination mit TBP (**tri-Butylphosphat**) wurden sogar noch höhere Werte beobachtet ^[28]. Ein Nachteil des Verfahrens war jedoch, dass die wässrige Lösung vor der Actinoiden/Lanthanoiden-Trennung auf einen pH-Wert von ca. 3-5 eingestellt werden muss. *Modolo et al.* ^[29] gelang es am Forschungszentrum Jülich durch Variation des Moleküls diesen Nachteil zu kompensieren. Dabei wurden die alkylischen Reste durch aromatische ersetzt. Diese aromatischen Dithiophosphinsäuren erreichen in Kombination mit einem Phosphat oder Phosphinoxid ebenfalls sehr hohe Abtrennraten bei HNO_3 Konzentrationen von 0.4 mol/l.

1.3.7 Pyrochemische Methoden

Alternativ zu den hier beschriebenen Wiederaufarbeitungs- bzw. Trennverfahren aus wässrigen Lösungen werden in einigen Ländern auch sogenannte „Trockene Wiederaufarbeitungsverfahren“ untersucht, bei denen Uran, Plutonium und die Minoren Actinoiden aus Salzschnmelzen durch die elektrolytische Fraktionierung bzw. reduktive Extraktion getrennt werden. In diesem Zusammenhang spricht man auch von *Pyrochemischen Methoden* ^{[30], [31]}. Man verspricht sich dadurch Prozesse, die in sehr kompakten Anlagen durchgeführt werden können, aber auch die Möglichkeit, hochabgebrannte Brennelemente ohne lange Abkühlzeit wiederaufzuarbeiten, da Probleme wie die Radiolyse wässriger oder organischer Lösungsmittel hier nicht auftreten.

Die Methode basiert auf der Auflösung von oxidischem Brennstoff in einer Natriumchlorid-Kaliumchlorid-Salzschnmelze durch Chlorierung bei 600-650°C. Die Trennung erfolgt in mehreren Schritten durch Elektrolyse (Uranoxid) und Ausfällung (Plutoniumoxid) aus der Salzschnmelze. Der Prozess soll auf die Abtrennung der Minoren Actinoiden ausgeweitet werden ^[33].

Allerdings haben die pyrochemischen Prozesse bei weitem noch nicht das Entwicklungsstadium der Wiederaufarbeitungs- bzw. Abtrennprozesse aus wässriger Lösung erreicht, obwohl beispielsweise Russland schon seit den sechziger Jahren Untersuchungen zu pyrochemischen Wiederaufarbeitung durchführt ^[33].

Von den hier vorgestellten Abtrennverfahren wird in dieser Arbeit, aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften der Dithiophosphinsäuren, die selektive Abtrennung der dreiwertigen Actinoiden mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion intensiv untersucht. Im folgenden Abschnitt wird die damit verbundene Aufgabenstellung erläutert.

1.4 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit werden synergistische Extraktionssysteme vorgestellt und untersucht, die eine hohe Selektivität gegenüber den dreiwertigen Actinoiden zeigen. Hierfür sollen zunächst für die Flüssig-Flüssig-Extraktionen ausreichende Mengen an selektiven Extraktionsmitteln in Reinform dargestellt werden. Dabei sollen Synthesemethoden gefunden werden, die eine große Variationsbreite und Flexibilität zur Darstellung von Dithiophosphinsäure-Derivaten besitzen.

Nach einer gezielten Variation der Endgruppen sollen diese schwefelhaltigen Liganden im Hinblick auf ihr Extraktionsvermögen untersucht werden. Diese Untersuchungen sollen in erster Linie zeigen, ob es eventuelle Trends bzw. Gesetzmäßigkeiten für eine hohe Selektivität gibt. Andere beeinflussende Faktoren des Extraktionssystems, wie etwa der Synergist oder die Temperatur, sollen auf ihren Einfluss bezüglich der Extraktionseigenschaften des Extraktionssystems untersucht werden.

Die Problematik besteht darin, dass es bis heute erstaunlich wenig Publikationen gibt, die das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten eines synergistischen Systems mit der Dithiophosphinsäure als Extraktanden erklären. Über die Struktur solcher Komplexe und die Wirkungsweise des Synergisten gibt es in der Fachwelt nach wie vor Uneinigkeit^{[22], [23], [34]-[37]}. Zur Aufklärung dieses Sachverhalts sollen sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen, wie beispielsweise Kraftfeldrechnungen, durchgeführt werden.

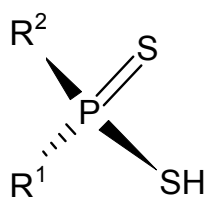
Die vorliegende Arbeit wird von der Europäischen Union im Rahmen des Partnew-Projektes^[23] gefördert und soll dazu beitragen, nicht nur neue selektive Extraktionsmittel auf Schwefelbasis vorzustellen, die für einen technischen Einsatz geeignet sind, sondern auch ein besseres Verständnis über die Zusammensetzung der Lanthanoiden/Actinoiden-Komplexe und die Wirkungsweise eines synergistischen Systems vermitteln.

Kapitel II

Synthese von selektiven Extraktionsmitteln

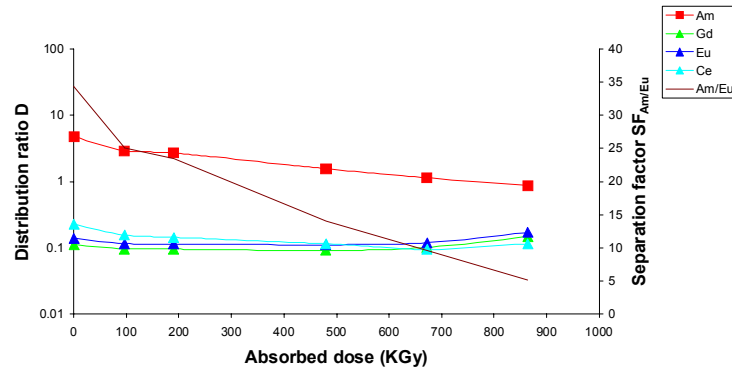
2.1 Anforderungen an das Extraktionsmittel

Bei der Entwicklung neuer Extraktionsmittel die in der Lage sind, selektiv Elemente der Lanthanoiden von Elementen der Actinoiden zu trennen, sind zahlreiche Faktoren zu berücksichtigen. Der Einsatzzweck dieser Extraktionsmittel ist für die Aufarbeitung von hochradioaktiven, salpetersauren Abfalllösungen vorgesehen ^{[12], [13]}. Somit sind zunächst neben der Selektivität dieser Verbindungen auch die Stabilität sowohl gegenüber Säuren als auch radioaktiver Strahlung von großer Bedeutung. All diese Kriterien erfüllen einige Moleküle des Typs R_2PSSH , wobei R aliphatische und/oder aromatische Reste sein können ^{[38], [39]}:



**Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines Dithiophosphinsäure- Derivates
mit R^1 , R^2 = aliphatische und/oder aromatische Reste.**

Untersuchungen von *Modolo et al* ^[42] zeigen, dass diese Verbindungsklasse, bei Vorhandensein von aromatischen Endgruppen, gegenüber radioaktiver Bestrahlung und Säure relativ resistent ist. Die beiden folgenden Abbildungen verdeutlichen diesen Sachverhalt:

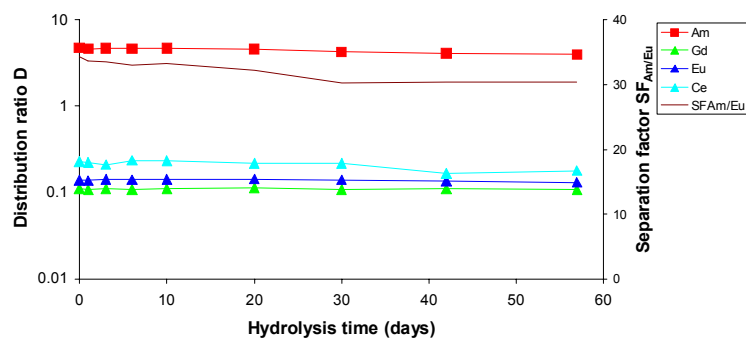


Organische Phase: Eingangskonzentration 0.5 mol/l $(CIPh)_2PSSH \underline{1}$ + 0.15 mol/l TOPO in Toluol

Wässrige Phase: 0.5 mol/l HNO_3 + Am-241, Eu-152, Gd-153, und Ce-139-Tracer

Abb. 2.2: Veränderung der Extraktionseigenschaften von $(CIPh)_2PSSH \underline{1}$ in Abhängigkeit zur absorbierten γ -Strahlendosis ^[42].

Aus dem obigen Diagramm sieht man, dass sich der Verteilungskoeffizient D (zur Definition des Verteilungskoeffizienten, siehe auch Kapitel IV, S. 67) in dem Bereich von 0 bis 900 KGy absorbierten γ -Strahlung nur geringfügig verändert. Der Abtrennfaktor $SF_{Am/Eu}$, der ein Maß für die Selektivität darstellt, verschlechtert sich jedoch nahezu proportional zur absorbierten Strahlendosis. Dennoch ist selbst bei einer Strahlendosis von 900 KGy eine selektive Abtrennung von Americium möglich. Gaschromatographische Untersuchungen von *Modolo* und *Seekamp* belegen, dass selbst bei einer Bestrahlung von 1 MGy und einer Dosisrate von 4KGy/h noch über 60% der $(CIPh)_2PSSH \underline{1}$ in stabiler Form vorliegt ^[42]. Diese Menge ist offensichtlich ausreichend, um noch eine selektive Abtrennung zu gewährleisten.



Organische Phase: Eingangskonzentration 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 + 0.15 mol/l TOPO in Toluol

Wässrige Phase: 0.5 mol/l HNO_3 + Am-241, Eu-152, Gd-153, und Ce-139-Tracer

Abb. 2.3: Veränderung der Extraktionseigenschaften von $(ClPh)_2PSSH$ 1 in Abhängigkeit von der Hydrolysedauer ^[42].

In Langzeithydrolyseversuchen mit 0.5 mol/l HNO_3 ist auch nach mehreren Wochen kein negativer Einfluss auf die Extraktionsfähigkeiten von $(ClPh)_2PSSH$ 1 zu beobachten (Abb. 2. 3). *Modolo et al* ^[42] konnten zeigen, dass erst bei Salpetersäurekonzentrationen, die größer als 1.0 mol/l sind, sich die oxidative Zersetzung von $(ClPh)_2PSSH$ 1 merklich erhöht. Gegenüber Salzsäure und Schwefelsäure verhält sich $(ClPh)_2PSSH$ 1 nahezu inert^[42]. Durch Zugabe von Stabilisatoren, wie etwa Hydrazin, lässt sich die oxidative Zersetzung durch die Salpetersäure nahezu eliminieren:

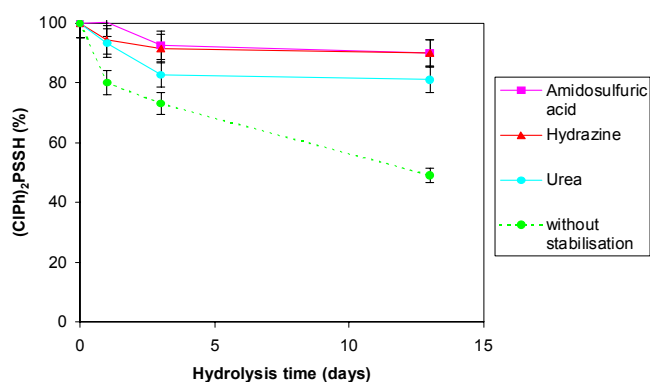


Abb. 2.4: Einfluss eines Stabilisators in Abhängigkeit von der Hydrolysedauer bei Kontaktierung mit 2.0 mol/l HNO_3 ^[42].

Die hohe Selektivität der Dithiophosphinsäuren gegenüber Elementen der Actinoiden wurde von *Zhu et al* ^{[22], [23]} untersucht. Im Jahre 1995 demonstrierte *Zhu* ^[27], dass gereinigtes Cyanex 301 bei der Separation von Am und Eu sehr hohe Abtrennfaktoren von bis zu 5600 erzielt. Allerdings werden solche hohen Abtrennfaktoren nur im pH-Bereich zwischen 3 und 5 erreicht. Dies macht sie für einen Einsatz in der Wiederaufarbeitung uninteressant, da die radioaktiven Abfalllösungen Salpetersäurekonzentrationen von 0.1 mol/l bis 4 mol/l aufweisen. Versuche die hohe Actinoiden Affinität auch bei kleineren pH Werten (2-3) zu erzielen, bei gleichzeitig hohen Verteilungskoeffizienten, gelang durch die Verwendung von *Cyanex 301* mit Zugabe von sauerstoffhaltigen, neutralen Liganden ^{[16], [24], [25]}. *Modolo et al* ^[29] gelang es schließlich durch Modifikationen an den Endgruppen der R_2PSSH , diese auch bei recht hohen Säurekonzentrationen von bis zu 1.5 mol/l HNO_3 , bei gleichzeitig guten Extraktionseigenschaften, einzusetzen. Dabei wurden die alkylierten Endgruppen durch elektronenziehende, halogenierte, aromatische Endgruppen ersetzt. Ein Vertreter dieser aromatischen Dithiophosphinsäuren ist die oben erwähnte *(ClPh)₂PSSH 1*:

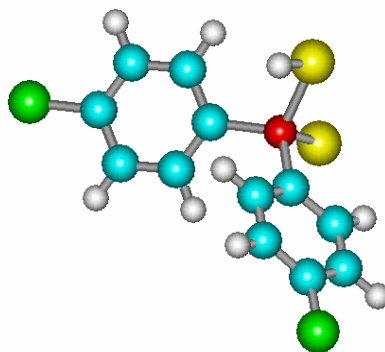


Abb. 2.5: Schematische dreidimensionale Darstellung von *(ClPh)₂PSSH 1*
mit blau = Kohlenstoff, weiß = Wasserstoff, grün = Chlor,
gelb = Schwefel und rot = Phosphor ^[83].

Allerdings gelingt dies nur durch Beigabe eines Phosphinoxids bzw. Phosphats, das als Synergist fungiert.

Aufgrund dieser zahlreichen günstigen Eigenschaften der Dithiophosphinsäuren bezüglich eines Einsatzes zur Abtrennung von Minoren Actinoiden scheint es sinnvoll zu sein, einige Derivate dieser Stoffgruppe zu synthetisieren und auf ihr Extraktionsvermögen hin zu testen. Im nächsten Abschnitt soll zunächst gezeigt werden, wie diese hochselektiven Liganden in Reinform synthetisiert werden können.

2.2 Synthesestrategien zur Darstellung von Dithiophosphinsäuren

Aufgrund der Vielfalt an modernen Synthesemethoden ergeben sich heutzutage zahlreiche Möglichkeiten, Moleküle darzustellen, die eine Dithiophosphinsäuregruppe besitzen [44], [45], [46], [47], [48], [26], [49]. Eine einfache Möglichkeit zur Darstellung solcher Verbindungen wurde schon 1955 von *Higgins* [50] erwähnt. Bei dieser Synthesemethode wird Phosphorpentasulfid mit Aluminiumchlorid als Katalysator in einer *Friedels-Kraft* ähnlichen Reaktion mit Benzol oder anderen geeigneten Aromaten umgesetzt:

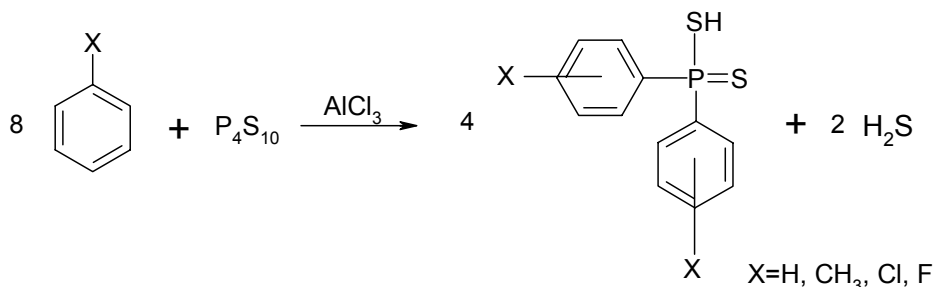


Abb. 2.6: Schematische Darstellung zur Synthese von Dithiophosphinsäuren nach der Methode von Higgins [29], [50].

Die Methode nach *Higgins* [50] hat allerdings den Nachteil, dass sie nur eine begrenzte Variationsmöglichkeit bietet, d.h. nur eine geringe Auswahl an aromatischen Verbindungen in Betracht kommt, die nach dieser Methode umgesetzt werden können. Dennoch ist dieses Verfahren geeignet, um auf recht einfache Weise einige symmetrische, aromatische Dithiophosphinsäuren zu synthetisieren.

Wie später in Kapitel III zu sehen sein wird, zeigen Kernresonanzspektren, dass im Falle von halogenierten Aromaten Produktgemische vermieden werden. Es bildet sich ausschließlich das para-substituierte Produkt. Um jedoch auch andere Derivate der Dithiophosphinsäure darzustellen, sind alternative Synthesemethoden erforderlich.

Bereits in den sechziger Jahren hatte es sich gezeigt, dass durch Umsetzung von Perthiophosphinsäureanhydriden mit monofunktionellen Alkoholen Verbindungen des Typs $R(RO)PSSH$, nämlich sogenannte Dithiophosphonsäure-O-ester, entstehen [51]-[56].

So war es nahe liegend, dass sich bei Verwendung von Grignard-Reagenzien als nucleophilem Agens in entsprechender Weise Dithiophosphinsäuren bilden würden. Eine Umsetzung in diesem Sinne wurde von *Hoffmann* und *Schrader* [57] bei der Reaktion von p-Methoxy-phenylperthiophosphinsäureanhydrid (*Lawesson-Reagenz*) mit Alkyl- und Arylgrignardlösungen beobachtet:

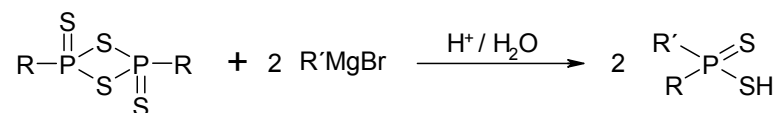


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Spaltung eines Dithiophosphinsäureanhydrids durch ein nucleophiles Grignard-Reagenz.

Kuchen et al konnten zeigen, dass Dithiophosphinsäuren und ihre Derivate auf diesem Wege in guten bis sehr guten Ausbeuten erhältlich sind [44], [45], [46], [47].

In Anlehnung an Vorschriften von *Lukes, Blaha* [58] bzw. *Sander* [59] sowie *Kharasch* und *Reinmuth* [60] wurde generell wie folgt verfahren:

Zu einer Suspension des *Lawesson-Reagenz* in Tetrahydrofuran wird unter Kühlen die äquimolare Menge einer Grignard-Lösung eingetropft. Das Reaktionsgemisch wird kurze Zeit unter Rückfluss erhitzt und die entstandene grau-weiße Suspension in der Kälte mit etwas Diethylether und HCl-Gas versetzt. Anschließend wird vorsichtig mit destilliertem Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und nach dem Extrahieren der wässrigen Phase werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Aus diesen werden dann die Dithiophosphinsäuren isoliert.

Als explizites Beispiel sei hier die Umsetzung des Lawesson-Reagenz mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid formuliert:

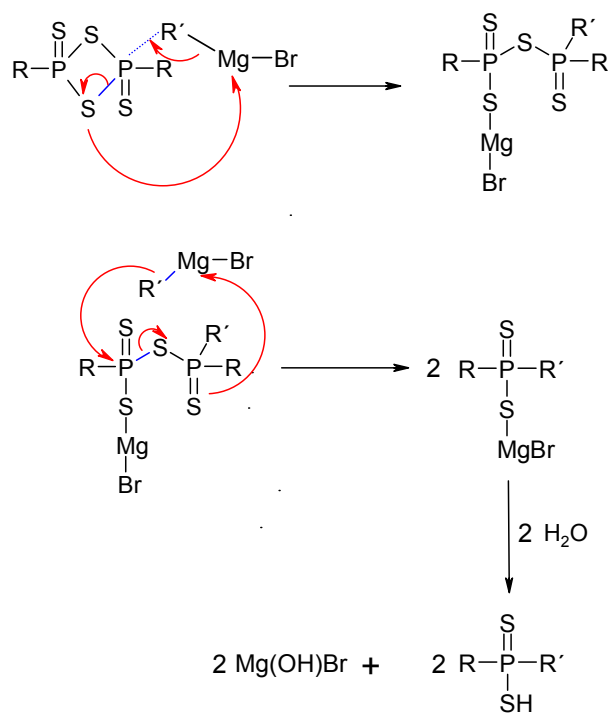
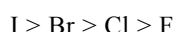


Abb. 2.8: Schematische Darstellung des Mechanismus der nucleophilen Spaltung von Lawesson-Reagenz durch Grignard-Verbindungen mit R und R' = 4-Methoxyphenyl.

Diese Synthesemethode hat zahlreiche Vorteile. Im Gegensatz zu der Methode nach Higgins ermöglicht sie eine breite Variationsmöglichkeit zum Darstellen von Dithiophosphinsäuren. Dabei sind nicht nur symmetrische, sondern auch asymmetrische Säuren zugänglich. Bei der Wahl der Substituenten hat man eine nahezu unbegrenzte Auswahl an Edukten zur Verfügung, da zahlreiche halogenierte Verbindungen sich im Sinne einer Grignard-Reaktion umsetzen lassen. Somit können Dithiophosphinsäuren dargestellt werden, die nicht nur aromatische, sondern auch aliphatische Reste besitzen können.

Selbst bei Anwesenheit unterschiedlicher Halogene lässt sich eine gezielte Umsetzung verwirklichen, da die Reaktivität der Halogene gegenüber Magnesium in folgender Reihenfolge abnimmt:



So reagiert etwa bei gleichzeitigem Vorhandensein von Br und Cl zunächst das Brom mit dem Magnesium zum Grignard-Reagenz. Das Chlor hingegen wird erst bei einem hohen Überschuss an Magnesiumspänen angegriffen ^{[60], [61]}.

Ein weiterer Vorteil dieser Reaktion liegt darin, dass man definierte Produkte erhält. So kann man beispielsweise gezielt ortho- oder auch metasubstituierte aromatische Reste einfügen, die über die Methode nach Higgins nicht zugänglich wären.

Ein Nachteil dieser Synthesemethode besteht in der geringen Auswahl an Perthiophosphinsäureanhydriden. Im Handel ist das mit Anisol substituierte Anhydrid unter der Bezeichnung *Lawesson-Reagenz* erhältlich, dass üblicherweise für die Umwandlung einer Carbonylgruppe in eine Thioketongruppe dient ^{[49], [62]-[67]}. Der Nachteil wiegt allerdings nicht besonders schwer, wie spätere Untersuchungen (Kapitel III) zeigen werden, da die Methoxy-Gruppe am Phenylring einen ähnlich positiven Effekt auf das Extraktionsvermögen der Dithiophosphinsäure ausübt, wie etwa die Chlorphenyl-Gruppen bei der bereits weiter oben vorgestellten Bis(4-chlorophenyl)dithiophosphinsäure **1** (Abb. 2.5).

Des Weiteren ist die Entsorgung von halogenfreien Dithiophosphinsäuren bei einem eventuellen technischen Einsatz in der Industrie von Vorteil. Die Dithiophosphinsäuren lösen sich sehr gut in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol. In Wasser sind sie nur wenig, in wässrigen Alkalien jedoch gut löslich.

Die freien Dithiophosphinsäuren sind meist nicht sehr stabil und zersetzen sich allmählich unter Schwefelwasserstoffabspaltung ^[48]. Ihre Natrium- und Ammoniumsalze hingegen sind ziemlich stabil, so dass in vielen Fällen die Lagerung der entsprechenden Salze vorteilhafter ist, als die der freien Dithiophosphinsäuren.

Die Ammoniumsalze bilden sich in glatter Reaktion nach Lösen der Säuren in Toluol beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak. Alternativ dazu kann man die Dithiophosphinsäuren in Ethanol lösen und mit der äquimolaren Menge an Ammoniumcarbonat versetzen. Die Edukte haben sich vollständig umgesetzt, wenn sich kein CO₂ mehr bildet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die verbleibenden Salze mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte entsprechend über die Darstellung der Ammoniumsalze und der anschließenden Rückführung in die freien Säuren. Die Dithiophosphinsäuren können dabei entweder durch Einleiten von HCl-Gas mit anschließender Hydrolyse oder durch Versetzen mit verdünnter Salzsäure aus ihren Salzen gewonnen werden. Einige der Dithiophosphinsäuren lassen sich auch in Isopropanol umkristallisieren, dabei insbesondere die Verbindungen, die nach der *Higgins-Methode*^[50] synthetisiert worden sind.

Zur Kontrolle der Produktreinheit wurden neben ¹H-, ¹³C- und ³¹P-Kernresonanzspektren auch Elementaranalysen und Massenspektren aufgenommen. Die kompletten Daten finden sich in Kapitel III, dem Experimententeil.

2.3 Überblick der nach *Higgins* ^[50] synthetisierten Dithiophosphinsäuren

Im Folgenden soll ein Überblick der synthetisierten Verbindungen nach der *Higgins*-Methode gegeben werden.

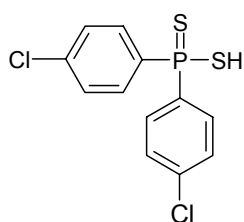


Abb. 2.9: Schematische Darstellung von *(ClPh)*₂PSSH 1.

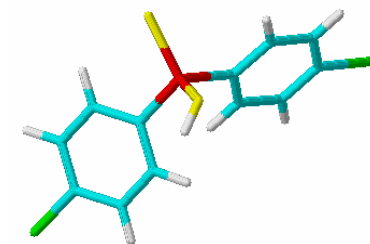


Abb. 2.10: Visualisierung von *(ClPh)*₂PSSH 1 ^[68].

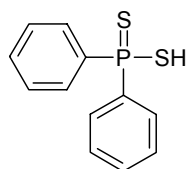


Abb. 2.11: Schematische Darstellung von Ph₂PSSH 22.

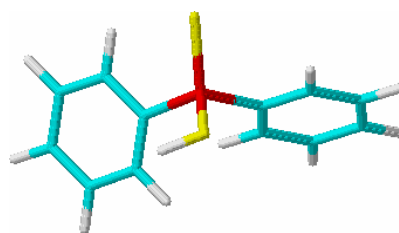


Abb. 2.12: Visualisierung von Ph₂PSSH 22 ^[68].

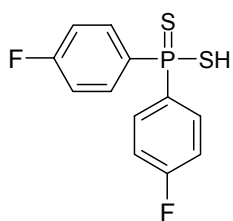


Abb. 2.13: Schematische Darstellung von $(FPh)_2PSSH$ 23.

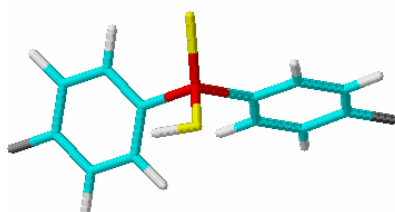


Abb. 2.14 Visualisierung von $(FPh)_2PSSH$ 23^[68].

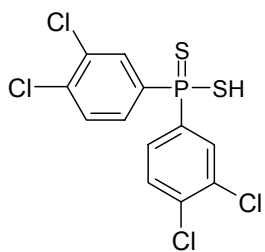


Abb. 2.15: Schematische Darstellung von $(Cl_2Ph)_2PSSH$ 24.

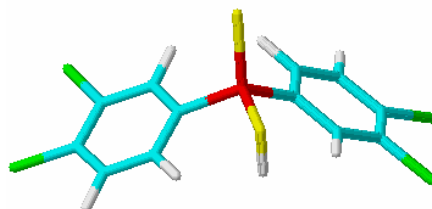


Abb. 2.16: Visualisierung von $(Cl_2Ph)_2PSSH$ 24^[68].

2.4 Überblick der über Grignard-Reagenzien ^[60] synthetisierten Dithiophosphinsäuren.

Im Folgenden soll ein Überblick der synthetisierten Verbindungen gegeben werden, die über Grignard-Reagenzien dargestellt wurden.

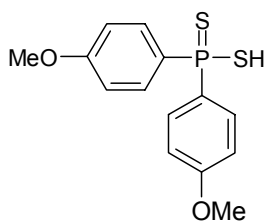


Abb. 2.17: Schematische Darstellung von A_2PSSH 3.

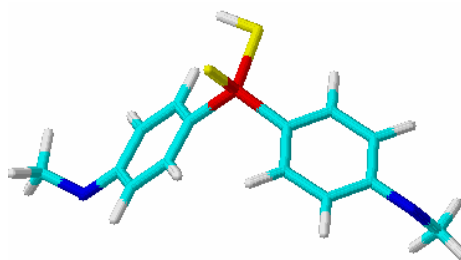


Abb2.18: Visualisierung von A_2PSSH 3^[68].

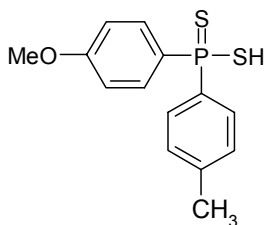


Abb. 2.19: Schematische Darstellung von $ATPSSH$ 5.

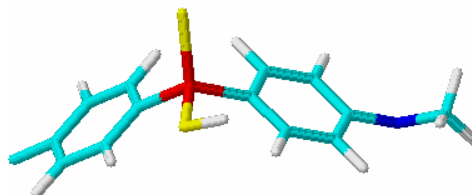


Abb. 2.20: Visualisierung von $ATPSSH$ 5^[68].

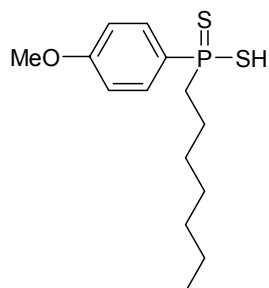


Abb. 2.21: Schematische Darstellung von *HeptAPSSH* 7.

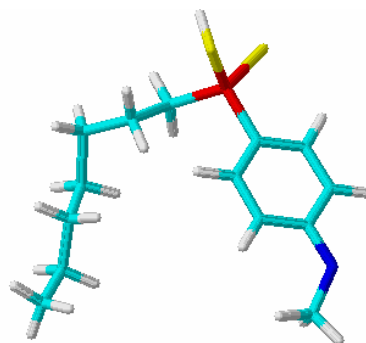


Abb. 2.22: Visualisierung von *HeptAPSSH* 7^[68].

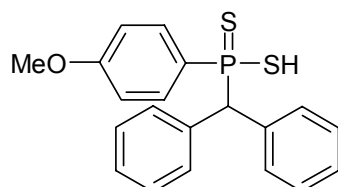


Abb. 2.23: Schematische Darstellung von *BhyAPSSH* 9.

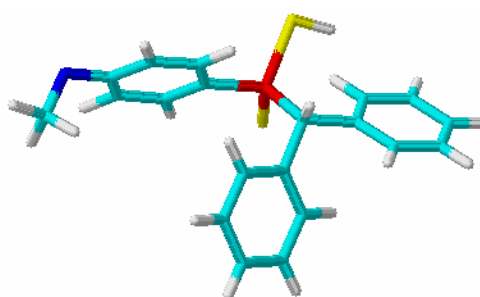


Abb. 2.24: Visualisierung von *BhyAPSSH* 9^[68].

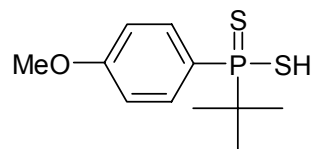


Abb. 2.25: Schematische Darstellung von *tButAPSSH 11*.

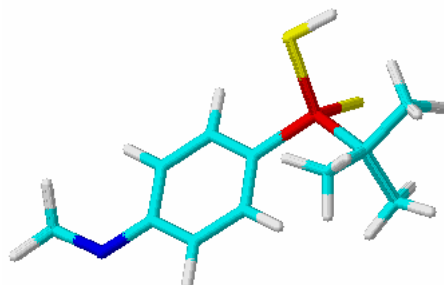


Abb. 2.26: Visualisierung von *tButAPSSH 11* ^[68].

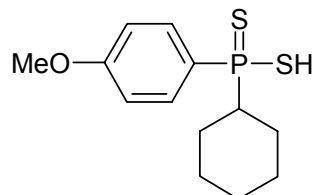


Abb. 2.27: Schematische Darstellung von *CyHexAPSSH 13*.

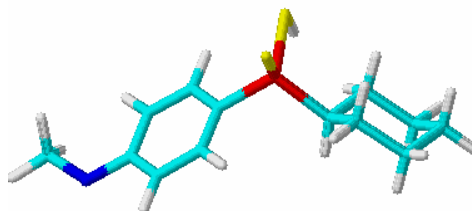


Abb. 2.28: Visualisierung von *CyHexAPSSH 13* ^[68].

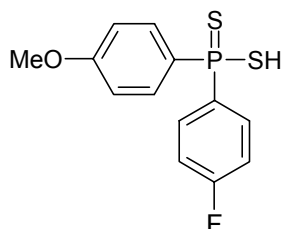


Abb. 2.29: Schematische Darstellung von *FAPSSH 15*.

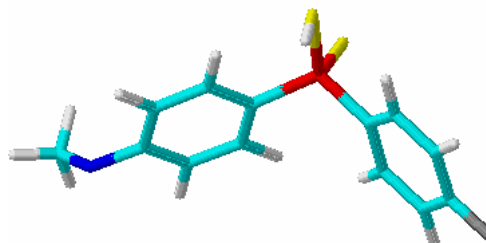


Abb. 2.30: Visualisierung von *FAPSSH 15*^[68].

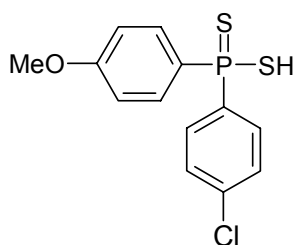


Abb. 2.31: Schematische Darstellung von *CIAPSSH 17*.

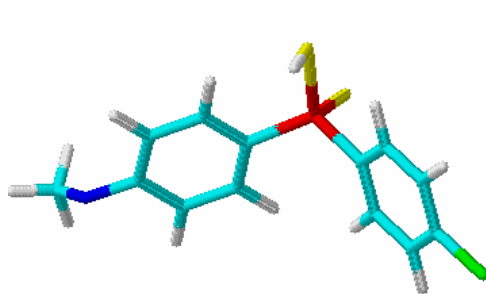


Abb. 2.32: Visualisierung von *CIAPSSH 17*^[68].

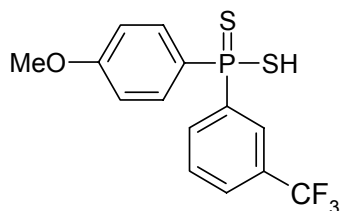


Abb. 2.33: Schematische Darstellung von *CF*₃*APSSH* 19.

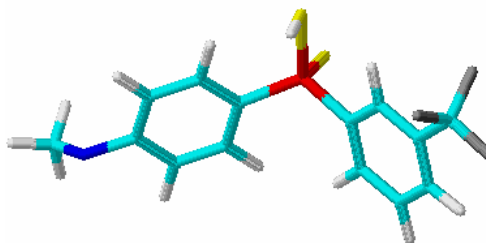


Abb. 2.34: Visualisierung von *CF*₃*APSSH* 19^[68].

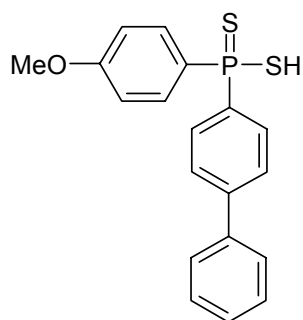


Abb. 2.35: Schematische Darstellung von *DiPhAPSSH* 21.

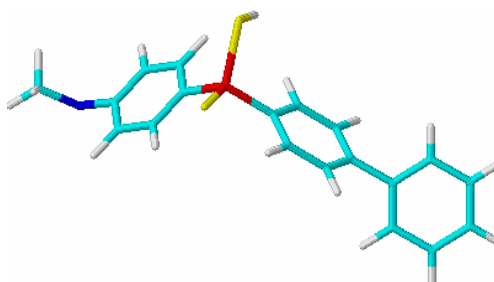


Abb. 2.36: Visualisierung von *DiPhAPSSH* 21^[68].

Kapitel III

Präparativer Teil

3.1 Instrumente und Chemikalien

Analytische Untersuchungen

Quantitative Analysen zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Schwefelgehalts wurden an das Zentrallabor für chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich in Auftrag gegeben.

Massenspektren

Die Aufnahmen erfolgten mit einem *Finnigan 8400* Massenspektrometer mit Vorrichtung zur Ionisation durch Beschuss mit schnellen Atomen (FAB). FAB-Spektren wurden mit Nitrobenzylalkohol (*NOBA*) als Matrix gemessen.

NMR-Spektren

Alle NMR-Spektren wurden bei 20° C mit einem *Bruker AC 200*, *WH 300* oder *Avance 500* an der Universität Heidelberg gemessen. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung δ in ppm beziehen sich auf den internen Standard Tetramethylsilan (TMS).

Die angeführten Kopplungskonstanten J sind J_{HH} und in einigen Fällen J_{HF} . Die verwendeten Abkürzungen der Signalmultiplizitäten lauten:

s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, m = Multiplet.

Potentiometrische Titrationsen

Zur Bestimmung der Säurestärken und Stabilitätskonstanten der untersuchten Liganden wurde eine Titrationsapparatur der Firma Metrohm verwendet. Diese besteht aus dem Dosimat Typ 665, dem pH-Meter 713 und eine H^+ sensitiven Glaselektrode. Für die Auswertung und die grafische Darstellung der Messdaten wurde das Programm *Hyperquad 2000* Version 2.1 sowie das Programm *HySS 2* verwendet. Beide Programme stammen von der Firma Protonic Software^{[154], [155]}.

Molecular Mechanics

Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Programm *MOMEC97*^[115] durchgeführt, das freundlicherweise vom Co-Autor der Software Herrn Prof. Comba zur Verfügung gestellt wurde. Die grafische Darstellung der Strukturen erfolgte mit dem Programm *Hyperchem Pro 7.0.* der Firma Hypercube^[83] und dem integrierten *Pov-Ray-Modul*^[156]. Als Basis des verwendeten Kraftfeldes kam ein publiziertes Feld^[157] zum Einsatz, welches für die eigenen Bedürfnisse modifiziert und überarbeitet wurde.

Extraktionsversuche

Zur Durchmischung der Phasen wurde ein Laborschüttler des Typs *REAX 2000* der Firma *Heidolph* verwendet. Die Trennung der Phasen erfolgte mit einer Zentrifuge der Firma *Hettich EBA 8S*. Bei Löslichkeitsproblemen wurde ein Ultraschallbad des Typs *Bandelin* der Firma *Sonorex* verwendet.

Detektion der Metallionen über ICP-MS

Die ICP-MS Messungen wurden auf einem Gerät des Typs *ELAN 6100 DRC* (Dynamic Reaction Cell) der Firma *Perkin-Elmer* durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der *Elan NT-Software* des gleichen Herstellers. Die Nachweisgrenze der meisten Elemente liegt unterhalb 10 ng/l und im Falle der Lanthanoide sogar unter 1 ng/l.

Detektion der Radionuklide

Die Detektion der emittierten γ -Quanten der Nuklide ^{241}Am und ^{152}Eu erfolgte mit einem γ -Detektor der Firma *EG&G ORTEC*. Für die Analyse der Messdaten kamen die Software *Maestro II* und *Gamma-Vision* des gleichen Herstellers zum Einsatz.

Die Bestimmung der α -Aktivität wurde in einer Gitterionisationskammer (*GIK*) am Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Chemikalien

Die eingesetzten Lösungsmittel Benzol, Diethylether, 1-4 Dioxan, Ethanol, iso-Propanol, Tetrahydrofuran und Toluol wurden von der Firma Merck bezogen.

Das für die NMR-Messungen benötigte CDCl_3 , d6-Benzol und d8-Toluol stammt von der Firma Aldrich.

Die bei den Extraktionsversuchen benötigten Phosphate und Phosphinoxide wurden von der Firma Aldrich und Merck bezogen.

Alle für die Synthesen benötigten Chemikalien stammen von der Firma Merck.

Die Gase Argon, HCl und NH_3 wurden vom Hersteller Linde geliefert.

Alle nicht aufgeführten kommerziell erhältlichen Verbindungen wurden ohne weitere Aufarbeitung zur Synthese eingesetzt.

3.2 Beschreibung der organisch-chemischen Versuche

3.2.1 Bereitung der Grignard-Verbindungen

Die Grignard-Lösungen der Organobromide wurden nach modifizierten Vorschriften von *R. Lukes*, *K. Blaha* ^[58] bzw. *M. Sander* ^[59] sowie *M.S. Kharasch* und *O. Reimuth* ^[60] bereitet. Hierbei wurde nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift vorgegangen:

Ein 10%iger Überschuss an getrockneten Magnesium-Spänen, bezogen auf die Bromide, wird mit 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) versetzt. Man gibt ungefähr 5 g des Bromids zu und rührt mit einem Rührfisch bei ständigem Argon-Strom, bis die Reaktion angesprungen ist, evtl. leicht erwärmen. Dann wird der Rest des Bromids in 100 ml trockenem THF so zugetropft, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches stets ca. 60° C beträgt. Man erhitzt sodann noch 10 min zum Rückfluss und drückt mit Argon, von nicht umgesetztem Magnesium, ab.

3.2.2 Synthese der Dithiophosphinsäuren über Grignard-Verbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Dithiophosphinsäuren durch nucleophile Spaltung von p-Methoxyphenylperthiophosphinsäureanhydrid (*Lawesson-Reagenz*) ^[158] mit funktionellen Grignard-Verbindungen:

Zu einer noch warmen Lösung, des von überschüssigem Magnesium befreiten Grignard-Reagenz in 100 ml THF, wird unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss portionsweise die äquimolare Menge *Lawesson-Reagenz* gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 90 min zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen und nach Zusatz von 100 ml Diethylether wird kurzzeitig trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, der sodann mit 50 ml Wasser versetzt wird. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, dann, mittels eines Rotationsverdampfers, vom Lösungsmittel befreit. Hierbei bleiben die Produkte zumeist als Öl zurück.

3.2.3 Synthese der Ammoniumsalze mittels Ammoniakgas

Zur Synthese der Ammoniumsalze wird trockenes Ammoniakgas unter kräftigem Rühren auf die Lösung der Dithiophosphinsäuren aufgeleitet. Die hierbei kristallin, anfallenden Salze werden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.2.4 Synthese der Ammoniumsalze mittels Ammoniumcarbonat

Die Dithiophosphinsäure wird in Ethanol gelöst und mit der äquimolaren Menge an Ammoniumcarbonat versetzt. Anschließend wird unter Rückfluss erhitzt. Die Edukte haben sich vollständig umgesetzt, wenn sich kein CO_2 mehr bildet. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die verbleibenden Salze mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.2.5 Synthese des p-Methoxyphenylperthiophosphinsäureanhydrids

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine von *H.Z. Lecher* ^[49] angegebene Vorschrift geringfügig modifiziert. Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss werden 180 g (0.405 mol) Phosphorpentasulfid und 480 g (4.1 mol) Anisol zum Rückfluss erwärmt. Die Suspension geht allmählich in eine klare Lösung über, aus der sich gegen Ende der Reaktion gelbe Kristalle abscheiden. Ein Vorgang, den man durch Zugabe von 250 ml kaltes Dioxan und Kühlung mit Eiswasser beschleunigt. Nach zwölfstündigem Stehen bei Raumtemperatur wird der Kristallbrei abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und aus ca. 5 l Dioxan umkristallisiert. Man erhält blassgelbe Kristalle, die an der Luft unter H_2S -Bildung hydrolysieren.

3.2.6 Synthese der Dithiophosphinsäuren nach *W. A. Higgins*

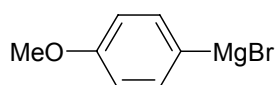
In Anlehnung an *W. A. Higgins* ^[50] werden 55.5 g (0.25 mol) di-Phosphorpentasulfid in 2.5 mol einer geeigneten aromatischen Verbindung gelöst und auf ca. 65° C erhitzt. Der Aromat ist Lösungsmittel und Reaktand zugleich und wird daher im Bezug zum eingesetzten di-Phosphorpentasulfid im zehnfachen Überschuss vorgelegt. Anschließend werden portionsweise 138.5 g (1.0 mol) Aluminiumchlorid in Abständen von ca. 10 min hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf ca. 100° C solange erhitzt, bis sich die Lösung orange färbt und alle Feststoffe in Lösung gegangen sind. Nun erhöht man die Temperatur auf ca. 130° C und erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluss für ca. 10 h zum Rückfluss. Anschließend wird das Rohprodukt mit Eis hydrolisiert. Dabei verfärbt sich die Lösung von orange nach grün. Nach dem Erkalten wird die Lösung mehrmals mit Benzol extrahiert. Das Benzol wird am Rotationsverdampfer (35 °C /450 mbar) entfernt und der Rückstand wird mit 300 ml 10%iger Natronlauge versetzt und für ca. 2 h gerührt. Anschließend wird mehrmals mit Benzol gewaschen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und man gibt tropfenweise unter Eiskühlung vorsichtig ca. 200 ml einer 5 molaren Salzsäure hinzu. Es bildet sich meist ein Granulat, das mit einer Nutsche abgetrennt wird. Das so erhaltene Produkt wird über Nacht im Gefriertrockner getrocknet und anschließend mehrmals aus 2-Propanol umkristallisiert.

Nach diesen allgemeinen Verfahren wurden folgende Verbindungen synthetisiert:

Versuch 1a

4-Methoxyphenylmagnesiumbromid 2

M ($\text{C}_7\text{H}_7\text{OBrMg}$) = 211.35 g/mol



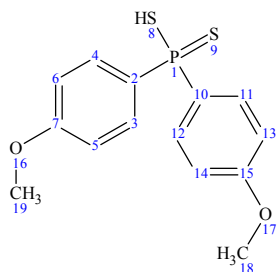
3.50 g (137.5 mmol) getrocknete Magnesium-Späne werden nach Vorschrift 3.2.1 mit 20 ml wasserfreiem THF versetzt. Um die Reaktion zu starten, gibt man zunächst 5 g (26.6 mmol) 1-Brom-4-methoxybenzol bei ständigem Argon-Strom zu und erhitzt vorsichtig, bis die Reaktion angesprungen ist. Anschließend tropft man das restliche (18.4 g; 98.4 mmol) 1-Brom-4-methoxybenzol in 100 ml trockenem THF so zu, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches konstant etwa 60° C beträgt. Dann erhitzt man noch 15 min zum Rückfluss und drückt die Lösung mit Argon ab. Das entstandene Produkt wird unmittelbar weiterverarbeitet.

Versuch 1b

Bis(4-methoxyphenyl)dithiosphinsäure 3

A_2PSSH

M ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PS}_2$) = 310.36 g/mol



Die Verbindung **3** wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift 3.2.2 synthetisiert. Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt nach Versuchsvorschrift 3.2.3 in das entsprechende Ammoniumsalz überführt. Das so erhaltene Salz wird danach in Wasser gelöst und mit HCl-Gas versetzt. Die dabei entstehende Dithiophosphinsäure wird anschließend mehrmals mit Diethylether extrahiert und die organische Phase abgetrennt. Die vereinigten, organischen Phasen werden zunächst über Natriumsulfat getrocknet und dann abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die verbleibende Dithiophosphinsäure wird unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wird unter Argonatmosphäre im Kühlschrank gelagert.

Ausbeute: 31.8 g (102.5 mmol), (82% der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 8.1 (m, 4 H_{ortho} **3**, **4**, **11**, **12**, ³J_{HH} = 7.78 Hz), 7.20 (m, 4 H_{meta} **5**, **6**, **13**, **14**, ³J_{HH} = 7.78 Hz), 3.72 (s, 6 H_{OCH₃}, **18**, **19**), 3.5 (s, 1 H_{SH}, **8**).

³¹P-NMR {¹H} (80 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 57.31. Produktreinheit > 99%.

¹³C-NMR (50 MHz/CDCl₃/TMS)

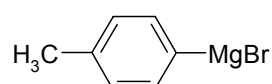
δ [ppm] = 161.43 (d, 2 C, **7**, **15**), 134.12 (d, 4 CH, **3**, **4**, **11**, **12**), 128.83 (d, 2 C, **2**, **10**), 118.08 (d, 4 CH, **5**, **6**, **13**, **14**), 55.2 (s, 2 CH₃, **18**, **19**).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

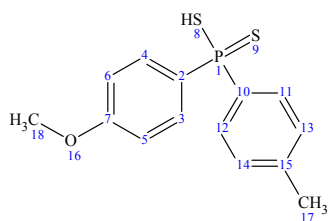
[m/z] = 310.0251 (+/- 2mmu), M⁺

Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>O in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	54.18	4.87	10.31	20.66
Gefunden	54.23	4.76	10.34	20.64

Versuch 2a**4-Methylphenylmagnesiumbromid 4** $M(C_7H_7BrMg) = 195.36 \text{ g/mol}$ 

Entsprechend der Versuchsvorschrift 3.2.1 werden 3.50 g (137.5 mmol) getrocknete Magnesium-Späne mit 21.4 g (125 mmol) 1-Brom-4-methylbenzol zum Grignard-Reagenz 4 umgesetzt. Zum Starten der Reaktion wurde das Reaktionsgefäß vorsichtig mit einem Heißluftgebläse erwärmt. Anschließend wird, abweichend zur Versuchsvorschrift 3.2.1, noch 20 min unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird unmittelbar weiterverarbeitet.

Versuch 2b**4-Methoxyphenyl(4-methylphenyl)dithiophosphinsäure 5***ATPSSH* $M(C_{14}H_{15}OPS_2) = 294.38 \text{ g/mol}$ 

24.42 g (125 mmol) 4-Methylphenylmagnesiumbromid wird nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.2 mit 25 g (62.5 mmol) *Lawesson-Reagenz* umgesetzt. Abweichend zur Versuchsvorschrift wird 120 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man als Produkt ein oranges Öl.

Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt zunächst in das entsprechende Ammoniumsalz nach Vorschrift 3.2.3 überführt. Das entsprechende Salz wird danach in Wasser gelöst und mit HCl-Gas versetzt. Die dabei entstehende Dithiophosphinsäure wird anschließend mehrmals mit Diethylether extrahiert und die organische Phase abgetrennt. Die vereinigten, organischen Phasen werden zunächst über Natriumsulfat getrocknet und dann abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die verbleibende Dithiophosphinsäure wird unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wird unter Argonatmosphäre im Kühlschrank gelagert.

Ausbeute: 29.1 g (98.8 mmol), (79% der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 8.18 (m, 2 H_{ortho} 11, 12, ³J_{HH} = 7.57 Hz), 8.10 (m, 2 H_{ortho} 3, 4, ³J_{HH} = 7.78 Hz), 7.47 (m, 2 H_{meta} 13, 14, ³J_{HH} = 7.57 Hz), 7.22 (m, 2 H_{meta}, 5, 6, ³J_{HH} = 7.78 Hz), 3.71 (s, 3 H_{OCH₃}, 18), 2.3 (s, 3 H_{CH₃}, 17), 2.0 (s, 1 H_{SH}, 8).

³¹P-NMR {¹H} (80 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 56.34. Produktreinheit > 99%.

¹³C-NMR (50 MHz/CDCl₃/TMS)

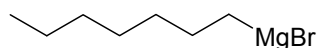
δ [ppm] = 161.33 (d, 1 C, 7), 139.13 (d, 1 C, 15), 134.12 (d, 2 CH, 3, 4), 133.21 (d, 2 CH, 13, 14), 131.84 (d, 2 CH, 11, 12), 129.91 (d, 1 C, 10), 128.21 (d, 1 C, 2), 117.92 (d, 2 CH, 5, 6), 55.2 (s, 1 CH₃, 18), 21.10 (s, 1 CH₃, 17).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

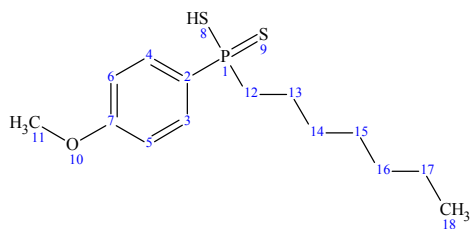
[m/z] = 294.0302 (+/- 2mmu) , M⁺⁺

Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>O in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	57.12%	5.14%	5.44%	21.78%
Gefunden	57.15	5.21	5.41	21.72

Versuch 3a**1-Heptanmagnesiumbromid 6** $M(C_7H_{15}MgBr) = 203.41 \text{ g/mol}$ 

Das Grignard-Reagenz 6 wird entsprechend der Vorschrift 3.2.1 aus 3.5 g (137.5 mmol) getrockneten Magnesium-Spänen und 22.39 g (125 mmol) 1-Bromheptan hergestellt. Da die Reaktion sehr schwer zu starten ist, wird vorsichtig mit einem Heißluftgebläse erwärmt. Anschließend wird, abweichend zur Versuchsvorschrift 3.2.1, noch 30 min unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird unmittelbar weiterverarbeitet.

Versuch 3b**Heptyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure 7***HeptAPSSH* $M(C_{14}H_{23}OPS_2) = 302.44 \text{ g/mol}$ 

25.42 g (125 mmol) 1-Heptanmagnesiumbromid wird nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.2 mit 25 g (62.5 mmol) *Lawesson-Reagenz* umgesetzt. Abweichend zur Versuchsvorschrift wird 180 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man als Produkt ein gelbes Öl. Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt zunächst in das entsprechende Ammoniumsalz nach Vorschrift 3.2.3 überführt. Das entsprechende Salz wird danach in verdünnter Salzsäure gelöst und für ca. 30 min. unter Rückfluss erhitzt.

Die dabei entstehende Dithiophosphinsäure wird anschließend mehrmals mit Diethylether extrahiert und die organische Phase abgetrennt. Die vereinigten, organischen Phasen werden zunächst über Natriumsulfat getrocknet und dann abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die verbleibende Dithiophosphinsäure wird unter Vakuum getrocknet. Die Verbindung wird unter Schutzgasatmosphäre im Kühlschrank gelagert.

Ausbeute: 23.4 g (77.5 mmol), (62% der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 7.93 (m, 2 H_{ortho} 3, 4, ³J_{HH} = 7.78 Hz), 7.14 (m, 2 H_{meta} 5, 6, ³J_{HH} = 7.78 Hz), 3.71 (s, 3 H_{CH3} 11), 2.04 (m, 2 H_{CH2}, 13, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 7.79 Hz), 1.64 (m, 2 H_{CH2}, 12, ³J_{HH} = 7.79 Hz), 1.53 (m, 2 H_{CH2}, 14, ³J_{HH} = 7.40 Hz, 6.40 Hz), 1.9 (s, 1 H_{SH}, 8), 0.88 (d, 3 H_{CH3}, 18, ³J_{HH} = 6.40 Hz).

³¹P-NMR {¹H} (80 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 60.85. Produktreinheit > 99%.

¹³C-NMR (50 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 160.85 (d, 1 C, 7), 134.02 (d, 2 CH 3, 4), 126.12 (d, 1 C, 2), 117.19 (d, 2 CH 5, 6), 55.20 (s, 1 CH₃, 11), 37.5 (m, 1 CH₂, 12), 31.72 (m, 1 CH₂, 16), 30.24 (m, 1 CH₂, 15), 28.32 (m, 1 CH₂, 14), 26.28 (m, 1 CH₂, 13), 22.65 (m, 1 CH₂, 17), 14.07 (s, 1 CH₃, 18).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

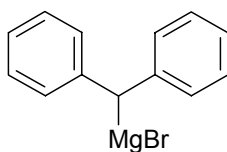
[m/z] = 302.0928 (+/- 2mmu), M⁺⁺

Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>O in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	55.6 %	7.67%	5.29%	21.21%
Gefunden	55.58	7.64	5.53	21.09

Versuch 4a**Diphenylmethylmagnesiumbromid 8**

$M(C_{13}H_{11}BrMg) = 271.45 \text{ g/mol}$

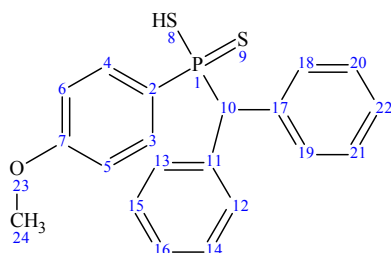


3.50 g (137.5 mmol) getrocknete Magnesium-Späne werden nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.1 mit 30.89 g (125 mmol) Bromdiphenylmethan zum Grignard-Reagenz 8 umgesetzt. Um die Reaktion in Gang zu setzen, ist es nötig, das Reaktionsgefäß vorsichtig mit einer Heißluftpistole zu erhitzen. Dies wird so lange gemacht, bis ein Aufschäumen der Lösung zu beobachten ist. Anschließend wird, abweichend zur Versuchsvorschrift 3.2.1, noch 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die gebildete Grignard-Verbindung 8 wird unmittelbar zur Weiterreaktion verwendet.

Versuch 4b**Diphenylmethyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure 9**

BhyAPSSH

$M(C_{20}H_{19}OPS_2) = 370.58 \text{ g/mol}$



33.93 g (125 mmol) Diphenylmethylmagnesiumbromid wird in einem 500 ml Dreihalskolben nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.2 mit 25 g (62.5 mmol) *Lawesson-Reagenz* umgesetzt. Abweichend zur Versuchsvorschrift wird 120 min unter Rückfluss erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und man erhält als Produkt ein grünes Öl. Zur Reinigung des Rohproduktes wird es zunächst in das entsprechende Ammoniumsalz nach Vorschrift 3.2.3 überführt. Anschließend wird das Salz in Wasser gelöst und mit HCl begast. Man erhitzt dann für ca. 20 min. unter Rückfluss und extrahiert im Anschluss die dabei entstehende Dithiophosphinsäure mehrmals mit Diethylether. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die verbleibende Dithiophosphinsäure wird unter Vakuum getrocknet. Da die Verbindung oxidationsempfindlich ist, wird sie unter Schutzgasatmosphäre im Kühlschrank gelagert.

Ausbeute: 22.2g (60 mmol), (48 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 8.05 (m, 2 H_{ortho} 3, 4, $^3J_{\text{HH}} = 7.78$ Hz), 7.49 (m, 4 H_{ortho} 12, 13, 18, 19, $^3J_{\text{HH}} = 7.52$ Hz), 7.31 (m, 4 H_{meta} 14, 15, 20, 21, $^3J_{\text{HH}} = 7.13$ Hz, 7.52 Hz), 7.23 (m, 2 H_{ortho} , 5, 6, $^3J_{\text{HH}} = 7.78$ Hz), 5.94 (s, 1 H_{CH} , 10), 3.72 (s, 2 H_{CH_3} , 24), 1.66 (s, 1 H_{SH} , 8).

$^{31}\text{P-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (80 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 74.61. Produktreinheit > 99%.

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 160.43 (d, 1 C 7), 139.0 (d, 2 C 11, 17), 135.42 (d, 2 CH, 3, 4), 131.39 (m, 4 CH 12, 13, 18, 19), 129.49 (m, 4 CH, 14, 15, 20, 21), 127.76 (d, 2 CH, 16, 22), 117.68 (d, 2 CH, 5, 6), 62.57 (m, 1CH, 10), 55.20 (s, 1 CH_3 , 24).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

$[m/z] = 370.0615$ (+/- 2mmu), M^{++}

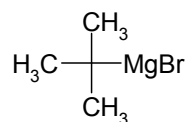
Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>O in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	64.84 %	5.17%	4.32%	17.31%
Gefunden	65.12	5.14	4.47	17.18

Versuch 5a

tert-Butylmagnesiumbomid 10

$M(C_4H_9BrMg) = 161.33 \text{ g/mol}$



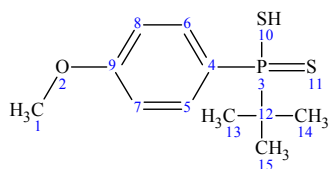
Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.1. Hierfür werden 3.50 g (137.5 mmol) getrocknete Magnesium-Späne mit 17.13 g (125 mmol) 2-Brom-2-methylpropan zum Grignard-Reagenz 10 umgesetzt. Damit die Reaktion startet, ist es erforderlich, den Kolben vorsichtig mit einer Heißluftpistole zu erwärmen. Abweichend zur Versuchsvorschrift 3.2.1, wird noch 40 min unter Rückfluss erhitzt. Dieses Produkt wird anschließend weiter umgesetzt.

Versuch 5b

tert-Butyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure 11

tButAPSSH

$M(C_{11}H_{17}OPS_2) = 260.36 \text{ g/mol}$



Zu einer Lösung von 20.16 g (125 mmol) tert-Butylmagnesiumbromid wird nach der Versuchsvorschrift 3.2.2 25 g (62.5 mmol) *Lawesson-Reagenz* hinzu gegeben. Abweichend zur Versuchsvorschrift wird 180 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man als Rohprodukt ein grünes Öl. Zur Aufarbeitung wird das Produkt zunächst in das Ammoniumsalz nach Vorschrift 3.2.4 überführt. Das entsprechende Salz wird danach in Wasser gelöst und mit HCl-Gas versetzt. Dabei bildet sich die Verbindung 11. Diese wird anschließend mehrmals mit Diethylether extrahiert und die organische Phase abgetrennt. Die organischen Phasen werden gesammelt, über Natriumsulfat getrocknet und dann abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die verbleibende Dithiophosphinsäure wird unter Vakuum getrocknet. Das gereinigte Produkt wird unter Argonatmosphäre im Kühlschrank gelagert.

Ausbeute: 21.9g (84.3 mmol), (67.4 % der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 8.04 (m, 2 H_{ortho} 5, 6, ³J_{HH} = 7.78 Hz), 7.15 (m, 2 H_{meta} 7, 8, ³J_{HH} = 7.78 Hz), 3.72 (s, 3 H_{CH₃} 1), 1.57 (s, 9 H_{CH₃}, 13, 14, 15), 1.21 (s, 1 H_{SH}, 10).

³¹P-NMR {¹H} (80 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 62.96. Produktreinheit > 99%.

¹³C-NMR (50 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 160.93 (m, 1 C 9), 135.43 (m, 2 CH 5, 6), 124.82 (m, 1 C, 4), 116.93 (m, 2 CH 7, 8), 55.20 (s, 1 CH₃, 1), 40.38 (m, 1 C, 12), 30.46 (m, 3 CH₃, 13, 14, 15).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

[m/z] = 260.0458 (+/- 2mmu) , M⁺⁺

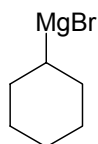
Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>O in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	50.75 %	6.58%	6.15%	24.63%
Gefunden	50.79	6.53	6.32	24.47

Versuch 6a

Cyclohexylmagnesiumbromid 12

$M(C_6H_{11}BrMg) = 187.36 \text{ g/mol}$



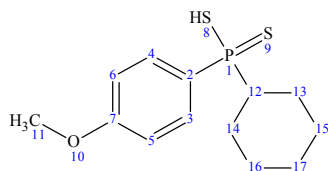
Man gibt zu 3.50 g (137.5 mmol) getrockneten Magnesium-Spänen, entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.1, 20.38 g (125 mmol) Bromcyclohexan. Die Reaktion startet, nach etwa 5 min ohne zusätzliche Erhitzung, spontan. Anschließend wird, abweichend zur Versuchsvorschrift 3.2.1, noch 15 min unter Rückfluss erhitzt. Die gebildete Grignard-Verbindung 12 wird unmittelbar zur Weiterreaktion verwendet.

Versuch 6b

Cyclohexyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure 13

CyHexAPSSH

$M(C_{13}H_{19}OPS_2) = 286.40 \text{ g/mol}$



In einem 500 ml Dreihalskolben werden 33.93 g (125 mmol) Cyclohexylmagnesiumbromid nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.2 mit 25 g (62.5 mmol) *Lawesson-Reagenz* umgesetzt. In Abweichung zur Versuchsvorschrift wird 150 min unter Rückfluss erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und man erhält als Produkt ein oranges Öl. Zur Reinigung des Rohproduktes wird es zunächst in das entsprechende Ammoniumsalz nach Vorschrift 3.2.3 überführt. Anschließend wird das Salz in Wasser gelöst und mit HCl begast. Man erhitzt dann für ca. 30 min. unter Rückfluss und extrahiert im Anschluss mehrmals mit Diethylether. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die verbleibende Dithiophosphinsäure wird unter Vakuum getrocknet. Da die Verbindung oxidationsempfindlich ist, wird sie unter Argonatmosphäre im Kühlschrank gelagert.

Ausbeute: 25.8g (90.1 mmol), (72.1 % der Theorie).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 7.93 (m, 3 H_{ortho} 3, 4, $^3J_{\text{HH}} = 7.78$ Hz), 7.13 (m, 2 H_{meta} 5, 6, $^3J_{\text{HH}} = 7.78$ Hz), 3.71 (s, 3 H_{CH_3} 11), 1.66 (m, 1 H, 12, $^3J_{\text{HH}} = 4.50_{\text{ax-eq}}$; $7.50_{\text{ax-ax}}$) 1.69; 1.84 (m, 4 $\text{H}_{\text{eq-ax}}$, 15, 16), 1.51, 1.69 (m, 4 $\text{H}_{\text{eq-ax}}$, 13, 14, $^3J_{\text{HH}} = 3.50_{\text{eq-eq}}$; $4.11_{\text{ax-es}}$; $4.50_{\text{eq-ax}}$, $7.50_{\text{ax-ax}}$, $12.81_{\text{ax-ax}}$), 1.34, 1.42 (m, 2H, 17, $^3J_{\text{HH}} = 3.36_{\text{eq-ax}}$; $3.50_{\text{eq-eq}}$; $12.63_{\text{ax-ax}}$), 1.41 (s, 1 H_{SH} , 8).

$^{31}\text{P-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (80 MHz/ CDCl_3 /TMS)

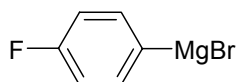
δ [ppm] = 72.13. Produktreinheit > 99%.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz/ CDCl_3 /TMS)

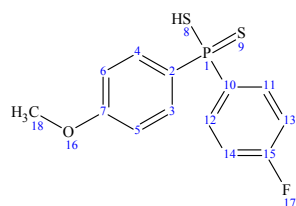
δ [ppm] = 160.91 (d, 1 C 7), 133.62 (d, 2 CH 3, 4), 126.90 (d, 1 C, 2), 116.76 (d, 2 CH 5, 6), 55.20 (s, 1 CH_3 , 11), 39.62 (d, 1 CH, 12), 29.06 (m, 1 CH_2 , 13), 26.87 (m, 1 CH_2 , 14), 26.04 (m, 2 CH_2 , 15, 16), 26.11 (m, 1 CH_2 , 17).

Massenspektrum (FAB-NOBA) $[m/z] = 286.0615$ (+/- 2mmu) , M^{+} **Elementaranalyse**

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>O in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	54.52 %	6.69%	5.59%	22.39%
Gefunden	54.48	6.75	5.76	22.14

Versuch 7a**4-Fluorophenylmagnesiumbromid 14** $M(C_6H_4BrFMg) = 199.31 \text{ g/mol}$ 

Die Grignard-Verbindung 14, wird entsprechend der Vorschrift 3.2.1, aus 3.5 g (137.5 mmol) getrockneten Magnesium-Spänen und 21.87 g (125 mmol) 1-Brom-4-fluorbenzol hergestellt. Das Reaktionsgefäß muss nicht zusätzlich erwärmt werden, da die Reaktion schon nach wenigen Minuten spontan startet. Anschließend wird, abweichend zur Versuchsvorschrift 3.2.1, noch 15 min unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird im Folgenden unmittelbar weiterverarbeitet.

Versuch 7b**4-Fluorophenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure 15***FAPSSH* $M(C_{13}H_{12}FOPS_2) = 298.34 \text{ g/mol}$ 

Die Synthese erfolgt im Wesentlichen nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.1. Hierfür wird 24.91 g (125 mmol) 4-Fluorphenylmagnesiumbromid **14** mit 25 g (62.5 mmol) *Lawesson-Reagenz* umgesetzt. Abweichend zur Versuchsvorschrift wird 100 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, erhält man als Produkt ein grünes Öl. Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt, gemäß Vorschrift 3.2.3, in das entsprechende Ammoniumsalz überführt. Danach wird das Salz in verdünnter Salzsäure gelöst und für ca. 30 min. unter Rückfluss erhitzt. Die dabei entstehende Dithiophosphinsäure wird anschließend mehrmals mit Diethylether extrahiert und die organische Phase abgetrennt. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst über Natriumsulfat getrocknet und anschließend abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Lagerung der Verbindung erfolgt unter Schutzgasatmosphäre und Kühlung.

Ausbeute: 31.4g (105.6 mmol), (84.6% der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 8.18 (m, 2 H_{ortho} 3, 4, $^3J_{HH} = 7.78$ Hz), 7.87 (m, 2 H_{ortho} 11, 12, $^3J_{HH} = 7.66$ Hz), 7.64 (m, 2 H_{meta} 13, 14, $^3J_{HH} = 7.66$ Hz), 7.22 (m, 2 H_{meta}, 5, 6, $^3J_{HH} = 7.78$ Hz), 3.72 (s, 3 H_{OCH₃}, 18), 2.4 (s, 1 H_{SH}, 8).

^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ (80 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 55.67. Produktreinheit > 99%.

^{13}C -NMR (50 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 166.35 (d, 1 CF, 15), 161.32 (d, 1 C, 7), 159.85 (d, 1 CF, 15), 135.56 (m, 2 CH, 11, 12), 133.90 (d, 2 CH, 11, 12), 128.18 (d, 1 C, 2), 119.84 (m, 2 CH, 13, 14), 117.92 (m, 2 CH, 5, 6), 55.2 (s, 1 CH_3 , 18).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

$[m/z] = 298.0051$ (+/- 2mmu), M^{++}

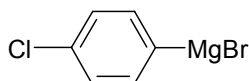
Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>O in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	52.34%	4.05%	5.36%	21.49%
Gefunden	52.39	4.11	5.34	21.42

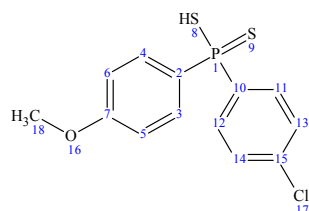
Versuch 8a

4-Chlorphenylmagnesiumbromid 16

$\text{M} (\text{C}_6\text{H}_4\text{BrClMg}) = 215.77 \text{ g/mol}$



Das Grignard-Reagenz 16 wird, entsprechend der Vorschrift 3.2.1, aus 3.5 g (137.5 mmol) getrockneten Magnesium-Spänen und 23.93 g (125 mmol) 1-Brom-4-chlorbenzol dargestellt. Die Reaktion startet spontan und ist nach ca. 10 min beendet. Das entstandene 4-Chlorphenylmagnesiumbromid wird unmittelbar weiterverarbeitet.

Versuch 8b**4-Chlorophenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure 17***CIAPSSH* $M(C_{13}H_{12}ClOPS_2) = 314.79 \text{ g/mol}$ 

Man setzt 26.97 g (125 mmol) 4-Chlorphenylmagnesiumbromid, gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.1, mit 25 g (62.5 mmol) *Lawesson-Reagenz* um. Entsprechend der Versuchsvorschrift wird 90 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleibt ein grünes Öl, das, gemäß Vorschrift 3.2.3, in das entsprechende Ammoniumsalz umgewandelt wird. Anschließend löst man das Salz in Wasser auf und leitet kurz trockenes HCl-Gas ein. Dabei wird das Ammoniumsalz wieder in die freie Dithiophosphinsäure überführt. Es wird dann mehrmals mit Diethylether extrahiert und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird zunächst über Natriumsulfat getrocknet und danach abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Das gereinigte Endprodukt wird unter Schutzgasatmosphäre kühl gelagert.

Ausbeute: 30.7g (97.9 mmol), (78.3 % der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 8.18 (m, 2 H_{ortho} 3, 4, $^3J_{HH} = 7.78$ Hz), 7.87 (m, 2 H_{ortho} 11, 12, $^3J_{HH} = 7.66$ Hz), 7.64 (m, 2 H_{meta} 13, 14, $^3J_{HH} = 7.66$ Hz), 7.22 (m, 2 H_{meta} 5, 6, $^3J_{HH} = 7.78$ Hz), 3.72 (s, 3 H_{OCH₃}, 18), 2.32 (s, 1 H_{SH}, 8).

^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ (80 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 51.89. Produktreinheit > 99%.

^{13}C -NMR (50 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 161.32 (d, 1 C, 7), 137.78 (d, 1 CCl, 15), 134.70 (d, 2 CH, 11, 12), 133.90 (d, 2 CH, 3, 4), 132.87 (d, 2 CH, 13, 14), 129.89 (d, 1 C, 10), 127.45 (d, 1 C, 2), 117.92 (d, 2 CH, 5, 6), 55.2 (s, 1 CH_3 , 18).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

$[m/z] = 313.9756$ (+/- 2mmu), M^{++}

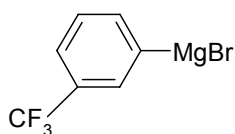
Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>O in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	49.6%	3.84%	5.08%	20.37%
Gefunden	49.57	3.79	5.11	20.34

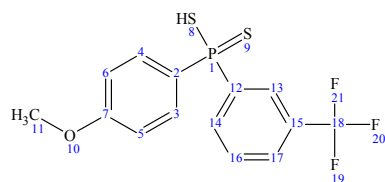
Versuch 9a

3-Trifluoromethylphenylmagnesiumbromid 18

$\text{M} (\text{C}_7\text{H}_4\text{BrF}_3\text{Mg}) = 249.32 \text{ g/mol}$



Aus 3.5 g (137.5 mmol) getrockneten Magnesium-Spänen und 28.13 g (125 mmol) 3-Brombenzotrifluorid wird, entsprechend der Versuchsvorschrift 3.2.1, das Grignard-Reagenz 18 synthetisiert. Die Startreaktion muss durch zusätzliches Erwärmen herbeigeführt werden. Die so dargestellte Verbindung wird unmittelbar weiter umgesetzt.

Versuch 9b**4-Methoxyphenyl[3-(trifluoromethyl)phenyl]dithiophosphinsäure 19***CF₃APSSH*M (C₁₄H₁₂F₃OPS₂) = 348.35 g/mol

31.17 g (125 mmol) 3-Trifluormethylbenzylmagnesiumbromid wird, entsprechend der Versuchsvorschrift 3.2.1, mit 25 g (62.5 mmol) *Lawesson-Reagenz* umgesetzt. Abweichend zur Vorschrift wird für ca. 180 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende grüne Öl, wird gemäß Vorschrift 3.2.4, in das entsprechende Ammoniumsalz überführt. Danach wird es in Wasser gelöst und für kurze Zeit mit trockenem HCl-Gas begast. Die entstehende Dithiophosphinsäure wird anschließend mit Diethylether extrahiert und von der wässrigen Phase abgetrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels, wird das Produkt zunächst am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Verbindung 19 wird unter Argonatmosphäre im Kühlschrank gelagert.

Ausbeute: 35.6 g (102.2 mmol) (81.7 % der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 8.48 (s, 1 H_{ortho} 13) 8.27 (m, 1 H_{ortho} 14, ³J_{HH} = 7.55 Hz), 8.14 (m, 2 H_{meta} 3, 4, ³J_{HH} = 7.78 Hz), 7.85 (m, 2 H_{meta}, 16 ³J_{HH} = 7.55 Hz; 7.85 Hz), 7.43 (m, 1 H_{para}, 17), 7.22 (m, 2 H_{meta}, 5, 6 ³J_{HH} = 7.78 Hz), 3.72 (s, 3 H_{CH₃}, 11), 2.52 (s, 1 H_{SH}, 8).

^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ (80 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 54.73. Produktreinheit > 99%.

^{13}C -NMR (50 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 161.38 (m, 1 C, 7), 137.46 (m, 1 CH, 14), 136.01 (d, 2 CH, 3, 4), 135.13 (m, 1 C, 12), 133.98 (m, 1 C, 15), 130.39 (m, 1 CH, 13), 129.38 (d, 1 CH, 4), 127.24 (m, 1 CH, 17), 124.54 (m, 1 CF_3 , 18), 118.00 (d, 2 CH, 5, 6), 55.20 (s, 1 CH_3 , 11).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

$[m/z] = 348.0019$ (+/- 2mmu) , M^{++}

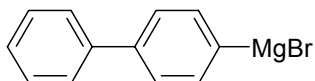
Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>O in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	48.27%	3.47%	4.59%	18.41%
Gefunden	48.16	3.56	4.63	18.31

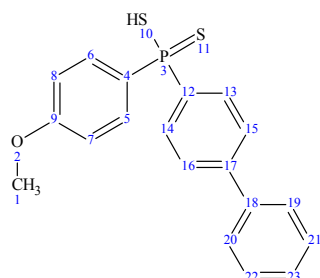
Versuch 10a

Biphenyl-4-magnesiumbromid 20

$\text{M} (\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrMg}) = 257.42 \text{ g/mol}$



3.5 g (137.5 mmol) getrocknete Magnesium-Spänen werden mit 29.14 g (125 mmol) 4-Brombiphenyl, entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.1, zur Grignard-Verbindung 19 umgesetzt. Es wird zusätzlich mit einer Heizpistole vorsichtig erwärmt, um die Reaktion zu starten. Die entstandene Verbindung wird unmittelbar weiterverarbeitet.

Versuch 10b**1,1'-Biphenyl-4-yl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure 21***DiPhAPSSH* $M(C_{19}H_{17}OPS_2) = 356.45 \text{ g/mol}$ 

32.17 g (125 mmol) Biphenyl-4-magnesiumbromid wird entsprechend der Versuchsvorschrift 3.2.1, mit 25 g (62.5 mmol) *Lawesson-Reagenz* umgesetzt. Abweichend zur Versuchsvorschrift wird für ca. 180 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das verbleibende grüne Öl, wird nach Vorschrift 3.2.4 in das entsprechende Ammoniumsalz überführt. Anschließend wird es in Wasser gelöst und trockenes HCl-Gas eingeleitet. Die entstandene Dithiophosphinsäure wird anschließend mehrere Male mit Diethylether extrahiert und von der wässrigen Phase abgetrennt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend abfiltriert. Das Produkt wird zunächst am Rotationsverdampfer eingengt und dann unter Vakuumbedingungen getrocknet. Die Verbindung wird im Kühlschrank unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

Ausbeute: 17.6 g (49.4 mmol), (39.4 % der Theorie).

^{31}P -NMR $\{^1\text{H}\}$ (80 MHz/ CDCl_3/TMS)

δ [ppm] = 55.78. Produktreinheit > 99%.

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 8.33 (m, 2 H_{ortho} 13, 14, ³J_{HH} = 7.57 Hz) 8.09 (m, 2 H_{ortho} 5, 6, ³J_{HH} = 7.78 Hz), 7.88 (m, 2 H_{meta} 15, 16, ³J_{HH} = 7.57 Hz), 7.51 (m, 2 H_{ortho} 19, 20, ³J_{HH} = 7.58 Hz), 7.34 (m, 2 H_{meta} 21, 22, ³J_{HH} = 7.13 Hz; 7.58 Hz), 7.25 (m, 1 H_{para} 23, ³J_{HH} = 7.13 Hz), 7.21 (m, 2 H_{meta} 7, 8, ³J_{HH} = 7.78 Hz) 3.71 (s, 3 H_{CH₃}, 1), 1.4 (s, 1 H_{SH}, 10).

¹³C-NMR (50 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 161.38 (d, 1 C, 9), 143.91 (m, 1 CH, 17), 142.11 (m, 1C, 18), 136.50 (m, 1C, 12), 134.17 (m, 2CH, 15, 16), 134.02 (d, 2CH, 5, 6), 129.04 (m, 2CH, 13, 14), 128.92 (m, 2CH, 21, 22), 127.48 (d, 1CH, 4), 127.45 (m, 1 CH, 23), 127.42 (m, 2 CH, 19, 20), 118.30 (d, 2 CH, 7, 8), 55.21 (s, 1 CH₃, 11).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

[m/z] = 356.0458 (+/- 2mmu), M⁺⁺

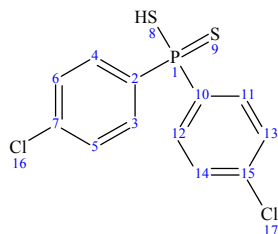
Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>O in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	64.02%	4.81%	4.49%	17.99%
Gefunden	63.98	4.83	4.51	17.78

Versuch 11**Bis(4-chlorophenyl)dithiophosphinsäure 1**

(ClPh)₂PSSH

M (C₁₂H₉Cl₂PS₂) = 319.22 g/mol



Entsprechend der allgemeinen Versuchsbeschreibung 3.2.6 stellt man die Bis-chlorophenyldithiophosphinsäure aus 55.5 g (0.25 mol) di-Phosphorpentasulfid und 281.5 g (2.5 mol) trockenem Chlorbenzol dar. Man erhält ein grünes Granulat, das zur Aufarbeitung aus 2-Propanol umkristallisiert und anschließend unter Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 121.2g (380.3 mmol), (76% der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 7.90 (m, 4 H_{ortho} 3, 4, 11, 12, ³J_{HH} = 7.88 Hz) 7.45 (m, 4 H_{meta} 5, 6, 13, 14, ³J_{HH} = 7.66 Hz), 2.65 (s, 1 H_{SH'}, 8).

³¹P-NMR {¹H} (80 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 53.27. Produktreinheit > 99%.

¹³C-NMR (50 MHz/CDCl₃/TMS)

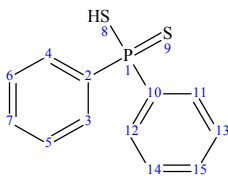
δ [ppm] = 139 (d 2C, 7, 15), 133.75 (d, 2C, 2, 10), 133.24 (m, 4 CH, 3, 4, 11, 12), 129.09 (m, 4 CH, 5, 6, 13, 14).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

[m/z] = 317.9260 (+/- 2mmu) , M⁺⁺

Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	45.15 %	2.84%	20.09%
Gefunden	45.23	2.79	20.06

Versuch 12**Diphenyldithiophosphinsäure 22***Ph₂PSSH* $M(C_{12}H_{11}PS_2) = 250.32 \text{ g/mol}$ 

55.5 g (0.25 mol) di-Phosphorpentasulfid werden, entsprechend der Versuchsvorschrift 3.2.6, mit 195.3 g (2.5 mol) wasserfreiem Benzol umgesetzt. Man erhält ein blassgelbes Pulver, das zur Aufarbeitung aus 2-Propanol umkristallisiert wird. Nach Trocknung im Vakuum erhält man schuppige weiße Kristalle.

Ausbeute: 91.61 g (366 mmol), (73.2% der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 7.95 (m, 8 H 3, 4, 5, 6, 11, 12, 13, 14, $^3J_{HH} = 7.44 \text{ Hz}$; 7.55 Hz) 7.45 (m, 2 H_{para} 7, 15, $^3J_{HH} = 7.44 \text{ Hz}$), 2.60 (s, 1 H_{SH}, 8).

³¹P-NMR {¹H} (80 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 55.92. Produktreinheit > 99%.

¹³C-NMR (50 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 133.88 (d, 2 C, 2, 10), 133.65 (d, 4 CH, 3, 4, 11, 12), 131.19 (d, 2 CH, 7, 15), 130.59 (m, 4 CH, 5, 6, 13, 14).

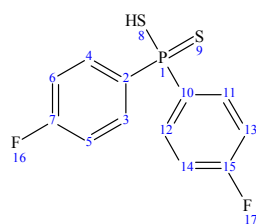
Massenspektrum (FAB-NOBA)

$[m/z] = 250.004 (+/- 2 \text{ mmu})$, M⁺⁺

Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	57.58 %	4.43%	25.62%
Gefunden	57.57	4.41	25.64

Versuch 13

Bis(4-fluorophenyl)dithiophosphinsäure **23***(FPh)₂PSSH*M (C₁₂H₉F₂PS₂) = 286.30 g/mol

Die Verbindung 22 wird, gemäß der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.6, aus 55.5 g (0.25 mol) di-Phosphorpentasulfid und 240.3 g (2.5 mol) wasserfreiem Fluorbenzol hergestellt. Das Rohprodukt ist ein helles, grünes Granulat und wird zur Aufarbeitung aus 2-Propanol umkristallisiert. Anschließend trocknet man im Vakuum und erhält weiße Kristalle.

Ausbeute: 96.2 g (336 mmol), (67.2% der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 7.95 (m, 4 H_{ortho} 3, 4, 11, 12, ³J_{HH} = 8.14 Hz) 7.25 (m, 4 H_{meta} 5, 6, 13, 14, ³J_{HH} = 8.14 Hz; ³J_{HF} = 4.54), 2.65 (s, 1 H_{SH}, 8).

³¹P-NMR {¹H} (80 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 53.14. Produktreinheit > 99%.

^{13}C -NMR (50 MHz/ CDCl_3 /TMS)

δ [ppm] = 131.00 (d, 2 C, 2, 10), 133.65 (m, 4 CH, 3, 4, 11, 12), 165 (m, 2 CH, 7, 15), 115.95 (m, 4 CH, 5, 6, 13, 14).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

$[m/z] = 285.9851$ ($\pm 2\text{mmu}$), M^{++}

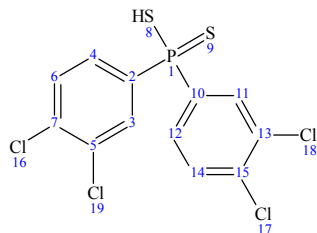
Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	50.34 %	3.17%	22.40%
Gefunden	50.31	3.28	22.36

Versuch 14**Bis(3,4-dichlorophenyl)dithiophosphinsäure 24**

$(\text{Cl}_2\text{Ph})_2\text{PSSH}$

$\text{M} (\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{PS}_2) = 388.13 \text{ g/mol}$



367.5 g (2.5 mol) wasserfreies 1,2-Dichlorbenzol, wird nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 3.2.6, mit 55.5 g (0.25 mol) di-Phosphorpentasulfid umgesetzt. Man erhält ein grünes Pulver.

Ausbeute: 105.4 g (272 mmol), (54.3% der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 7.82 (m, 2 H_{ortho} 4, 12, ³J_{HH} = 7.66 Hz) 7.54 (m, 2 H_{ortho} 3, 11), 7.49 (m, 2 H_{meta}, 6, 14, ³J_{HH} = 7.66 Hz), 2.92 (s, 1 H_{SH}, 8).

³¹P-NMR {¹H} (80 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 51.94. Produktreinheit > 99%.

¹³C-NMR (50 MHz/CDCl₃/TMS)

δ [ppm] = 137.90 (m, 2 C, 5, 13), 136.43 (m, 2 CH, 6, 14), 134.36 (m, 2 C, 7, 15), 133.15 (m, 2 CH, 3, 11), 131.24 (m, 2 CH, 4, 12), 130.34 (m, 2 C, 2, 10).

Massenspektrum (FAB-NOBA)

[m/z] = 385.8481 (+/- 2mmu) , M⁺⁺

Elementaranalyse

	<i>C in Gew. %</i>	<i>H in Gew. %</i>	<i>S in Gew. %</i>
Berechnet	37.14 %	1.82%	16.52%
Gefunden	37.09	1.76	16.48

3.3 Beschreibungen der Flüssig/Flüssig-Extraktionsversuche

3.3.1 Präparation der Proben zur Bestimmung der Extraktionseigenschaften

Für die Präparation der organischen Phase werden 0.5 mol/l des entsprechenden Dithiophosphinsäure-Derivates und 0.25 mol/l *TOPO* bzw. *TBP* in Toluol gelöst. Die wässrige Phase wird aus einer salpetersauren Lösung, die mit 0.001 mol/l Eu^{III} und 50 μl eines $^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu}$ -Tracers versetzt ist, hergestellt. Anschließend werden je 2 ml der organischen und wässrigen Phase für zehn Minuten, mittels eines Laborschüttlers, durchmischt. Die vollständige Phasentrennung erfolgt durch fünfminütiges Zentrifugieren bei 5000 Umdrehungen pro Minute. Aus der organischen und wässrigen Phase werden anschließend mit einer Eppendorfpipette je 1 ml entnommen und in ein verschraubbares Probengefäß gegeben. Die Ermittlung der Konzentrationen der entsprechenden Radionuklide erfolgt über einen γ -Detektor. Die nicht radioaktiven Metallionen werden über ICP-MS gemessen. Alle Extraktionsversuche werden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (25° C) durchgeführt. Die jeweiligen Säurekonzentrationen und eventuelle Abweichungen von dieser allgemeinen Vorschrift werden bei allen, in dieser Arbeit aufgeführten Tabellen und Abbildungen, explizit angegeben.

3.3.2 Präparation der Proben für die *Slope Analyse*

Analog zur allgemeinen Versuchsvorschrift 3.3.1 werden Extraktionsversuche mit dem System $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ durchgeführt. Abweichend zu dieser Vorschrift wird als Lösungsmittel tert-Butylbenzol verwendet. Die wässrige Phase ist mit $^{241}\text{Am}/^{152}\text{Eu}/^{244}\text{Cm}$ in Tracer Mengen versetzt und enthält zusätzlich die dreiwertigen Metallionen Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb und Lu mit einer Konzentration von 1 mmol. Die Ionenstärke der Nitrationen beträgt bei allen Versuchen 1.0 mol/l.

3.4 Durchführung der potentiometrischen Titrationsen

3.4.1 Kalibrierung der Elektrode

Vor jeder Messreihe wird die pH-Elektrode nach der Zweipunktmethode durch die Messung zweier NBS-Standard-Puffer, die einen pH-Wert von 4 und 9 aufweisen, kalibriert. Durch Auftragung der gemessenen mV gegen den pH-Wert erhält man eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Y-Achse den E^0 -Wert liefert. Aus der Steigung m der Geraden und E^0 können dann die gemessenen mV-Werte in pH-Werte nach folgender Gleichung umgerechnet werden:

$$pH = \frac{mV_g - E^0}{m}$$

3.4.2 Bestimmung der pKs-Werte verschiedener Dithiophosphinsäuren

Bei allen Messungen wird die Ionenstärke mit KNO_3 auf 1 eingestellt. Die Messtemperatur beträgt $25^\circ C$, die durch einen Thermostaten reguliert wird. Titriert wird mit 0.1 M KOH. Als Lösungsmittel werden folgende Gemische aus Dioxan/Wasser verwendet:

1. 20%Dioxan/80%Wasser
2. 40%Dioxan/60%Wasser
3. 60%Dioxan/40%Wasser

Die angegebenen Prozente sind Gewichtsprozente. Das Volumen in der Messzelle beträgt 50 ml. Es wird entsprechend soviel Dithiophosphinsäure eingewogen, dass die Konzentration an Liganden etwa 0.1 mmol beträgt.

Da die Messung vom sauren pH-Bereich in den basischen erfolgen soll, wird zusätzlich die doppelt äquimolare Menge an HCl hinzugesetzt. Somit beträgt die Gesamtkonzentration an H^+ Ionen ca. 0.3 mmol.

Insgesamt werden 5.6 ml 0.1M KOH in 80 Intervallen zu je 0.07 ml durch ein Dosimat hinzuge tropft. Die Mischzeit wird auf 20 Sekunden eingestellt, die maximale Wartezeit pro Intervall beträgt 40 Sekunden.

Bei der Messung der pK_s -Werte wurden folgende Liganden berücksichtigt:

(Cl₂Ph)₂PSSH 24

(FPh)₂PSSH 23

(ClPh)₂PSSH 1

FAPSSH 15

ClAPSSH 17

A₂PSSH 3

ATPSSH 5

Ph₂PSSH 22

Kapitel IV

Flüssig/Flüssig-Extraktion

4.1 Historische Bedeutungen der Extraktion

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden wesentliche Grundlagen zum Verständnis des Extraktionsprozesses erarbeitet, wie etwa der *Nernstsche Verteilungssatz* ^[69] und das *Ficksche Gesetz* ^[70]. Einen großen Beitrag zum Verständnis der Gleichgewichts-Thermodynamik in heterogenen Systemen lieferte *Gibbs* ^[71]. Anfang des letzten Jahrhunderts fanden Extraktionsprozesse ihre erste Anwendung in der chemischen und petrochemischen Industrie. Eine rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Extraktion setzte während des zweiten Weltkriegs ein. Dafür gab es im Wesentlichen zwei Gründe:

Einerseits wurde dieses Verfahren für die Produktion von Penicillin benötigt, andererseits diente es zur Gewinnung von Plutonium und Uran für die Kernwaffenproduktion und später für die friedliche Nutzung der Kernenergie. Die Nukleartechnik ist neben der Biotechnologie auch heute noch eine der wichtigsten Anwendungsgebiete der Extraktion. Eine weitere klassische Anwendung der Extraktion brachte die Umstellung von der Kohle- auf die Erdöl-Technologie mit sich, die so genannte „Aromaten-Extraktion“. Bei diesem Verfahren werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe von den aliphatischen Komponenten des Erdöls abgetrennt.

4.2 Grundlagen der Flüssig/Flüssig-Extraktion

In diesem Kapitel soll detailliert über die Flüssig/Flüssig-Extraktion und ihren Einsatz berichtet werden. Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Ergebnisse sollen einige Begriffe, wie etwa „Flüssig/Flüssig-Extraktion“, „Verteilungskoeffizient“ (D) oder „Abtrennfaktor“ (SF) erläutert werden.

4.2.1 Der Verteilungskoeffizient D und der Abtrennfaktor SF ^{[69], [72]-[75]}

Wenn ein Stoff A sich zwischen zwei Phasen physikalisch verteilen kann, so führt diese Verteilung wie bei einer chemischen Reaktion, zu einem Gleichgewicht, welches durch die folgende Beziehung gegeben ist:

$$A_{\text{Phase1}} \rightleftharpoons A_{\text{Phase2}}$$

Gl. (4.1)
$$D = \frac{[A]_{\text{Phase2}}}{[A]_{\text{Phase1}}}$$

Die Geschwindigkeit v_{hin} des Übergangs von A aus Phase 1 in Phase 2 ist proportional der Konzentration von A in Phase 1:

Gl. (4.2)
$$v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} * [A]_{\text{Phase1}}$$

Ebenso ist die Geschwindigkeit des rückläufigen Vorgangs proportional der Konzentration von A in Phase 2:

Gl. (4.3)
$$v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} * [A]_{\text{Phase2}}$$

Entsprechend dieser verschiedenen Geschwindigkeiten ändern sich die beiden Konzentrationen $[A]_{\text{Phase1}}$ und $[A]_{\text{Phase2}}$ so lange, bis $v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}}$ geworden ist, was zur Gleichung (4.1) führt.

Die Beziehung (4.1) wird „Nernstsches Verteilungsgesetz“ ^[55] genannt und besagt, dass *das Verhältnis der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes im Gleichgewichtszustande bei gegebener Temperatur konstant ist*. Die Konstante D (**D**istribution Ratio) heißt „Verteilungskoeffizient“ und hat bei gegebenen Phasen für jeden Stoff einen charakteristischen Wert. Voraussetzung für die Gültigkeit des Gesetzes ist, dass der Stoff in beiden Phasen denselben Molekularzustand aufweist ^[58].

Misst man unter den gleichen Bedingungen den Verteilungskoeffizienten eines weiteren Stoffes B, und bildet den Quotienten aus diesen beiden Verteilungskoeffizienten, so erhält man den Abtrennfaktor SF (Separation Factor):

$$\text{Gl. (4.4)} \quad SF = \frac{D_A}{D_B}$$

Nach Konvention wird der Quotient in der Regel so gebildet, dass $SF > 1$ wird ^[61]. Der Abtrennfaktor kann auch als Maß für die Selektivität eines Extraktionsmittels verstanden werden. So bedeutet ein Abtrennfaktor von 1, dass keine Trennung zwischen den Stoffen A und B möglich ist, da beide Stoffe zu gleichen Teilen in den entsprechenden Phasen zu finden sind. Bei Abtrennfaktoren, die größer als 1 sind, ist somit prinzipiell eine selektive Abtrennung möglich. Je höher SF ist, desto selektiver ist das Extraktionsmittel. Für eine technische Anwendung zur Actinoiden/Lanthanoiden-Trennung sind Abtrennfaktoren wünschenswert, die größer als 10 sind ^{[12], [14]}. Der Grund dafür liegt auf der Hand, denn ein größerer Abtrennfaktor verringert die Anzahl der Trennstufen die benötigt werden, um eine nahezu vollständige Abtrennung (99.9%) zu erzielen und damit die Kontaktzeit des Extraktionsmittels mit den radioaktiven Lösungen.

4.2.2 Arten der Flüssig/Flüssig-Extraktion

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion unterscheidet man zwischen der physikalischen und chemischen Extraktion. Die bereits oben erwähnte Aromaten-Extraktion ist ein Beispiel für eine physikalische Extraktion. Hierbei ist die Wahl des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung, da bei der physikalischen Extraktion die Verteilung der Übergangskomponente zwischen den beiden flüssigen Phasen allein von der „Gleichgewichtslöslichkeit“ in den beiden nichtmischbaren Fluiden abhängt. Lediglich durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist folglich bei der physikalischen Extraktion die gewünschte Selektivität zu erreichen ^[76]. Bei der Reaktivextraktion findet beim Stoffübergang eine chemische Reaktion statt und wird durch deren Gleichgewichtslage wesentlich bestimmt. Die in dieser Arbeit untersuchten Dithiophosphinsäuren zählen zu den aziden Extraktionsmitteln und zeigen daher bezüglich der Extraktionseigenschaften eine starke pH-Abhängigkeit.

Durch die Vielfalt chemischer Reaktionen ergeben sich insbesondere in punkto Selektivität für die Reaktivextraktion potentiell größere Möglichkeiten, als bei der physikalischen Extraktion. Um abgebrannte Brennelemente aus Kernkraftwerken wieder aufzuarbeiten wurde beispielsweise der PUREX-Prozess entwickelt ^[77]. Die Hydrometallurgie ist eine der Hauptanwendungen der Reaktivextraktion und stets ist hohe Selektivität eine wichtige Anforderung an ein Verfahren. Für viele Trennverfahren existieren noch keine befriedigenden Lösungen. So finden bei der Gewinnung von seltenen Erden Mixer-Settler-Batterien mit bis zu 100 Stufen Verwendung, da die Selektivität der bekannten Extraktionssysteme gering ist ^{[17]-[21]}. Die Auftrennung der seltenen Erden ist daher ein interessantes Forschungsgebiet, was sich in einer Vielzahl an Publikationen widerspiegelt ^[12].

Die in diesem Kapitel getesteten synergistischen Extraktionssysteme zeigen eindrucksvoll, dass durch die richtige Wahl der Extraktanden, sehr hohe Selektivitäten bei relativ hohen Verteilungskoeffizienten erreicht werden können. Neuere Arbeiten von *Modolo, Seekamp und Nabet* ^[78] zeigen, dass beispielsweise mit Zentrifugalextraktoren und einem optimierten Fließschema die Zahl der Trennstufen auf einen Bruchteil der üblichen Trennstufen heruntergefahren werden kann. Die folgende Abbildung zeigt eine solche Apparatur, die lediglich 16 solcher Zentrifugalextraktoren benötigt, um eine nahezu vollständige Abtrennung der Minoren Actinoiden zu gewährleisten.

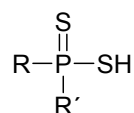


Abb. 4.1: Ein Batterie mit sechzehn Zentrifugalextraktoren, die im Forschungszentrum Jülich zum Einsatz kommen.

4.3 Untersuchung der Extraktionseigenschaften verschiedener Extraktionssysteme

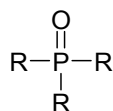
Das Extraktionsmittel besteht aus drei Komponenten, dem Liganden (R_2PSSH), einem Coextraktanden, der im Folgenden als *Synergist* bezeichnet wird und dem Lösungsmittel selbst. Neben diesen drei Komponenten spielen auch der pH-Bereich, bei dem extrahiert wird und die Temperatur eine wichtige Rolle. Die Extraktionseigenschaften des untersuchten Extraktionssystems hängen also im Wesentlichen von folgenden Faktoren ab:

a) die Art des Liganden



mit R bzw. R', die sowohl elektronenziehende (–I), als auch elektronenschiebende (+I) und +M Substituenten sein können;

b) die Art des Synergisten



mit R = Alkoxy-, bzw. Alkylgruppen;

c) das Lösungsmittel

Hier werden verschieden organische Lösungsmittel mit unterschiedlichen Polaritätseigenschaften für die Extraktionen eingesetzt.

d) der pH-Bereich, bei dem extrahiert wird;

Hierbei wird aus salpetersauren Lösungen mit einer HNO_3 Konzentration von je 0.01, 0.05, 0.2 und 0.4 mol/l extrahiert.

e) die Temperatur, bei der extrahiert wird;

Im folgenden Kapitel sollen die genannten Faktoren a) bis d), mit Ausnahme des Temperatureinflusses, etwas näher untersucht werden. Der Faktor e) wird im nächsten Kapitel V noch intensiver erläutert.

In diesem Zusammenhang sind die folgenden Fragestellungen von besonderem Interesse:

Zu a)

Welcher Typ von Ligand zeigt besonders gute Extraktionseigenschaften?

Ist es sinnvoll elektronenziehende oder elektronenschiebende Substituenten an der *PSSH*-Gruppe zu platzieren?

Sind aromatische Reste oder eher aliphatische Reste günstig für eine selektive Extraktion?

Zu b)

Sind die Phosphate oder die Phosphinoxide die besseren Synergisten für das Extraktionssystem?

Spielen neben den elektronischen Eigenschaften dieser beiden Synergisten vielleicht auch sterische Effekte eine Rolle?

Wie muss der Synergist beschaffen sein, um den Ansprüchen einer selektiven Extraktion optimal zu entsprechen?

Zu c)

Welches Lösungsmittel ist für eine selektive Extraktion besonders gut geeignet?

Zu d)

Gibt es pH-Bereiche für die jeweiligen Liganden, die besonders gute Ergebnisse bezüglich einer selektiven Extraktion liefern? Welchen Einfluss hat die Säurestärke der untersuchten Dithiophosphinsäuren auf das Extraktionsvermögen?

Letzten Endes soll die Frage geklärt werden:

Gibt es vielleicht eine Kombination aus diesen vier Faktoren, die eine besonders hohe Selektivität bei genügend großen Verteilungskoeffizienten ermöglicht?

Um diese Fragen beantworten zu können, ist eine gewisse systematische Vorgehensweise unabdingbar. Beschäftigen wir uns zunächst mit Punkt a), der Art des Liganden, der in diesem Kapitel Schwerpunkt dieser Arbeit war:

4.3.1 Einfluss des Liganden auf die Extraktionseigenschaften

Hierfür wurden zahlreiche Dithiophosphinsäuren synthetisiert (Kapitel II), die sich dadurch unterscheiden, dass sie verschiedene Arten von Substituenten tragen. Dabei werden sowohl symmetrische als auch asymmetrische Dithiophosphinsäuren untersucht. Bei gezielter Variation des Liganden werden die anderen, oben genannten Faktoren konstant gehalten. Als Synergist wird je ein Vertreter der Phosphate (**tri-n-Butylphosphat**, *TBP*) und Phosphinoxide (**tri-n-Octylphosphinoxid**, *TOPO*) eingesetzt. Zusätzlich werden für diese Liganden-Synergisten-Kombinationen je zwei verschiedene pH-Bereiche betrachtet. Insgesamt sind also vier verschiedene Systeme systematisch untersucht worden:

- i) 0.5 mol/l Ligand, 0.25 mol/l TOPO, 0.2 mol/l HNO₃
- ii) 0.5 mol/l Ligand, 0.25 mol/l TOPO, 0.4 mol/l HNO₃
- iii) 0.5 mol/l Ligand, 0.25 mol/l TBP, 0.01 mol/l HNO₃
- iv) 0.5 mol/l Ligand, 0.25 mol/l TBP 0.05 mol/l HNO₃

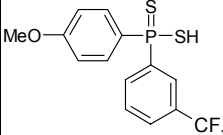
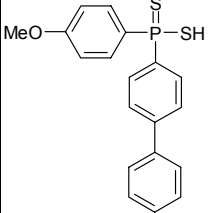
Als Lösungsmittel für die organische Phase wird in allen Systemen Toluol eingesetzt.

Die wässrige Phase enthält neben der entsprechenden Salpetersäurekonzentration noch 1 mmol/l Eu^{III} und 50 μl eines Am-241/Eu-152-Tracers. Die Konzentrationen der Metallionen Am-241 und Eu-152, die für die Berechnung des Verteilungskoeffizienten benötigt werden, wurden indirekt über einen γ -Detektor bestimmt. Hierbei macht man es sich zu Nutze, dass Am-241 bei 59 keV und Eu-152 bei 121 keV einen charakteristischen Peak im γ -Spektrum erzeugt, deren Intensität proportional zu der Konzentration der jeweiligen Spezies in der entsprechenden Phase ist.

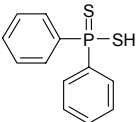
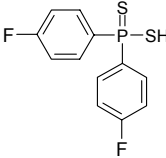
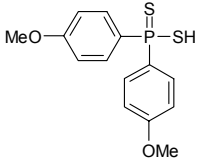
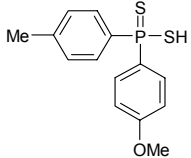
Die organischen und wässrigen Phasen wurden für zehn Minuten durchmischt. Die vollständige Phasentrennung erfolgt durch fünfminütiges Zentrifugieren bei 5000 Umdrehungen pro Minute. Alle Extraktionsversuche erfolgten bei Raumtemperatur (25° C).

Zum besseren Verständnis folgt auf den nächsten Seiten ein tabellarischer Überblick der Extraktionseigenschaften und Versuchsbedingungen der untersuchten Systeme:

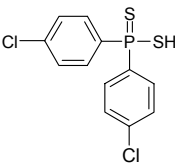
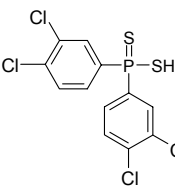
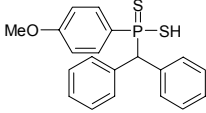
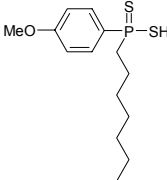
Tab. 4.1: Einfluss des Synergisten und der HNO_3 Konzentration auf die Extraktion von Am^{III} und Eu^{III} mit verschiedenen Dithiophosphinsäuren.

Ligand	Schematische Darstellung	Synergist	$[\text{HNO}_3]$	$D_{\text{Am(III)}}$	$D_{\text{Eu(III)}}$	SF
CF_3APSSH <u>19</u>		TOPO	0.2	26.29	2.23	11.8
		TOPO	0.4	3.19	0.43	7.4
		TBP	0.01	240.70	16.75	14.4
		TBP	0.05	10.62	0.53	20.0
DiPhAPSSH <u>21</u>		TOPO	0.2	35.05	2.04	17.2
		TOPO	0.4	4.00	0.64	6.3
		TBP	0.01	182.91	3.47	142.5
		TBP	0.61	25.26	0.01	57.9

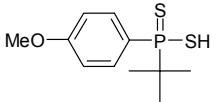
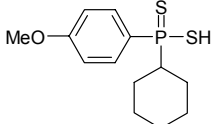
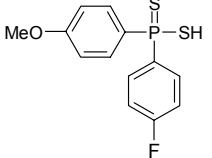
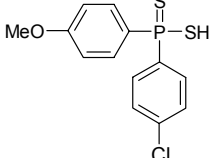
Tab. 4.1 Fortsetzung

Ligand	Schematische Darstellung	Synergist	[HNO ₃]	D _{Am(III)}	D _{Eu(III)}	SF
<i>Ph</i> ₂ PSSH <u>22</u>		<i>TOPO</i>	0.2	86.79	3.64	23.9
		<i>TOPO</i>	0.4	12.17	1.00	12.2
		<i>TBP</i>	0.01	88.15	0.22	406.2
		<i>TBP</i>	0.05	2.39	0.01	342
<i>(FPh)</i> ₂ PSSH <u>23</u>		<i>TOPO</i>	0.2	90.64	3.41	26.6
		<i>TOPO</i>	0.4	9.74	0.55	17.7
		<i>TBP</i>	0.01	182.91	3.47	52.7
		<i>TBP</i>	0.05	25.26	0.39	64.1
<i>A</i> ₂ PSSH <u>3</u>		<i>TOPO</i>	0.2	26.11	2.71	9.6
		<i>TOPO</i>	0.4	4.64	1.47	3.2
		<i>TBP</i>	0.01	3.66	0.10	38.6
		<i>TBP</i>	0.05	0.12	0.01	9.5
<i>ATP</i> PSSH <u>5</u>		<i>TOPO</i>	0.2	28.67	2.89	9.9
		<i>TOPO</i>	0.4	6.93	1.43	4.9
		<i>TBP</i>	0.01	14.01	0.03	412.1
		<i>TBP</i>	0.05	0.28	0.003	106.5

Tab. 4.1 Fortsetzung

Ligand	Schematische Darstellung	Synergist	$[HNO_3]$	$D_{Am(III)}$	$D_{Eu(III)}$	SF
$(ClPh)_2PSSH$ <u>1</u>		TOPO TOPO TBP TBP	0.2 0.4 0.01 0.05	116.25 12.92 732.62 162.87	3.49 0.49 191.94 7.25	33.3 26.1 3.8 22.5
$(Cl_2Ph)_2PSSH$ <u>24</u>		TOPO TOPO TBP TBP	0.2 0.4 0.01 0.05	349.44 39.67 1885.24 1741.38	17.78 1.54 1905.17 1250.62	19.7 25.8 1.0 1.4
$BhyAPSSH$ <u>2</u>		TOPO TOPO TBP TBP	0.2 0.4 0.01 0.05	0.67 0.45 0.56 0.49	0.59 0.40 0.57 0.52	1.1 1.1 1.0 0.9
$HeptAPSSH$ <u>1</u>		TOPO TOPO TBP TBP	0.2 0.4 0.01 0.05	0.97 0.34 0.74 0.35	0.71 0.41 0.75 0.39	1.4 0.8 1.0 0.9

Tab. 4.1 Fortsetzung

Ligand	Schematische Darstellung	Synergist	[HNO ₃]	D _{Am(III)}	D _{Eu(III)}	SF
<i>t</i> ButAPSSH <u>11</u>		TOPO	0.2	0.34	0.39	0.9
		TOPO	0.4	0.21	0.27	0.8
		TBP	0.01	2.11	3.24	0.7
		TBP	0.05	0.15	0.42	0.35
CyHexAPSSH <u>13</u>		TOPO	0.2	0.23	0.31	0.7
		TOPO	0.4	0.11	0.18	0.6
		TBP	0.01	2.36	14.15	0.2
		TBP	0.05	0.29	0.82	0.4
FAPSSH <u>15</u>		TOPO	0.2	19.22	4.82	4.0
		TOPO	0.4	3.22	1.35	2.4
		TBP	0.01	34.16	29.89	1.3
		TBP	0.05	2.07	1.50	1.4
ClAPSSH <u>17</u>		TOPO	0.2	33.65	2.30	14.6
		TOPO	0.4	4.55	0.55	8.3
		TBP	0.01	66.12	4.02	16.4
		TBP	0.05	3.25	0.27	12.0

Aus der Tabelle 4.1 kann man zunächst entnehmen, dass die Vertreter der R_2PSSH , die alkylierte Substituenten enthalten, sehr kleine Verteilungskoeffizienten haben und keine Selektivität zeigen. Chemische Analysen und spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Verbindungen im Gegensatz zu den Dithiophosphinsäuren, die aromatische Reste tragen, nicht besonders stabil sind. Sie sind nur in Form ihrer Salze und unter Argonatmosphäre über längere Zeit bedingt haltbar. Die Salze können allerdings für die Extraktionsexperimente nicht eingesetzt werden, da sie sich in den entsprechenden organischen Lösungsmitteln nur sehr schlecht oder gar nicht lösen. Dies macht sie für einen technischen Einsatzzweck ungeeignet. Die folgenden Ausführungen konzentrieren sich daher auf die mit aromatischen Resten substituierten Liganden, die eine Selektivität bezüglich Am-241 gezeigt haben. Im unteren Diagramm sind die Liganden nach aufsteigender Selektivität angeordnet:

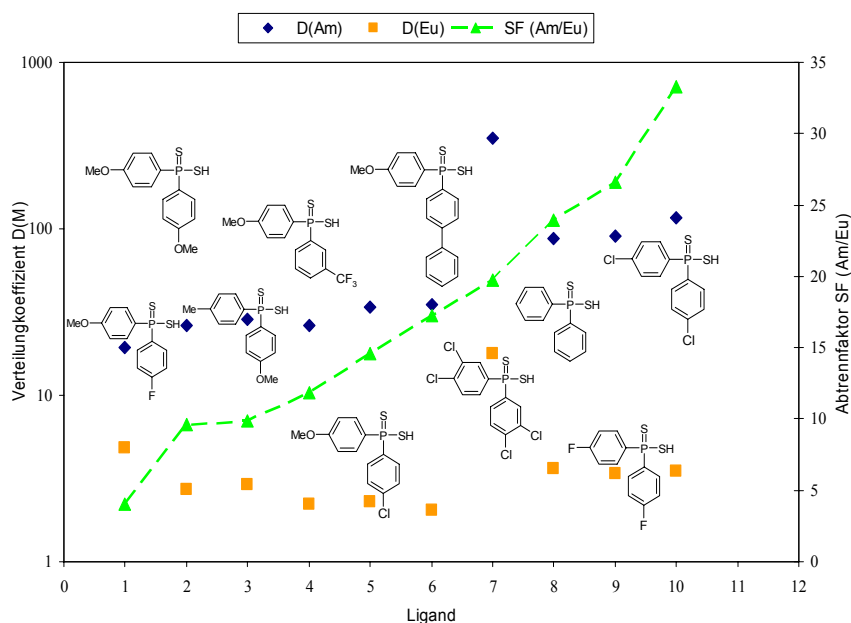
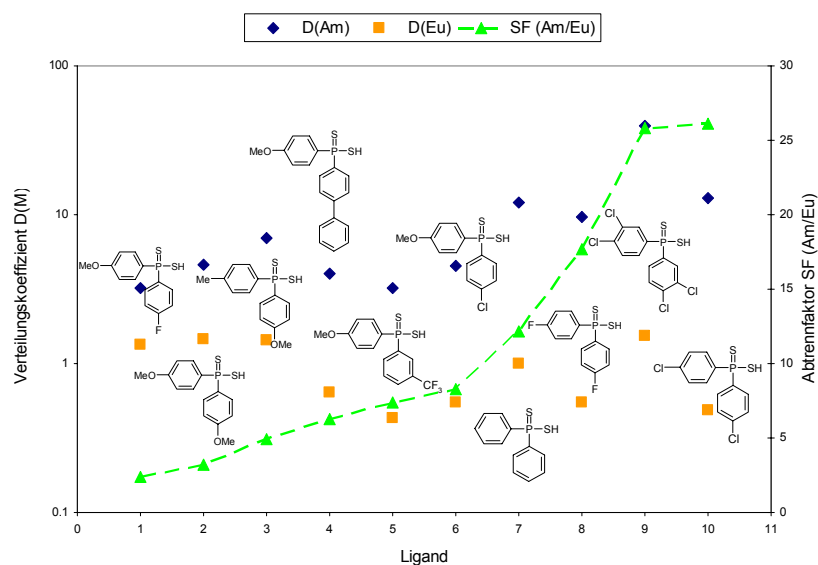


Abb. 4.2: Abhängigkeit der Extraktionseigenschaften bei Variation des Liganden mit TOPO als Synergist und einer $[HNO_3]$ von 0.2 M.

Aus Abb. 4.2 kann man entnehmen, dass man bei einer HNO_3 Konzentration von 0.2 mol/l und mit *TOPO* als Synergist je nach Art des Liganden Abtrennfaktoren von 5 bis 33 erzielen kann. Dabei stellt sich das symmetrische $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ **1** mit einem Abtrennfaktor von 33 als das Extraktionsmittel mit der höchsten Selektivität gegenüber Am^{3+} heraus. Das *FAPSSH* **15** (Position 1) erreicht lediglich einen Abtrennfaktor von 5. Die Verteilungskoeffizienten sind bei allen Verbindungen größer als 2 und liegen somit in einem Bereich, der sie für einen ökonomischen Einsatz interessant macht. Vergleicht man die asymmetrischen Liganden *FAPSSH* **15** und *ClAPSSH* **17** (Position 1 und 5) sowie die symmetrischen Liganden $(\text{FPh})_2\text{PSSH}$ **23** und $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ **1** (Position 10 und 11) miteinander, so scheint jeweils die Chlorsubstituierte Verbindung bessere Extraktionseigenschaften zu zeigen, als die entsprechende fluorhaltige Verbindung. Offensichtlich sind zu stark elektronenziehende Substituenten am aromatischen Ring unter diesen Bedingungen eher von Nachteil. Betrachten wir nun das gleiche System, allerdings in einem saureren Bereich mit einer HNO_3 -Konzentration von 0.4 mol/l, so ergeben sich teilweise andere Verhältnisse:



Organische Phase: 0.5 mol/l Ligand + 0.25 mol/l *TOPO* in Toluol

Wässrige Phase: 0.4 mol/l HNO_3 + 0.001 mol/l Eu, + Am-241, Eu-152 Tracer

Abb. 4.3: Abhängigkeit der Extraktionseigenschaften bei Variation des Liganden mit *TOPO* als Synergist und einer $[\text{HNO}_3]$ von 0.4 M.

Auffallend ist das $(Cl_2Ph)_2PSSH$ 24, das vorher auf Position 7 zu finden war, nun die gleich hohe Selektivität ($SF = 26$) wie das $(ClPh)_2PSSH$ 1 (Position 9 und 10) aufweist. Die Erkenntnis die man daraus ziehen muss ist, dass Änderungen des pH-Wertes zu individuellen Änderungen der Extraktionsfähigkeit einiger Dithiophosphinsäuren führen. Der Zusammenhang zwischen der Säurestärke und den Extraktionseigenschaften der Dithiophosphinsäuren wird in Abschnitt 4.4, wo pKs-Werte einiger Dithiophosphinsäuren bestimmt wurden, intensiver untersucht.

Was passiert, wenn nicht nur der pH-Wert geändert wird, sondern anstelle eines Phosphinoxids (*TOPO*) ein Phosphat (*TBP*) als Synergist eingesetzt wird (Abb. 4.4)?

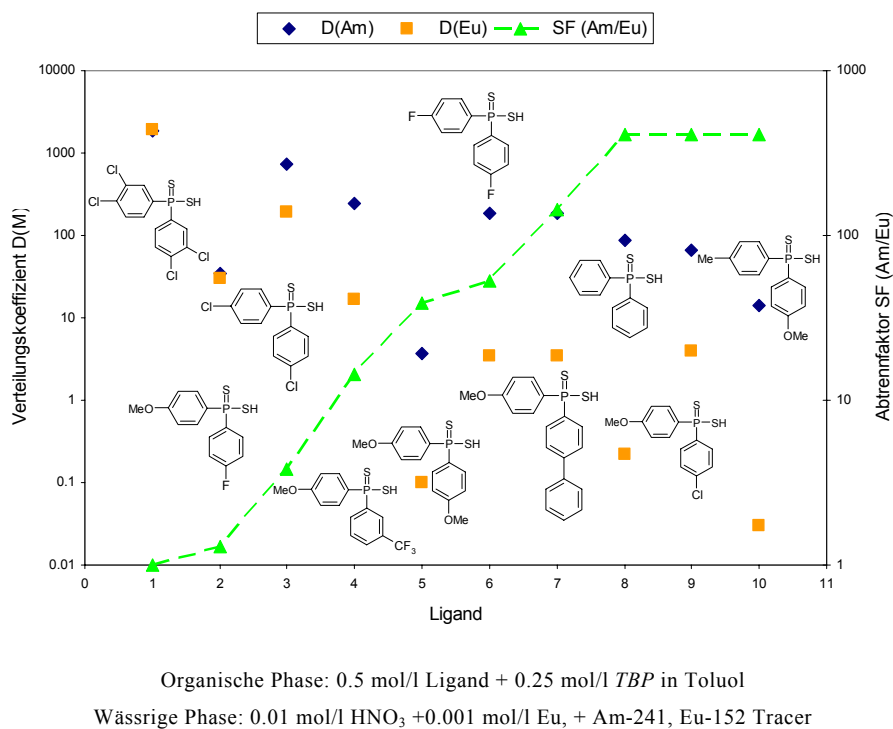
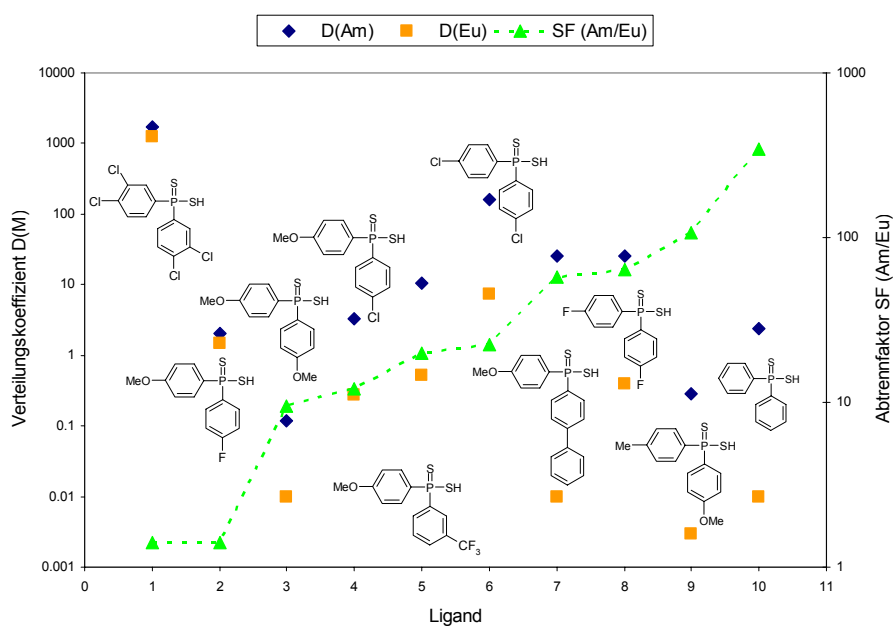


Abb. 4.4: Abhängigkeit der Extraktionseigenschaften bei Variation des Liganden mit *TBP* als Synergist und einer $[HNO_3]$ von 0.01 M.

Hier ergibt sich ein völlig anderes Bild. Das $(Cl_2Ph)_2PSSH$ 24 und $(ClPh)_2PSSH$ 1, das beim *TOPO*-System recht gute bzw. die besten Extraktionseigenschaften zeigt, zählt nun zu den Liganden mit der geringsten Selektivität (Position 1 und 3). $(Cl_2Ph)_2PSSH$ 24 hat dabei sogar einen Abtrennfaktor von 1 und extrahiert somit nicht mehr selektiv.

Die Resultate werden noch verwirrender, wenn die Säurekonzentration von 0.01 auf 0.05 mol/l HNO_3 erhöht wird. Dann landet $(ClPh)_2PSSH$ 1 nämlich wieder im Mittelfeld (Position 7). Interessant ist auch, dass im *TBP*-System, im Gegensatz zum untersuchten *TOPO*-System, die Abtrennfaktoren wesentlich höher sind. Es stellt sich die Frage, ob dafür der Synergist oder die geringere HNO_3 -Konzentration verantwortlich ist, dass Abtrennfaktoren von über 400 erreicht werden können. Später wird man sehen, dass beide Faktoren eine wichtige Rolle spielen.



Organische Phase: 0.5 mol/l Ligand + 0.25 mol/l *TBP* in Toluol

Wässrige Phase: 0.05 mol/l HNO_3 + 0.001 mol/l Eu, + Am-241, Eu-152 Tracer

Abb. 4.5: Abhängigkeit der Extraktionseigenschaften bei Variation des Liganden mit *TBP* als Synergist und einer $[HNO_3]$ von 0.05 M.

Legt man eine bestimmte Reihenfolge der Liganden fest und betrachtet dann alle Ergebnisse in einem Diagramm, so stellt man fest, dass es sich als recht schwierig erweist, Trends zu erkennen:

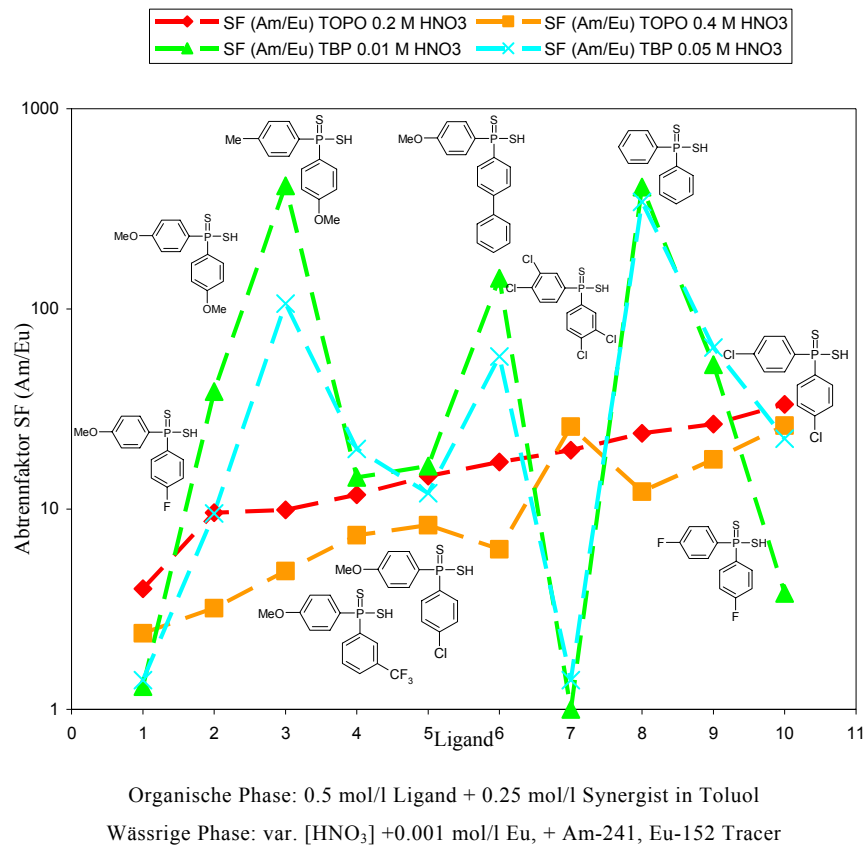


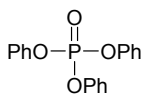
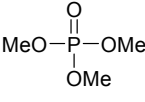
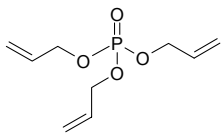
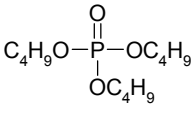
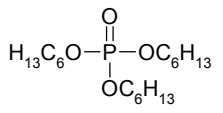
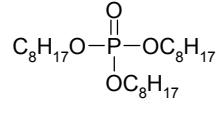
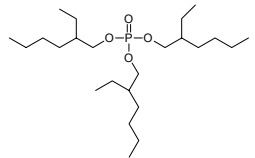
Abb. 4.6: Vergleich der Extraktionseigenschaften bei Variation des Liganden mit verschiedenen Synergisten und HNO₃-Konzentrationen.

Aus der Abbildung 4.6 erkennt man zunächst, dass es zum Teil gravierende Unterschiede bezüglich der Extraktionsfähigkeiten des Extraktionssystems gibt, wenn man den pH-Wert oder den Synergisten verändert. Der qualitative Verlauf der Kurven ist nur innerhalb einer bestimmten Synergisten-Liganden-Kombination vergleichbar. So kann man etwa die Trendreihenfolge bezüglich der Selektivität des *TOPO*-Systemes nicht auf das *TBP*-System übertragen. Offensichtlich gibt es individuelle Kombinationen von Ligand und Synergist, die für bestimmte pH-Bereiche optimal sind. Durchweg gute Extraktionseigenschaften und eine hohe Selektivität liefert *Ph₂PSSH 22* (Position 7). Wenn man ein Extraktionsmittel verwenden möchte, dass bei relativ niedrigen pH-Wert gute Extraktionseigenschaften und Selektivitäten aufweist, dann scheint *(ClPh)₂PSSH 1* am besten geeignet zu sein (Position 10). Gerade diese Eigenschaft bei recht niedrigen pH-Werten, dennoch sehr gute Selektivitäten und ausreichend hohe Verteilungskoeffizienten zu erreichen, ist für eine technische Prozessentwicklung von großem Interesse. Zwar erzielen andere Liganden wie *ATPSSH 5* oder *DiPhAPSSH 21* (Position 3 und 6) höhere Abtrennfaktoren als *(ClPh)₂PSSH 1*, jedoch erst bei höheren pH-Bereichen. Im Folgenden wird daher der Ligand *(ClPh)₂PSSH 1* intensiver untersucht.

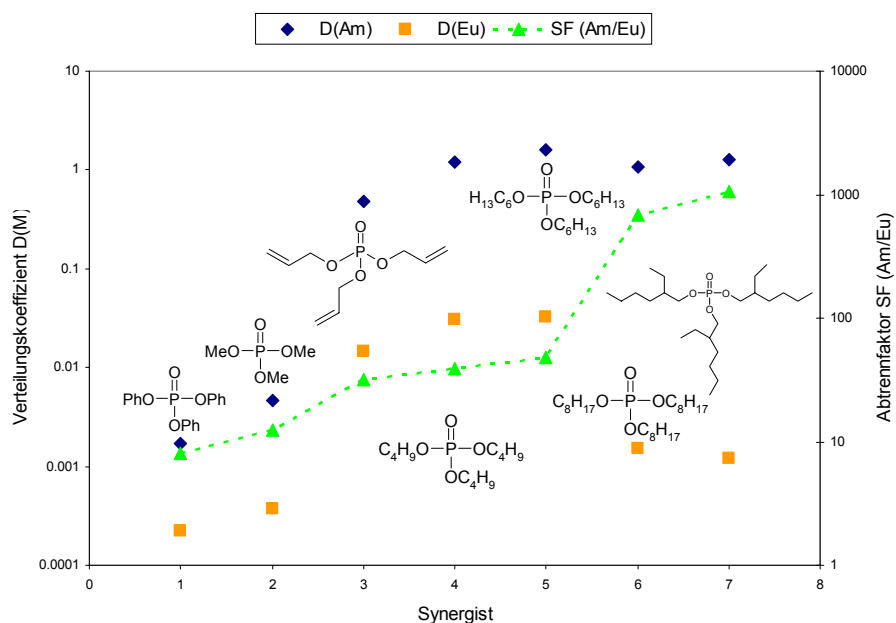
Wie wir bereits festgestellt haben unterscheidet sich das untersuchte *TBP*-System bezüglich der erreichbaren Abtrennfaktoren grundlegend von dem *TOPO*-System. Allerdings müssen wir beachten, dass wir unterschiedliche pH-Bereiche betrachtet haben. Im Falle des *TOPO*-Systems haben wir das Extraktionsvermögen bei HNO₃-Konzentrationen von 0.2 bzw. 0.4 mol/l und im Falle des *TBP*-Systems bei HNO₃-Konzentrationen von 0.01 bzw. 0.05 mol/l untersucht. Zur Klärung des Sachverhaltes, ob die Art des Synergisten und/oder der pH-Bereich für die erreichbare Selektivität von entscheidender Bedeutung ist, wird im folgenden Abschnitt die Art des Synergisten, bei konstanter HNO₃ Konzentration (0.2 mol/l) und dem Liganden *(ClPh)₂PSSH 1*, gezielt variiert. Diese Arbeiten sind zum größten Teil von Modolo [29], [35] mit Ausnahme der Verbindungen TCHPO und TMPO durchgeführt worden. Zur Verifizierung der Ergebnisse von Modolo wurden zusätzlich die Synergisten TOPO, TBP und TEHP untersucht. Es folgt ein tabellarischer Überblick aller untersuchten Synergisten (Tab. 4.2 und Tab. 4.3).

4.3.2 Einfluss verschiedener Phosphate auf das Extraktionsvermögen

Tab. 4.2: Einfluss des Synergisten bei der Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit dem Liganden $(ClPh)_2PSSH$ und $[HNO_3] = 0.2$ mol/l.

Synergist	Schematische Darstellung	Ligand	$[HNO_3]$	$D_{Am(III)}$	$D_{Eu(III)}$	SF
<i>TPhP</i> tri- Phe- nylphosphat		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	0.002	0.0002	10.0
<i>TMP</i> tri- Methyl phosphat		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	0.005	0.0004	12.5
<i>TAP</i> tri- allyl phosphat		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	0.477	0.0150	31.8
<i>TBP</i> tri- <i>n</i> - Butyl phosphat		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	1.210	0.0310	39.1
<i>THP</i> tri- <i>n</i> - Hexyl phosphat		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	1.590	0.0330	48.3
<i>TOP</i> tri- <i>n</i> - Octyl phosphat		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	1.06	0.0015	706.7
<i>TEHP</i> tri- (2-ethyl) hexyl - phosphat		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	1.280	0.0012	1056.3

Zur Veranschaulichung dieser Daten, betrachten wir im Folgenden ein Diagramm, bei dem sich alle Daten visuell recht schnell erfassen lassen.



Organische Phase: 0.5 mol/l $(CIPh)_2PSSH$ 1 + 0.25 mol/l Synergist in Toluol

Wässrige Phase: 0.2 mol/l HNO_3 + 0.001 mol/l Eu, + Am-241, Eu-152 Tracer

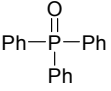
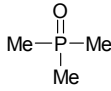
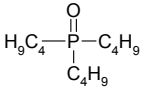
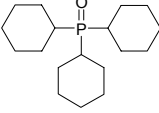
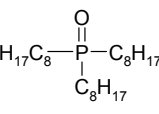
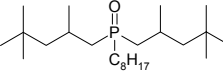
Abb. 4.7: Abhängigkeit der Extraktionseigenschaften bei Variation des Synergisten mit $(CIPh)_2PSSH$ 1 als Liganden und einer $[HNO_3]$ von 0.2 M.

Hier erkennt man offensichtlich einen klaren Trend. Mit steigender Kettenlänge der Reste an den Phosphaten erhöht sich auch die Selektivität des Extraktionssystems. Dabei können die erzielbaren Abtrennfaktoren von 10 bis über 1000 variieren. Im Falle der Phosphate ist es also von Vorteil, Synergisten zu wählen, die sterisch anspruchsvolle Endgruppen tragen.

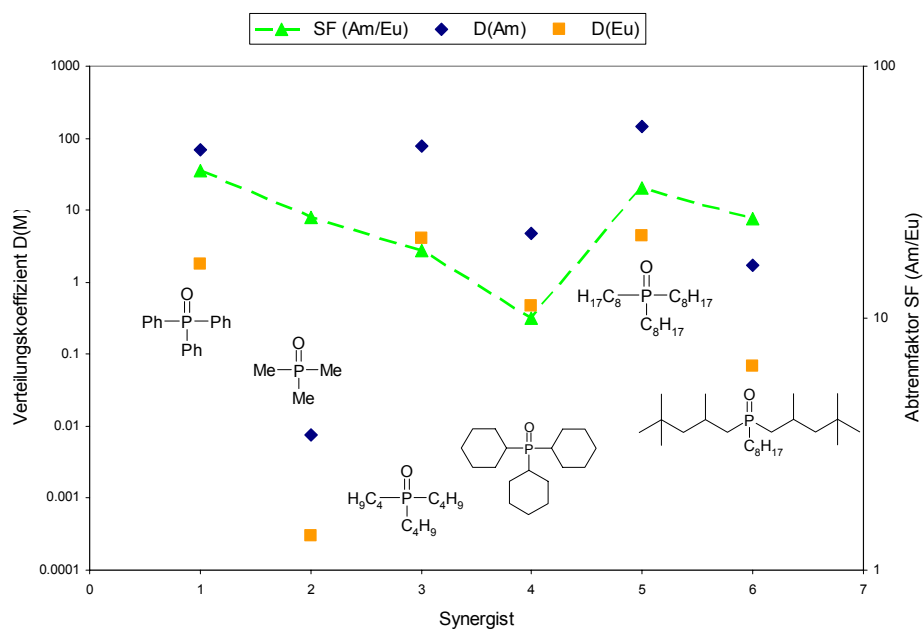
Kann dieser Trend vielleicht auch bei den Phosphinoxiden beobachtet werden? Im folgenden Abschnitt werden einige Phosphinoxide, von denen bereits das *TOPO* im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde, systematisch untersucht.

4.3.3 Einfluss verschiedener Phosphinoxide auf das Extraktionsvermögen

Tab. 4.3: Einfluss des Synergisten bei der Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit dem Liganden $(ClPh)_2PSSH$ **1 und $[HNO_3] = 0.2$ mol/l.**

Synergist	Schematische Darstellung	Ligand	$[HNO_3]$	$D_{Am(III)}$	$D_{Eu(III)}$	SF
<i>TPhPO</i> tri- Phenyl - phosphinoxid		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	69.502	1.801	38.6
<i>TMPO</i> tri- Methyl - phosphinoxid		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	0.008	0.0003	26.7
<i>TBPO</i> tri- n-Butyl - phosphinoxid		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	76.520	4.130	18.5
<i>TCHPO</i> tri- Cyclohexyl - phosphinoxid		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	4.728	0.475	10.0
<i>TOPO</i> tri- n-Octyl - phosphinoxid		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	144.201	4.360	33.1
<i>Cyanex925</i> 1-[Bis(2,4,4-trimethyl- pentyl)phosphinoyl]- octan		$(ClPh)_2PSSH$ 1	0.2	1.730	0.069	24.7

Auch hier soll ein entsprechendes Diagramm helfen, eventuelle Trends visuell leichter erfassen zu können:



Organische Phase: 0.5 mol/l $(CIPh)_2PSSH$ **1** + 0.25 mol/l Synergist in Toluol

Wässrige Phase: 0.2 mol/l HNO_3 + 0.001 mol/l Eu, + Am-241, Eu-152 Tracer

Abb. 4.8: Abhängigkeit der Extraktionseigenschaften bei Variation des Synergisten, mit $(CIPh)_2PSSH$ **1 als Liganden und einer $[HNO_3]$ von 0.2 M.**

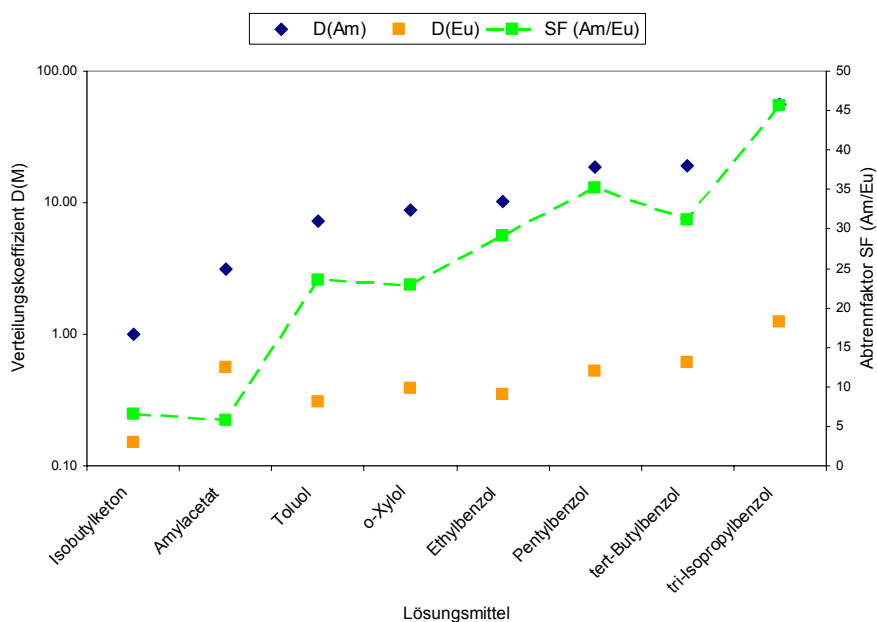
Im Gegensatz zu den Phosphaten erzielt man bei weitem nicht so große Effekte bei der Selektivität, wenn die Größe der Reste variiert wird. Die Abtrennfaktoren bewegen sich alle im Bereich zwischen 10 und 40. Offensichtlich sind nicht nur die sterischen Einflüsse von Belang, sondern auch die elektronischen Eigenschaften des Synergisten wichtig. Der Phosphor weist im Falle der Phosphate eine partiell höhere positive Ladung als der Phosphor der Phosphinoxide, an dem nur ein Sauerstoffatom die Elektronendichte am Phosphoratome verringert, auf.

Vergleicht man die erzielten Selektivitäten des *TOPO*-Systems mit dem des *TBP*-Systems bei gleicher $[\text{HNO}_3]$, so erkennt man, dass sich die Werte bezüglich der Selektivität nicht gravierend unterscheiden, jedoch sind die Verteilungskoeffizienten bei den Phosphinoxiden um den Faktor 100 größer. Man findet im Falle von *TOPO* einen Abtrennfaktor von 33.1 und im Falle des *TBP* einen Wert von 39.1. Somit sind die hohen Abtrennfaktoren, die in Abschnitt 4.3.1 für das *TBP*-System gefunden wurden, auf die geringere HNO_3 -Konzentration (0.01 bzw. 0.05 M gegenüber 0.2 bzw. 0.4 M beim *TOPO*-System) und nicht auf die Art des Synergisten zurückzuführen. Im nächsten Abschnitt wird der Einfluss des Lösungsmittels untersucht. Diese Arbeiten sind überwiegend von Modolo^[84] durchgeführt worden. Eigene Messungen mit Toluol und tert. Butylbenzol konnten die Ergebnisse von *Modolo* bestätigen.

4.3.4 Einfluss des Lösungsmittels auf das Extraktionsvermögen

Tab. 4.4: Einfluss des Lösungsmittels bei der Extraktion von Am^{III} und Eu^{III} mit 0.5 M $(\text{ClPh})_2\text{PSSH } \underline{1}$, 0.25 M *TOPO* und 0.2 M HNO_3 .

Lösungsmittel	Ligand	$c\text{HNO}_3$ [mol/l]	$D_{\text{Am(III)}}$	$D_{\text{Eu(III)}}$	SF
Isobutylketon	$(\text{ClPh})_2\text{PSSH } \underline{1}$	0.2	1.00	0.150	6.7
Amylacetat	$(\text{ClPh})_2\text{PSSH } \underline{1}$	0.2	3.15	0.56	5.6
Toluol	$(\text{ClPh})_2\text{PSSH } \underline{1}$	0.2	7.19	0.31	23.2
o-Xylol	$(\text{ClPh})_2\text{PSSH } \underline{1}$	0.2	8.83	0.39	22.6
Ethylbenzol	$(\text{ClPh})_2\text{PSSH } \underline{1}$	0.2	10.29	0.35	29.4
Pentylbenzol	$(\text{ClPh})_2\text{PSSH } \underline{1}$	0.2	18.51	0.53	34.9
tert-Butylbenzol	$(\text{ClPh})_2\text{PSSH } \underline{1}$	0.2	19.18	0.62	30.9
tri-Isopropyl-benzol	$(\text{ClPh})_2\text{PSSH } \underline{1}$	0.2	55.80	1.23	45.4



Organische Phase: 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ + 0.25 mol/l TOPO in Toluol
 Wässrige Phase: 0.2 mol/l HNO_3 + 0.001 mol/l Eu, + Am-241, Eu-152 Tracer

Abb. 4.9: Abhängigkeit der Extraktionseigenschaften bei Variation des Lösungsmittels.

Anhand der Abbildung sieht man, dass auch die Wahl des Lösungsmittels eine Rolle bei der Selektivität des Extraktionssystems spielt. Allerdings sind die Effekte hier nicht so groß, wie etwa die Wahl des Liganden bzw. Synergisten. Man erkennt, dass man mit aromatischen Lösungsmitteln die besten Ergebnisse bezüglich der Selektivität erzielt.

Zum Schluss wird der Einfluss des pKs-Wertes auf die Extraktionseigenschaften einiger Dithiophosphinsäuren betrachtet.

4.4 Ermittlung der pKs-Werte verschiedener Dithiophosphinsäuren mittels potentiometrischer Titrationsen

In den vorangegangenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass der pH-Bereich, bei dem extrahiert wird, eine wichtige Rolle für die selektiven Eigenschaften der Dithiophosphinsäuren spielt. Dithiophosphinsäuren, die eine große Säurestärke und somit einen kleinen pKs-Wert besitzen, sollten erwartungsgemäß für einen Einsatz in stärker saurem Medium besser geeignet sein als solche, die einen höheren pKs-Wert aufweisen. Gibt es vielleicht einen Zusammenhang zwischen der Säurestärke der Liganden und den erzielbaren Verteilungskoeffizienten bzw. Abtrennfaktoren?

Zur Bestimmung der pKs-Werte wurden potentiometrische Titrationsen durchgeführt. Aus der Verwendung einer Glaselektrode zur Messung der H^+ -Gleichgewichtskonzentrationen ergeben sich für die untersuchten Verbindungen jedoch einige Einschränkungen. Die Bestimmung von pKs-Werten mittels potentiometrischer Titration setzt nämlich die Löslichkeit des Stoffes in Wasser oder wässrigen Systemen voraus, wobei eine Mindestlöslichkeit von 10^{-4} mol/l vorhanden sein muss ^[85]. In reinem Wasser lösen sich die Dithiophosphinsäuren jedoch nicht, lediglich in stark alkalischen Medien sind sie löslich. Da bei der Titration aber auch der saure Bereich durchlaufen wird, würden die Dithiophosphinsäuren ausfallen und eine korrekte Ermittlung des pKs-Wertes wäre nicht gegeben.

Bei der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels hat es sich als vorteilhaft erwiesen 1,4-Dioxan zu verwenden. Auch wurden Gemische aus Ethanol und Wasser untersucht. Es zeigte sich, dass gegenüber Ethanol der Wassergehalt im Lösungsmittelgemisch mit Dioxan höher gehalten werden kann, um die geforderte Mindestlöslichkeit zu erreichen (60% H₂O/40% Dioxan gegenüber 30% H₂O/70% Ethanol)

Allerdings muss man sich darüber im Klaren sein, dass die so ermittelten pKs-Werte nur bedingt mit Literaturdaten verglichen werden können, da diese sich in der Regel auf reine wässrige Lösungen beziehen. Wie man dieses Problem lösen kann, wird im nächsten Abschnitt 4.4.1 diskutiert.

4.4.1 Die Bestimmung von Dissoziationskonstanten in nicht wässrigen Medien nach der Yasuda-Shedlovsky-Methode

Hat eine Substanz eine zu geringe Löslichkeit in reinem wässrigem Medium, besteht die Möglichkeit, Lösungsvermittler sogenannte *Kosolventien* einzusetzen. Beim Zusatz der Kosolventien Ethanol oder 1,4-Dioxan (Dioxan) verringert sich die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Durch Extrapolation auf ein kosolventfreies, wässriges System wird der wirkliche pK_s -Wert einer Verbindung zugänglich. Die *Yasuda-Shedlovsky*-Gleichung ^{[86], [87]} beschreibt die lineare Abhängigkeit der Größe des messbaren pK_s -Wertes bei einem bestimmten Kosolvent/Wasser-Verhältnis (p_sK_s -Wert) von der Wasserkonzentration und der Dielektrizitätskonstante in dem verwendeten Gemisch:

$$(Gl. 4.5) \quad p_sK_s + \log[H_2O] = a + b/\varepsilon$$

Die Gültigkeit der *Yasuda-Shedlovsky*-Extrapolation wurde von *Sirius* überprüft ^[85]. Für die Extrapolation nach *Yasuda* und *Shedlovsky* sind somit mindestens drei unterschiedliche Konzentrationen an Kosolvent notwendig. Die Genauigkeit der *Yasuda-Shedlovsky*-Extrapolationen hängt von der Anzahl der eingehenden Einzelexperimente, der Art und der Menge an Kosolvent und von der Qualität der Elektrodenparametrisierung bei dem eingesetzten Kosolvent/Wasser Gemisch ab. Grundsätzlich sollte so wenig Kosolvent wie nötig eingesetzt werden. Für eine Ermittlung der pK_s -Werte nach der *Yasuda-Shedlovsky-Methode*, wurden für alle Liganden je drei Messungen bei unterschiedlichen Dioxan/Wasser Verhältnissen durchgeführt:

1. 20%Dioxan/80%Wasser
2. 40%Dioxan/60%Wasser
3. 60%Dioxan/40%Wasser

Die angegebenen Prozente beziehen sich dabei auf Gewichtsprozente.

Trägt man nun die ermittelten pKs-Werte in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante ϵ auf, so erhält man gemäß Gleichung 4.5 einen linearen Zusammenhang. Am Beispiel von *(ClPh)₂PSSH 1* soll dieser Sachverhalt in Abb. 4.10 gezeigt werden

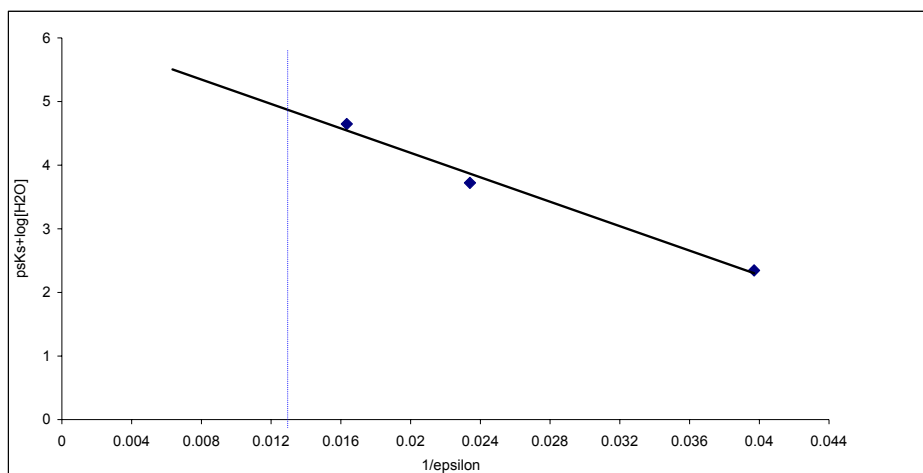


Abbildung 4.10: *Yasuda-Shedlovsky-Extrapolationen am Beispiel von (ClPh)₂PSSH 1 aus Dioxan/Wasser: $5.11 - \log[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{pKs} = 3.37$.*

Die gestrichelte Linie bei 0.0127 entspricht dem $1/\epsilon$ Wert, der für reines Wasser gilt ^{[85], [86]}. Durch Extrapolation der Geraden auf diesen Wert, kann man einen pKs-Wert berechnen, der für eine Messung in reinem Wasser gelten würde. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass so Vergleiche mit pKs-Werten anderer Säuren möglich sind, die in reiner wässriger Lösung gemessen wurden.

Im Folgenden soll ein tabellarischer Überblick der untersuchten Dithiophosphinsäuren und den ermittelten pKs-Werten nach der *Yasuda-Shedlovsky-Methode* gegeben werden (Tab. 4.5). Gemessen wurde bei 25° C und die Ionenstärke wurde mit KNO₃ auf 1 eingestellt. Bei allen Versuchen wurde mit 0.1 M KOH titriert.

Tab. 4.5: Gemessene pKs-Werte und nach der Yasuda-Shedlovsky-Methode extrapolierte pKs-Werte, T = 25° C, I = 1mol/l.

<i>Ligand</i>	<i>pKs gemessen bei 40%</i>	<i>pKs extrapoliert auf 100%</i>
	<i>Dioxan-60%Wasser</i>	<i>Wasser</i>
<i>(Cl₂Ph)₂PSSH <u>24</u></i>	2.18	3.17
<i>(FPh)₂PSSH <u>23</u></i>	2.41	3.36
<i>(ClPh)₂PSSH <u>1</u></i>	2.43	3.39
<i>FAPSSH <u>15</u></i>	2.39	3.41
<i>ClAPSSH <u>17</u></i>	2.44	3.42
<i>A₂PSSH <u>3</u></i>	2.48	3.47
<i>ATPSSH <u>5</u></i>	2.54	3.56
<i>Ph₂PSSH <u>22</u></i>	2.75	3.65

Man erkennt zunächst, dass die pKs-Werte der untersuchten Dithiophosphinsäuren alle dicht beieinander liegen (zwischen 3.2 und 3.7 bei Extrapolation auf 100% Wasser).

Wie in diesem Kapitel bereits dargestellt wurde, zeigen einige Dithiophosphinsäuren bei kleineren pH-Werten ein besseres selektives Verhalten als andere. Gibt es hier vielleicht einen Zusammenhang zwischen dem pKs-Wert eines Liganden und seinen Extraktionseigenschaften? Man sollte mutmaßen, dass die Dithiophosphinsäuren mit den kleineren pKs-Werten bei der selektiven Extraktion von Am³⁺ aus einer wässrigen Lösung mit niedrigem pH-Wert, Vorteile gegenüber Liganden mit größerem pKs-Wert haben sollten. Unter der Annahme, dass die komplexbildende Spezies die deprotonierte Form der Dithiophosphinsäure ist, sollte die Komplexbildung um so günstiger verlaufen, je leichter die Deprotonierung des Liganden erfolgt. Um diesen Sachverhalt zu klären, werden im nächsten Abschnitt 4.4.2 die Zusammenhänge zwischen der Säurestärke und den Extraktionseigenschaften der untersuchten aromatischen Dithiophosphinsäuren diskutiert.

4.4.2 Zusammenhang zwischen der Säurestärke und den Extraktionseigenschaften der untersuchten Dithiophosphinsäuren

Tab. 4.6 pKs-Werte und Extraktionsdaten der untersuchten Liganden.

Organische Phase: 0.5 mol/l Ligand + 0.25 mol/l *TOPO* in Toluol

Wässrige Phase: 0.4 mol/l HNO_3 + 0.001 mol/l Eu, + Am-241, Eu-152 Tracer

<i>Ligand</i>	<i>pKs</i>	<i>D</i> (Am^{3+})	<i>D</i> (Eu^{3+})	<i>SF</i>
<i>(Cl₂Ph)₂PSSH</i> <u>24</u>	3.17	39.67	1.54	25.8
<i>(FPh)₂PSSH</i> <u>23</u>	3.36	9.74	0.55	17.7
<i>(ClPh)₂PSSH</i> <u>1</u>	3.39	12.92	0.49	26.1
<i>FAPSSH</i> <u>15</u>	3.41	3.22	1.35	2.4
<i>ClAPSSH</i> <u>17</u>	3.42	4.55	0.55	8.3
<i>A₂PSSH</i> <u>3</u>	3.47	4.64	1.47	3.2
<i>ATPSSH</i> <u>5</u>	3.56	6.93	1.43	4.9
<i>Ph₂PSSH</i> <u>22</u>	3.65	12.17	1	12.2

Der Tabelle 4.6 kann man entnehmen, dass die Dithiophosphinsäure mit der größten Säurestärke (*(Cl₂Ph)₂PSSH* 24, pKs 3.17) auch die größten Verteilungskoeffizienten aufweist. Die Unterschiede zu den weniger aziden Dithiophosphinsäuren fallen jedoch relativ gering aus. *Ph₂PSSH* 22, das den größten pKs-Wert der hier untersuchten Säuren aufweist, weist jedoch nicht die kleinsten Verteilungskoeffizienten aus, sondern liegt bezüglich seiner Extraktionseigenschaften im mittleren Bereich der erzielbaren Verteilungskoeffizienten und Abtrennfaktoren. Ein klarer Trend, der darauf schließen lässt, dass mit steigender Azidität auch die Verteilungskoeffizienten im gleichen Maße ansteigen, ist somit nicht erkennbar. Wie bereits in diesem Kapitel erarbeitet wurde, ist der pH-Bereich, bei dem extrahiert wird, von entscheidender Bedeutung. Es werden daher im Folgenden die Extraktionsdaten des Systems Ligand/TBP diskutiert, die bei einer geringeren HNO_3 -Konzentration von 0.01 mol/l ermittelt wurden. Sind hier die Effekte, bezüglich der unterschiedlichen Säurestärken, der untersuchten Dithiophosphinsäuren ebenso ausgeprägt und ist vielleicht im Gegensatz zu den hier diskutierten Daten ein klarer Trend erkennbar? Es folgt ein tabellarischer Überblick, aus dem alle relevanten Daten entnommen werden können (Tab. 4.7).

Tab.4.7 pKs-Werte und Extraktionsdaten der untersuchten Liganden.Organische Phase: 0.5 mol/l Ligand + 0.25 mol/l *TBP* in ToluolWässrige Phase: 0.01 mol/l HNO_3 + 0.001 mol/l Eu, + Am-241, Eu-152 Tracer

<i>Ligand</i>	<i>pKs</i>	<i>D</i> (Am^{3+})	<i>D</i> (Eu^{3+})	<i>SF</i>
<i>(Cl₂Ph)₂PSSH</i> <u>24</u>	3.17	1885.24	1905.17	1
<i>(FPh)₂PSSH</i> <u>23</u>	3.36	182.91	3.47	52.7
<i>(ClPh)₂PSSH</i> <u>1</u>	3.39	732.62	191.94	3.8
<i>FAPSSH</i> <u>15</u>	3.41	34.16	29.89	1.3
<i>ClAPSSH</i> <u>17</u>	3.42	66.12	4.02	16.4
<i>A₂PSSH</i> <u>3</u>	3.47	3.66	0.1	38.6
<i>ATPSSH</i> <u>5</u>	3.56	14.01	0.03	412.1
<i>Ph₂PSSH</i> <u>22</u>	3.65	88.15	0.22	406.2

Obwohl die pKs-Werte alle dicht beieinander liegen (zwischen 3.2 und 3.7), so erkennt man jedoch, dass die azideren Dithiophosphinsäuren, insbesondere 24 und 1, besonders hohe Verteilungskoeffizienten aufweisen. Es besteht jedoch keine Korrelation zum erreichbaren Abtrennfaktor, der im Falle von *(Cl₂Ph)₂PSSH* 24 sogar bei 1 liegt und somit unter diesen Bedingungen keine Selektivität bezüglich Am^{3+} aufweist. Auch hier besteht kein klarer Trend, der darauf schließen lässt, dass mit größeren pKs-Werten im gleichen Maße kleinere Verteilungskoeffizienten resultieren. Jedoch muss man bedenken, dass die Unterschiede bezüglich der Säurestärke bei den untersuchten aromatischen Dithiophosphinsäuren nicht sehr groß sind. Möglicherweise könnte dieser Effekt eine größere Rolle spielen, wenn man Dithiophosphinsäuren untersuchen würde, die einen wesentlich größeren bzw. kleineren pKs-Wert als die hier untersuchten Dithiophosphinsäuren aufweisen. Dennoch kann man das Resümee ziehen, dass kleine pKs-Werte für das Erzielen von hohen Verteilungskoeffizienten vorteilhaft sind. Allerdings muss man dabei auch die Abtrennfaktoren im Auge behalten, die man dabei erzielen möchte. Wir haben gesehen, dass besonders große Verteilungskoeffizienten wie etwa bei *(Cl₂Ph)₂PSSH* 24 zu Lasten der Selektivität gehen können.

Die in Abschnitt 4.3 (S. 71) aufgeführten Fragestellungen können zusammenfassend wie folgt beantwortet werden:

4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Extraktionsversuchen

Zu a)

Man kann nicht die allgemeine Aussage machen, dass –I oder +I-Effekte der Substituenten am PSSH besonders günstig oder ungünstig sind. Aromatische Substituenten sind aliphatischen vorzuziehen, da sie aufgrund ihrer Stabilität wesentlich einfacher zu handhaben sind. Diese Verbindungen können über einen sehr langen Zeitraum gelagert werden und verlieren kaum ihre Eigenschaften bezüglich ihrer Selektivität zu Am^{3+} .

Zu b)

Den synergistischen Effekt kann man mit den Phosphaten wesentlich stärker beeinflussen als mit den Phosphinoxiden. Es hat sich gezeigt, dass sterisch anspruchsvolle Phosphate wie etwa *TEHP* besonders hohe Abtrennfaktoren ermöglichen.

Zu c)

Das Lösungsmittel hat einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Selektivität des Extraktionssystems. Als besonders gut geeignet scheint ein aromatisches Lösungsmittel zu sein, wie etwa tert-Butylbenzol oder Toluol.

Zu d)

Wenn man bei relativ niedrigen pH-Bereichen eine recht hohe Selektivität, bei ausreichend großen Verteilungskoeffizienten, erzielen will, dann sind die Verbindungen $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ 1 und $(\text{Cl}_2\text{Ph})_2\text{PSSH}$ 24, aufgrund ihrer relativ kleinen pKs-Werte (3.17 und 3.39) besonders gut geeignet.

Betrachtet man all diese Faktoren, dann lässt sich für selektive Extraktionen, die bei möglichst niedrigen pH-Werten durchgeführt werden sollen, folgende Kombination favorisieren: Für niedrige pH-Werte scheint die Kombination aus dem Liganden $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ 1 mit dem sterisch anspruchsvollen Phosphat *TEHP* als Synergist und tert-Butylbenzol als Lösungsmittel eine ideale Lösung zu sein. Aufgrund dieser Eigenschaften soll im nächsten Kapitel dieses System genauer untersucht werden.

Kapitel V

Untersuchung des synergistischen Extraktionssystem $(CIPh)_2PSSH/TEHP$

5.1 Einleitung

Frühere Untersuchungen zu Cyanex 301 gehen davon aus, dass die 2,4,4-(Trimethylpentyl)dithiophosphinsäure in unpolaren Lösungsmitteln als eine über Wasserstoffbrückenbindungen gebundene dimere Spezies vorliegt^{[22] – [26], [88]}:

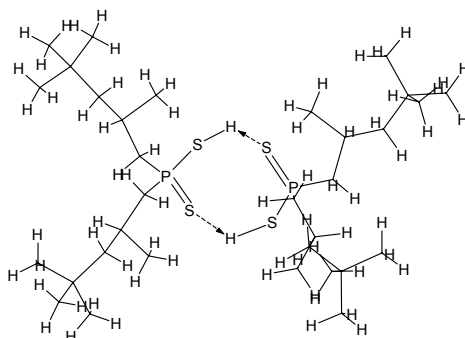
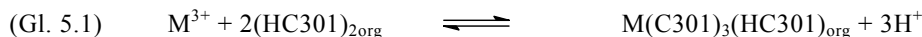
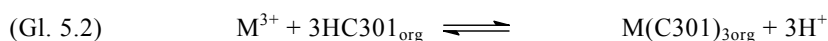


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der dimeren Spezies von *HC301*.

Die Daten aus den entsprechenden *Slope Analysen* scheinen diese Theorie zu bestätigen und führen zu einer 1:4 Stöchiometrie (M:C301), wobei drei Liganden deprotoniert an das Metallion komplexiert sind und ein Ligand in protonierter Form am Komplex beteiligt ist. Man kann somit folgendes Gleichgewicht formulieren^{[22], [23], [26], [88]}:



Obwohl es bekannt ist, dass Organodithiophosphinsäuren sowohl bei hohen Konzentrationen^[79] als auch im festen Zustand^[80] als Dimere vorliegen, sprechen die meisten experimentellen Untersuchungen dafür, dass die monomere Form der Säure im organischen Lösungsmittel bei Konzentrationen unter 0.1 mol/l überwiegt^{[79], [81], [82], [91] - [96]}. Neue Neutronenbeugungsexperimente mit Nd-HC301 Komplexen^[97] bei niedrigen Metallionenkonzentrationen belegen diese Befunde und sprechen ebenfalls für eine 1:3 (Nd:HC301) Stöchiometrie des extrahierten Komplexes in Toluol. Somit wird alternativ folgendes Extraktionsgleichgewicht vorgeschlagen^[98]:



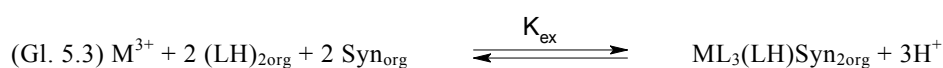
In diesem Kapitel wird mit dem Verfahren der *Slope Analysis* ein analoges Extraktionssystem untersucht. Allerdings ist das System etwas komplexer, da es sich um ein synergistisches System handelt, bei dem neben dem Liganden $(ClPh)_2PSSH$ **1** auch ein Synergist (*TEHP*) zum Einsatz kommt. Die Fragen, die sich dabei zunächst stellen, sind:

- Welche Stöchiometrie haben die Komplexe, bei denen die Bis(4-chlorophenyl)dithiophosphinsäure $(ClPh)_2PSSH$ **1** und der Synergist Tris-(2-ethylhexyl)phosphat (*TEHP*) eingesetzt werden?
- Kann eine der oben beschriebenen Extraktionsgleichgewichte für das untersuchte synergistische System favorisiert werden oder ergibt sich eine weitere Alternative zur Formulierung einer Reaktionsgleichung?
- Ist der Synergist direkt am Komplex beteiligt oder nimmt er nur eine unterstützende Rolle bei der Komplexbildung ein?
- Gibt es bestimmte Bedingungen wie etwa pH-Wert, Temperatur usw., die für die selektive Extraktion besonders günstig sind?
- Geben thermodynamische Daten, die sich aus der *Slope Analysis* ergeben, vielleicht einen Hinweis darauf, warum die Dithiophosphinsäuren eine höhere Affinität zu den Actinoiden als zu den Lanthanoiden zeigen?

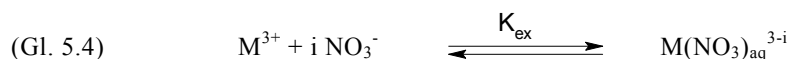
Bevor im Folgenden auf diese Fragestellungen näher eingegangen wird, soll kurz erläutert werden, was man eigentlich unter dem Begriff „*Slope Analysis*“ versteht und welche Informationen man daraus erhalten kann.

5.2 Theoretische Hintergründe ^{[22], [73], [74]}

Mittels der *Slope Analysis* erhält man zunächst Informationen über die Stöchiometrie der beteiligten Komponenten des untersuchten Systems. Dadurch ist man in der Lage ein Reaktionsgleichgewicht zu formulieren und kann eine entsprechende Gleichgewichtskonstante angeben. Über die Gleichgewichtskonstante sind thermodynamische Größen wie ΔG , ΔH und ΔS zugänglich. Das Prinzip der *Slope Analysis* beruht darauf, dass man den Verteilungskoeffizienten misst und dabei einen Parameter (z.B. pH-Wert) variiert, während die anderen Parameter des zu untersuchenden Systems konstant gehalten werden. Betrachten wir nun im konkreten Fall unser Extraktionssystem. Die Reaktanden der organischen Phase bestehen aus dem Liganden (ClPh)₂PSSH (LH) und dem Synergisten TEHP (Syn). In der wässrigen Phase befinden sich die dreifach positiv geladenen Metallionen (M³⁺). Somit kann man zunächst folgende hypothetische Reaktionsgleichung aufstellen, wenn man davon ausgeht, dass der Ligand (LH) als dimere Spezies vorliegt und zwei Synergisten am Komplex beteiligt sind, um die für Lanthanoiden bzw. Actinoiden typische Koordinationszahl von 9 ^[72] zu erreichen:



Berücksichtigt man, dass die Metallionen in einer salpetersauren Lösung vorliegen, muss man die Komplexbildung durch Nitrationen miteinbeziehen ^{[22], [89]}:



Bildet man den Quotienten aus der Konzentration des Metallions in der organischen Phase und der Konzentration in wässriger Phase, so erhält man den Verteilungskoeffizient D:

$$(Gl. 5.5) \quad D = \frac{[ML_3(LH)Syn_2]_{org}}{[M^{3+}]_{aq} * Y}$$

Mit

$$(Gl. 5.6) \quad Y = 1 + \beta_1 * [NO_3^-] + \beta_2 * [NO_3^-]^2$$

Wobei β_1 und β_2 die Stabilitätskonstanten für die Bildung des Komplexes $M[NO_3]^{2+}$ bzw. $M[NO_3]_2^+$ sind. Die entsprechenden Stabilitätskonstanten und Y-Werte können aus der Literatur entnommen werden ^{[89], [90]}.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für die Extraktionskonstante K_{ex} :

$$(Gl. 5.7) \quad K_{ex} = \frac{[ML_3(LH)Syn_2] * [H^+]^3}{[M^{3+}] * [(LH)_2]^2 * Syn^2}$$

aus (5.5) und (5.6) folgt:

$$(Gl. 5.8) \quad D * Y = \frac{[ML_3(LH)Syn_2]}{[M^{3+}]}$$

Somit ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem experimentell messbaren Verteilungskoeffizienten und der Extraktionskonstante K_{ex} :

$$(Gl. 5.9a) \quad K_{ex} = \frac{D * Y * [H^+]^3}{[(LH)_2]^2 * [Syn]^2}$$

Logarithmiert man diesen Ausdruck erhält man einen linearen Zusammenhang:

$$(Gl. 5.9b) \quad \log K_{ex} = \log D - 3pH - 2\log[(LH)_2] - 2\log[Syn] + \log Y$$

Man kann nun folgende Geradengleichung der allgemeinen Art

$y = m \cdot x + b$ aufstellen:

$$(Gl. 5.9c) \quad \log D = 3pH + \log K_{ex} - \log Y + 2\log[(LH)_2] + 2\log[Syn]$$

mit $y = \log D$, $m = 3$, $x = pH$

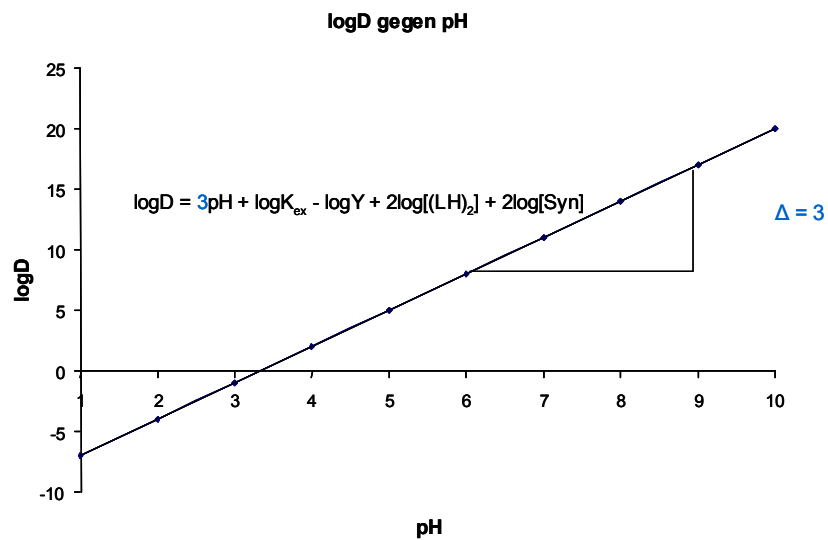


Abb. 5.2: Graphische Auftragung von $\log D$ gegen den pH-Wert.

Aus der Steigung der Geraden lässt sich ermitteln, wie viele Protonen freigesetzt werden. Entsprechend erhält man aus der Steigung Informationen über die Anzahl der Liganden, wenn man die Konzentration des Liganden variiert und die restlichen Parameter konstant hält. Dadurch erschließt sich nach und nach die Stöchiometrie der Extraktionsgleichung. Falls man andere Steigungen ermittelt als man ursprünglich erwartet hat, muss die hypothetisch aufgestellte Reaktionsgleichung dementsprechend modifiziert werden.

Ändert man nun schrittweise die Temperatur bei der extrahiert wird und hält die Konzentrationen der beteiligten Reaktanden konstant, sind zudem thermodynamische Daten zugänglich:

Nach *van't Hoff* gilt folgender Zusammenhang ^[73]:

$$(Gl. 5.10) \quad \Delta G^0 = -R * T * \ln K$$

Mit:

R = ideale Gaskonstante [8.31451 kJmol⁻¹K⁻¹]

T = Temperatur in Kelvin

K = Gleichgewichtskonstante

G⁰ = freie Standardenthalpie [kJmol⁻¹]

Löst man nach K auf erhält man:

$$(Gl. 5.10a) \quad \ln K = \frac{-\Delta G^0}{R * T}$$

Nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung gilt für ΔG⁰ ^{[73], [74]}:

$$(Gl. 5.11) \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Durch Kombination der Gleichungen (5.11) und (5.10a) erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen $\ln K$ und $1/T$:

$$(Gl. 5.12) \quad \ln K = \frac{-\Delta H^0}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

bzw.

$$(Gl. 5.13) \quad \log K = \frac{-\Delta H^0}{2.303 * R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{2.303 * R}$$

Trägt man nun $\log K_{ex}$ gegen $1/T$ auf, so kann man aus der Steigung die Extraktionsenthalpie ΔH^0_{ex} und aus dem y-Achsenabschnitt die Extraktionsentropie ΔS^0_{ex} ermitteln. Über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (5.11) lässt sich dann recht einfach die freie Extraktionsenthalpie ΔG^0_{ex} bestimmen.

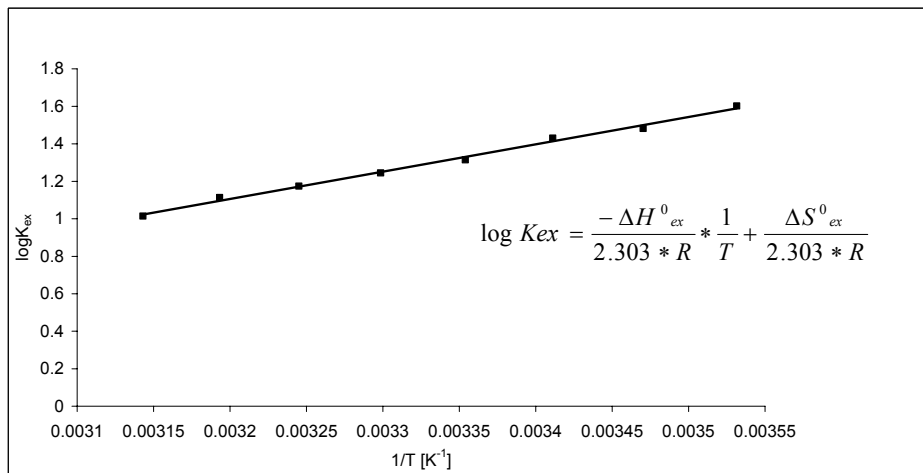
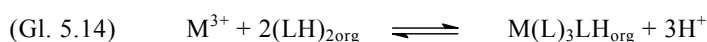


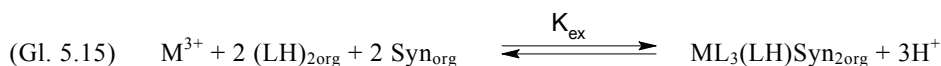
Abb. 5.3: Graphische Ermittlung von thermodynamischen Größen.

5.3 Ermittlung der Stöchiometrie der Extraktionsgleichung des Systems M^{III} , $(ClPh)_2PSSH$ 1 und $TEHP$ mittels der *Slope Analysis*.

Wenn man davon ausgeht, dass $(ClPh)_2PSSH$ 1 als dimere Spezies $(LH)_2$ vorliegt und gemäß der von *Zhu* ^[22] vorgeschlagenen Gleichung (5.1) reagiert, so kann man zunächst folgende Reaktionsgleichung formulieren:



Berücksichtigt man noch, dass zusätzlich der Coextraktand $TEHP$ (Syn) hinzugesetzt wurde und Elemente der Lanthanoiden- bzw. Actinoiden-Reihe Koordinationszahlen von 8-10 ^[72] bevorzugen, so kann man unter der Annahme einer Koordinationszahl von 9 folgende hypothetische Reaktionsgleichung aufstellen:



Im Folgenden soll diese hypothetische Annahme auf ihre Richtigkeit hin untersucht werden.

5.3.1 Messung der pH-Abhängigkeit des Extraktionssystems $(ClPh)_2PSSH/TEHP$

Bei Richtigkeit der Gleichung (5.14) sollte eine pH-Abhängigkeit von drei gefunden werden, da drei Protonen freigesetzt werden. Jedoch ist dies noch kein hinreichender Beweis für die Richtigkeit dieser Reaktionsgleichung, denn unter der Annahme einer monomeren Spezies von $(ClPh)_2PSSH$ 1 kann gemäß Gleichung (5.2), die von *Jensen* ^[98] favorisiert wird, ebenfalls eine Steigung von drei erwartet werden:



Bei der pH abhängigen Messreihe wurden die Verteilungskoeffizienten folgender dreiwertiger Metallionen gemessen: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Am und Cm. Der Übersichtlichkeit halber enthalten die folgenden Tabellen (5.2 - 5.5) und Diagramme (5.4 - 5.7) jeweils vier dieser Metallionen. Die HNO_3 -Konzentrationen wurden von 0.01 mol/l (pH = 2) bis 0.5 mol/l (pH = 0.4) variiert. Man muss jedoch berücksichtigen, dass die Dithiophosphinsäure trotz ihrer geringen Löslichkeit in wässriger saurer Lösung ebenfalls den pH-Wert beeinflusst. Berücksichtigt man diesen Sachverhalt nicht, dann ergeben sich Fehlinterpretationen der Messwerte. Daher wurde der pH-Wert der wässrigen Lösung nach jeder Messung mittels eines pH-Meters der Firma *Metrohm* bestimmt. Die folgende Tabelle soll einen Überblick über den untersuchten pH-Bereich geben und zeigt deutlich die Verschiebung, des nach der eingesetzten HNO_3 -Konzentration berechneten pH-Wertes zu kleineren Werten, wenn man die Protolyse der Dithiophosphinsäure mitberücksichtigt (pH_{Glw}):

Tab. 5.1: Variation des pH-Wertes.

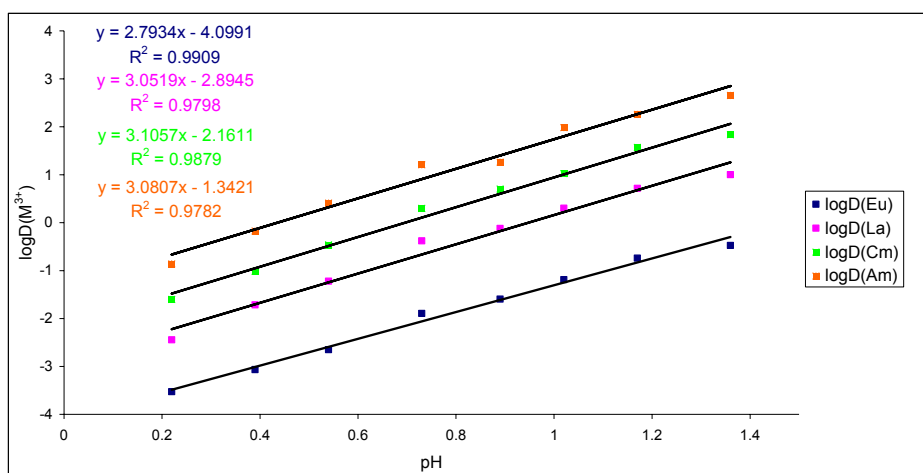
Organische Phase: 0.5 mol/l $(CIPh)_2PSSH$ 1 + 0.25 mol/l $TEHP$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable $HNO_3 + NaNO_3$ (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

$[HNO]_3$ [mol/l]	pH	pH_{Glw}
0.01	2	1.36
0.025	1.6	1.17
0.05	1.3	1.02
0.075	1.125	0.89
0.1	1	0.73
0.2	0.7	0.54
0.3	0.52	0.39
0.5	0.4	0.22

Tab 5.2: D und logD von La, Eu, Am und Cm in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Organische Phase: 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 + 0.25 mol/l $TEHP$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable HNO_3+NaNO_3 (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

pH	D_{La}	$\log D_{La}$	D_{Eu}	$\log D_{Eu}$	D_{Am}	$\log D_{Am}$	D_{Cm}	$\log D_{Cm}$
1.36	10.026	1.001	0.334	-0.476	448.148	2.651	68.171	1.834
1.17	5.163	0.713	0.182	-0.741	180.724	2.257	37.063	1.569
1.02	1.996	0.300	0.065	-1.189	96.129	1.983	10.522	1.022
0.89	0.755	-0.122	0.026	-1.594	18.224	1.2607	5.011	0.699
0.73	0.416	-0.380	0.013	-1.897	16.144	1.208	1.979	0.297
0.54	0.060	-1.221	0.002	-2.649	2.561	0.408	0.345	-0.462
0.39	0.019	-1.715	0.001	-3.065	0.670	-0.174	0.096	-1.018
0.22	0.004	-2.444	0.0003	-3.526	0.138	-0.861	0.025	-1.601



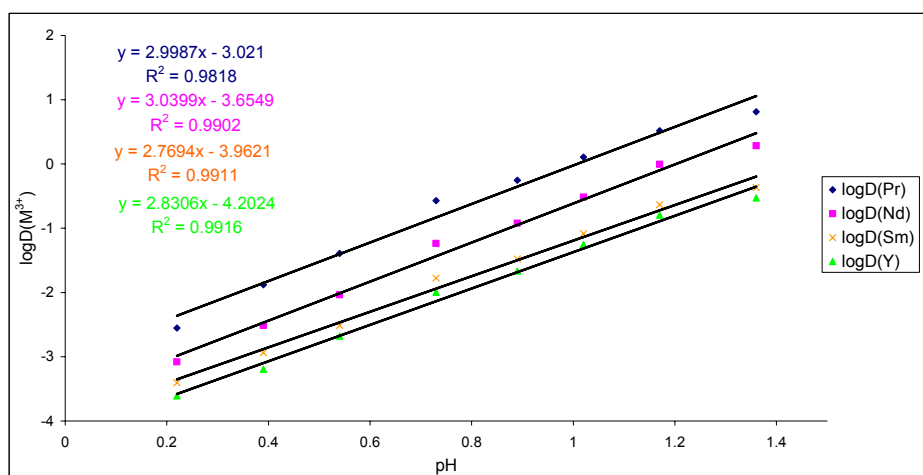
Organische Phase: 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 + 0.25 mol/l $TEHP$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable HNO_3+NaNO_3 (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C

**Abb. 5.4: Grafische Darstellung der pH-Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$,
 mit M = La, Eu, Am, Cm.**

Tab 5.3: D und logD von Y, Pr, Nd und Sm in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Organische Phase: 0.5 mol/l (CIPh)₂PSSH 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable HNO₃+NaNO₃ (I= 1 mol/l), ²⁴¹Am-, ²⁴⁴Cm-, ¹⁵²Eu-Tracer
 und 0.001 mol/l M³⁺(NO₃)₃ *xH₂O mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C

pH	D_Y	$\log D_Y$	D_{Pr}	$\log D_{Pr}$	D_{Nd}	$\log D_{Nd}$	D_{Sm}	$\log D_{Sm}$
1.36	0.296	-0.530	6.494	0.813	1.925	0.284	0.429	-0.368
1.17	0.159	-0.796	3.290	0.517	0.985	-0.006	0.232	-0.635
1.02	0.056	-1.253	1.275	0.106	0.305	-0.516	0.082	-1.085
0.89	0.022	-1.668	0.557	-0.254	0.119	-0.923	0.033	-1.481
0.73	0.010	-1.998	0.269	-0.571	0.058	-1.237	0.017	-1.776
0.54	0.002	-2.680	0.040	-1.393	0.009	-2.034	0.003	-2.512
0.39	0.001	-3.196	0.013	-1.879	0.003	-2.516	0.001	-2.936
0.22	0.0002	-3.609	0.003	-2.554	0.001	-3.079	0.0004	-3.403



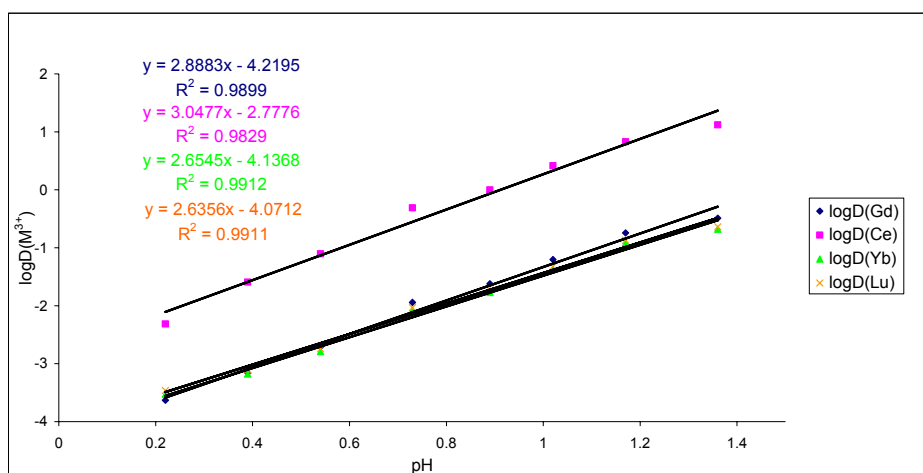
Organische Phase: 0.5 mol/l (CIPh)₂PSSH 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable HNO₃+NaNO₃ (I= 1 mol/l), ²⁴¹Am-, ²⁴⁴Cm-, ¹⁵²Eu-Tracer
 und 0.001 mol/l M³⁺(NO₃)₃ *xH₂O mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C

**Abb. 5.5: Grafische Darstellung der pH-Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$,
 mit M = Y, Pr, Nd, Sm.**

Tab 5.4: D und logD von Ce, Gd, Yb und Lu in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Organische Phase: 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 + 0.25 mol/l $TEHP$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable HNO_3+NaNO_3 (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

pH	D_{Ce}	$\log D_{Ce}$	D_{Gd}	$\log D_{Gd}$	D_{Yb}	$\log D_{Yb}$	D_{Lu}	$\log D_{Lu}$
1.36	13.211	1.121	0.324	-0.490	0.209	-0.678	0.231	-0.637
1.17	6.769	0.831	0.181	-0.744	0.120	-0.919	0.134	-0.872
1.02	2.607	0.416	0.063	-1.204	0.042	-1.373	0.047	-1.324
0.89	0.994	-0.003	0.024	-1.621	0.017	-1.771	0.019	-1.729
0.73	0.488	-0.312	0.011	-1.942	0.008	-2.078	0.009	-2.032
0.54	0.079	-1.105	0.002	-2.707	0.002	-2.791	0.002	-2.743
0.39	0.026	-1.594	0.001	-3.162	0.001	-3.179	0.001	-3.113
0.22	0.005	-2.314	0.0002	-3.633	0.0003	-3.528	0.0003	-3.463



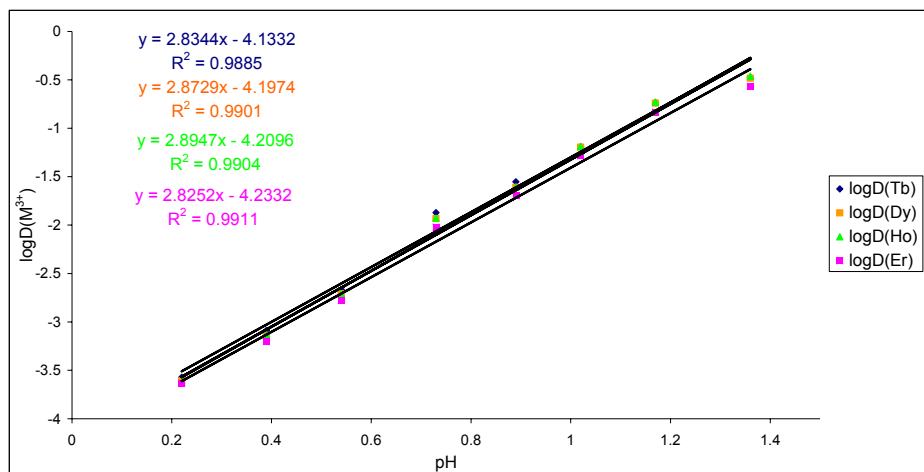
Organische Phase: 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 + 0.25 mol/l $TEHP$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable HNO_3+NaNO_3 (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C

**Abb. 5.6: Grafische Darstellung der pH-Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$,
 mit M = Ce, Gd, Yb, Lu.**

Tab 5.5: D und logD von Tb, Dy, Ho und Er in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Organische Phase: 0.5 mol/l (ClPh)₂PSSH 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable HNO₃+NaNO₃ (I= 1 mol/l), ²⁴¹Am-, ²⁴⁴Cm-, ¹⁵²Eu-Tracer
 und 0.001 mol/l M³⁺(NO₃)₃ *xH₂O mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

pH	D_{Tb}	$\log D_{Tb}$	D_{Dy}	$\log D_{Dy}$	D_{Ho}	$\log D_{Ho}$	D_{Er}	$\log D_{Er}$
1.36	0.333	-0.477	0.329	-0.483	0.344	-0.464	0.271	-0.5670
1.17	0.184	-0.735	0.181	-0.742	0.187	-0.729	0.147	-0.8336
1.02	0.065	-1.190	0.064	-1.196	0.065	-1.188	0.052	-1.2844
0.89	0.028	-1.553	0.024	-1.612	0.025	-1.607	0.020	-1.6962
0.73	0.014	-1.871	0.012	-1.933	0.012	-1.929	0.010	-2.0208
0.54	0.002	-2.666	0.002	-2.708	0.002	-2.709	0.002	-2.7787
0.39	0.001	-3.088	0.001	-3.138	0.001	-3.135	0.001	-3.1987
0.22	0.0003	-3.573	0.0002	-3.609	0.0002	-3.621	0.0002	-3.6311



Organische Phase: 0.5 mol/l (ClPh)₂PSSH 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable HNO₃+NaNO₃ (I= 1 mol/l), ²⁴¹Am-, ²⁴⁴Cm-, ¹⁵²Eu-Tracer
 und 0.001 mol/l M³⁺(NO₃)₃ *xH₂O mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

**Abb. 5.7: Grafische Darstellung der pH-Abhängigkeit von logD(M³⁺),
 mit M = Tn, Dy, Ho, Er.**

Tab. 5.6: Übersicht der durch lineare Regression ermittelten Steigungen und dem dazugehörigen quadratischen Regressionskoeffizienten bei Variation des pH-Wertes.

M^{3+}	Steigung	R^2
Y	2.8306	0.9916
La	3.0519	0.9798
Ce	3.0477	0.9829
Pr	2.9987	0.9818
Nd	3.0394	0.9902
Sm	2.7694	0.9911
Eu	2.7934	0.9909
Gd	2.8883	0.9899
Tb	2.8344	0.9885
Dy	2.8729	0.9901
Ho	2.8947	0.9904
Er	2.8252	0.9911
Yb	2.6545	0.9911
Lu	2.6356	0.9911
Am	3.0807	0.9782
Cm	3.1057	0.9879

Es zeigt sich in allen Diagrammen eine Steigung, die näherungsweise bei drei liegt. Dabei variieren die Werte von 2.63 bis 3.10 mit recht guten Regressionskoeffizienten (0.98 – 0.99). Dies steht mit der hypothetisch aufgestellten Reaktionsgleichung (5.14) in Einklang. Ebenso geht diese Beobachtung mit der von *Zhu* [22] und *Jensen* [98] konform. Jedoch kann noch keine Aussage darüber gemacht werden, ob die von *Zhu* favorisierte Gleichung (5.1) oder die von *Jensen* favorisierte Gleichung (5.2) der Vorzug zu geben ist. Hierfür muss neben der pH-Abhängigkeit auch die Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration mitberücksichtigt werden. Im Falle einer dimeren Spezies von (ClPh)₂PSSH 1 müsste sich eine Steigung von zwei und im Falle einer monomeren Spezies eine Steigung von drei ermitteln lassen, wenn man logD(M^{III}) gegen log[(ClPh)₂PSSH] aufträgt.

5.3.2 Messung der $[(ClPh)_2PSSH]$ -Abhängigkeit des Extraktionssystems $(ClPh)_2PSSH/TEHP$

Die Ligandenkonzentration wurde im Bereich von 0.05 mol/l bis 0.8 mol/l variiert:

Tab. 5.7: Variation der Ligandenkonzentration.

Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH]$ 1 + 0.25 mol/l *TEHP* in tert-Butylbenzol
Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,$
 $Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T = 25^\circ C$.

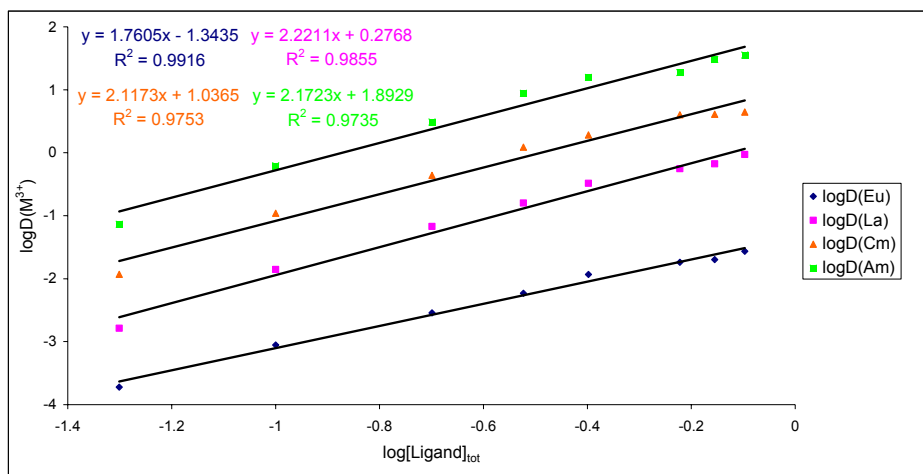
$[(ClPh)_2PSSH]$ [mol/l]	$\log[(ClPh)_2PSSH]$
0.05	-1.301
0.1	-1
0.2	-0.699
0.3	-0.523
0.4	-0.398
0.6	-0.222
0.7	-0.155
0.8	-0.0969

Die Synergistenkonzentration wurde bei 0.25 mol/l und die $[HNO_3]$ bei 0.1 M konstant gehalten. Die Ionenstärke der NO_3^- Ionen beträgt eins. Gemessen wurde bei Raumtemperatur und mit tert-Butylbenzol als Lösungsmittel für die organische Phase. Um eine gewisse Übersichtlichkeit zu gewährleisten, werden, wie im vorherigen Kapitel, die untersuchten Metallionen in Vierergruppen unterteilt.

Tab 5.8: D und logD von La, Eu, Am und Cm in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration.

Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH]$ 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

$\log[L]$	D_{La}	$\log D_{La}$	D_{Eu}	$\log D_{Eu}$	D_{Am}	$\log D_{Am}$	D_{Cm}	$\log D_{Cm}$
-1.301	0.002	-2.786	0.0002	-3.722	0.073	-1.136	0.012	-1.930
-1.000	0.014	-1.855	0.001	-3.054	0.621	-0.207	0.110	-0.959
-0.699	0.068	-1.169	0.003	-2.542	3.075	0.488	0.438	-0.358
-0.523	0.160	-0.796	0.006	-2.232	8.843	0.947	1.231	0.090
-0.398	0.328	-0.485	0.012	-1.934	15.733	1.197	1.918	0.283
-0.222	0.557	-0.254	0.018	-1.739	18.827	1.275	4.000	0.602
-0.155	0.6678	-0.175	0.020	-1.697	30.278	1.481	4.091	0.612
-0.0970	0.941	-0.027	0.027	-1.565	35.625	1.552	4.440	0.647



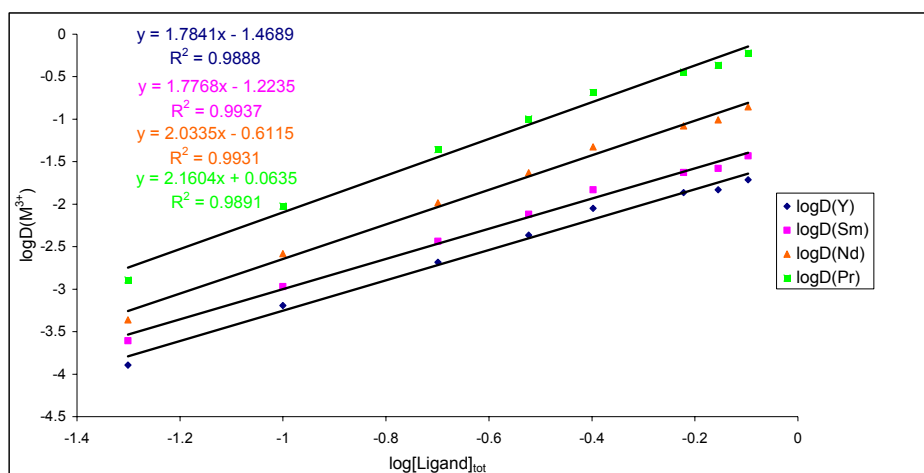
Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH]$ 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

Abb. 5.8: Grafische Darstellung der $[(ClPh)_2PSSH]$ -Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$, mit M = La, Eu, Am, Cm.

Tab 5.9: D und logD von Y, Pr, Nd und Sm in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration.

Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH]$ 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

$\log[L]$	D_Y	$\log D_Y$	D_{Pr}	$\log D_{Pr}$	D_{Nd}	$\log D_{Nd}$	D_{Sm}	$\log D_{Sm}$
-1.301	0.0001	-3.894	0.0013	-2.891	0.0004	-3.361	0.0002	-3.606
-1.000	0.0006	-3.192	0.0095	-2.023	0.0026	-2.583	0.0011	-2.969
-0.699	0.002	-2.682	0.0437	-1.359	0.0103	-1.986	0.0037	-2.435
-0.523	0.004	-2.365	0.1008	-0.997	0.0234	-1.631	0.0076	-2.118
-0.398	0.009	-2.049	0.2059	-0.686	0.0472	-1.326	0.0148	-1.831
-0.222	0.014	-1.865	0.3586	-0.445	0.0834	-1.079	0.0236	-1.627
-0.155	0.015	-1.832	0.4318	-0.365	0.0979	-1.009	0.0264	-1.579
-0.097	0.019	-1.714	0.6018	-0.221	0.1397	-0.855	0.0370	-1.432



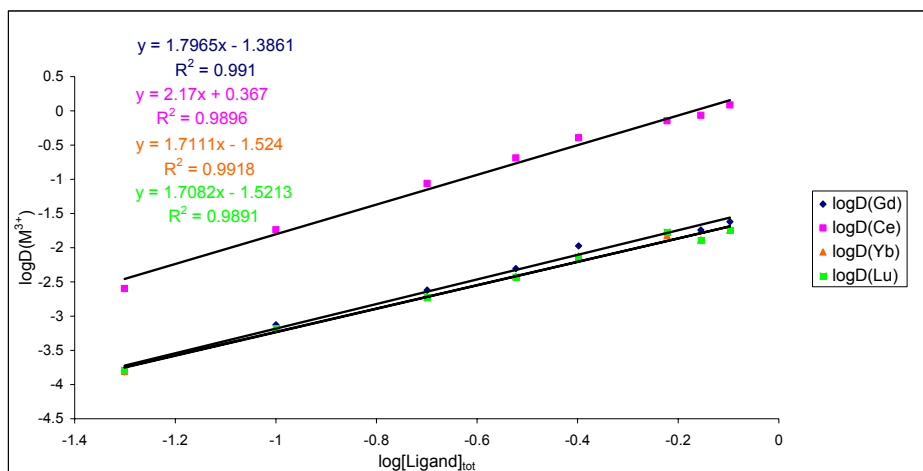
Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH]$ 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

Abb. 5.9: Grafische Darstellung der $[(ClPh)_2PSSH]$ -Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$, mit M = Y, Pr, Nd, Sm.

Tab 5.10: D und logD von Ce, Gd, Yb und Lu in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration.

Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH] \underline{1} + 0.25 \text{ mol/l TEHP}$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: $0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.9 \text{ M NaNO}_3$ ($I = 1 \text{ mol/l}$), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und $0.001 \text{ mol/l M}^{3+}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

$\log[L]$	D_{Ce}	$\log D_{Ce}$	D_{Gd}	$\log D_{Gd}$	D_{Yb}	$\log D_{Yb}$	D_{Lu}	$\log D_{Lu}$
-1.3010	0.0025	-2.596	0.0002	-3.812	0.0002	-3.806	0.0002	-3.790
-1.0000	0.0183	-1.738	0.0007	-3.126	0.0006	-3.188	0.0007	-3.183
-0.6990	0.0869	-1.061	0.0024	-2.620	0.0019	-2.728	0.0019	-2.730
-0.5230	0.2044	-0.689	0.0050	-2.305	0.0038	-2.421	0.0037	-2.429
-0.3980	0.4051	-0.393	0.0106	-1.975	0.0076	-2.119	0.0073	-2.135
-0.2220	0.7134	-0.147	0.0164	-1.784	0.0151	-1.822	0.0170	-1.770
-0.1550	0.8631	-0.064	0.0181	-1.743	0.0130	-1.885	0.0127	-1.896
-0.0969	1.2177	0.086	0.0240	-1.619	0.0181	-1.743	0.0181	-1.743



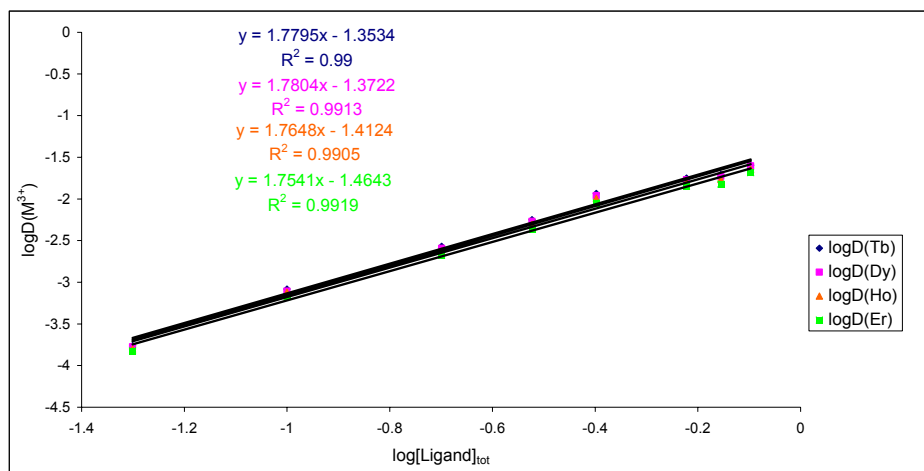
Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH] \underline{1} + 0.25 \text{ mol/l TEHP}$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: $0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.9 \text{ M NaNO}_3$ ($I = 1 \text{ mol/l}$), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und $0.001 \text{ mol/l M}^{3+}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Abb. 5.10: Grafische Darstellung der $[(ClPh)_2PSSH]$ -Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$, mit $M = \text{Ce, Gd, Yb, Lu}$.

Tab 5.11: D und logD von Tb, Dy, Ho und Er in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration.

Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH]$ 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

$\log[L]$	D_{Tb}	$\log D_{Tb}$	D_{Dy}	$\log D_{Dy}$	D_{Ho}	$\log D_{Ho}$	D_{Er}	$\log D_{Er}$
-1.3010	0.0002	-3.7620	0.0002	-3.7747	0.0002	-3.7999	0.0002	-3.8234
-1.0000	0.0008	-3.0816	0.0008	-3.1049	0.0008	-3.1198	0.0007	-3.1727
-0.6990	0.0027	-2.5681	0.0026	-2.5921	0.0024	-2.6241	0.0021	-2.6736
-0.5230	0.0056	-2.2490	0.0054	-2.2690	0.0050	-2.3052	0.0044	-2.3586
-0.3980	0.0116	-1.9345	0.0109	-1.9606	0.0102	-1.9925	0.0090	-2.0460
-0.2220	0.0179	-1.7479	0.0170	-1.7697	0.0158	-1.8023	0.0143	-1.8447
-0.1550	0.0196	-1.7087	0.0187	-1.7280	0.0171	-1.7669	0.0151	-1.8202
-0.0969	0.0254	-1.5960	0.0249	-1.6031	0.0227	-1.6444	0.0207	-1.6846



Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH]$ 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

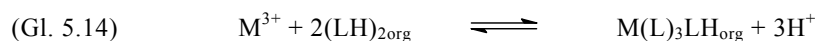
Abb. 5.11: Grafische Darstellung der $[(ClPh)_2PSSH]$ -Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$, mit M = Tb, Dy, Ho, Er.

Tab. 5.12: Übersicht der durch lineare Regression ermittelten Steigungen und dem dazugehörigen quadratischen Regressionskoeffizienten bei Variation der Ligandenkonzentration.

M^{3+}	Steigung	R^2
Y	1.7841	0.9888
La	2.2211	0.9855
Ce	2.1723	0.9735
Pr	2.1604	0.9891
Nd	2.0335	0.9931
Sm	1.7768	0.9937
Eu	1.7605	0.9916
Gd	1.7965	0.9910
Tb	1.7795	0.9900
Dy	1.7804	0.9913
Ho	1.7648	0.9905
Er	1.7541	0.9919
Yb	1.7111	0.9918
Lu	1.7082	0.9891
Am	2.1723	0.9735
Cm	2.1173	0.9753

Zunächst erkennt man, dass die Steigungen der Geraden alle näherungsweise bei zwei liegen. Die Werte liegen im Bereich zwischen 1.7 und 2.2, dabei ist es auffällig, dass La und die Anfangselemente der Lanthanoidenreihe Ce und Pr sowie die beiden Actinoiden Am und Cm im oberen Bereich (bei 2.2) dieser Spannweite liegen.

Eine Steigung von zwei legt somit die Vermutung nahe, dass gemäß Gleichung (5.14) zwei Liganden in dimerer Form reagieren und dabei drei Protonen freigesetzt werden:



Dieser Befund scheint konform mit den Beobachtungen von Zhu ^[22] zu sein, der die Cyanex 301-Dithiophosphinsäure untersucht hat und zum gleichen Resultat gekommen ist. Doch die Interpretation der Ergebnisse aus der *Slope Analysis* ist nicht ganz unproblematisch. Bisher sind wir davon ausgegangen, dass der Ligand in monomerer oder dimerer Form vorliegt. Was ist aber, wenn der Ligand sowohl als Monomer wie auch als Dimer vorliegt? Dann würde man einen gemittelten Wert aus der *Slope Analyse* erhalten, der möglicherweise zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse führen kann. Es ist denkbar, dass auch Oligomere höherer Ordnung vorliegen können. Bevor wir uns mit dieser Problematik in Abschnitt 5.3.4 auseinandersetzen, wollen wir uns vorher noch die erreichbaren Abtrennfaktoren in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration anschauen.

Tab. 5.13: Erzielbare Abtrennfaktoren bei variablen Ligandenkonzentrationen mit L = Ligand.

Organische Phase: variable [(ClPh)₂PSSH] 1 + 0.25 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO₃ + 0.9 M NaNO₃ (I= 1 mol/l), ²⁴¹Am-, ²⁴⁴Cm-, ¹⁵²Eu-Tracer
 und 0.001 mol/l M³⁺(NO₃)₃ *xH₂O mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

M^{3+}	$SF_{Am/M}$						
	0.05M L	0.1M L	0.2M L	0.3M L	0.4M L	0.7M L	0.8M L
Y	555.8	1030.7	1503.5	1612.3	1698.8	2136.4	1668.6
La	43.4	47.4	46.1	43.6	46.3	47.2	34.3
Ce	28.0	36.2	35.9	34.1	37.4	36.5	26.5
Pr	55.2	69.8	71.5	69.1	73.6	72.9	53.6
Nd	162.9	253.6	302.1	297.4	321.2	321.6	231.0
Sm	286.5	617.1	850.5	912.9	1027.4	1193.1	873.3
Eu	374.3	748.7	1088.9	1187.1	1302.7	1568.6	1185.2
Gd	460.4	884.1	1302.9	1405.5	1432.1	1743.1	1342.8
Tb	410.3	798.7	1155.5	1235.5	1303.9	1610.3	1272.9
Dy	422.4	842.6	1221.2	1293.8	1384.9	1683.5	1294.1
Ho	447.7	872.0	1314.6	1406.4	1490.4	1841.3	1423.1
Er	472.5	984.9	1473.4	1590.3	1685.8	2081.7	1561.1
Yb	454.0	1020.7	1669.4	1836.5	1998.5	2413.7	1784.9
Lu	438.0	1009.1	1679.2	1871.6	2066.8	2477.5	1787.3
Cm	6.0	6.0	7.1	5.7	7.9	7.7	7.3

Die folgende Abbildung 5.12 ermöglicht es, die über 100 Abtrennfaktoren visuell leichter zu erfassen und Trends besser zu erkennen:

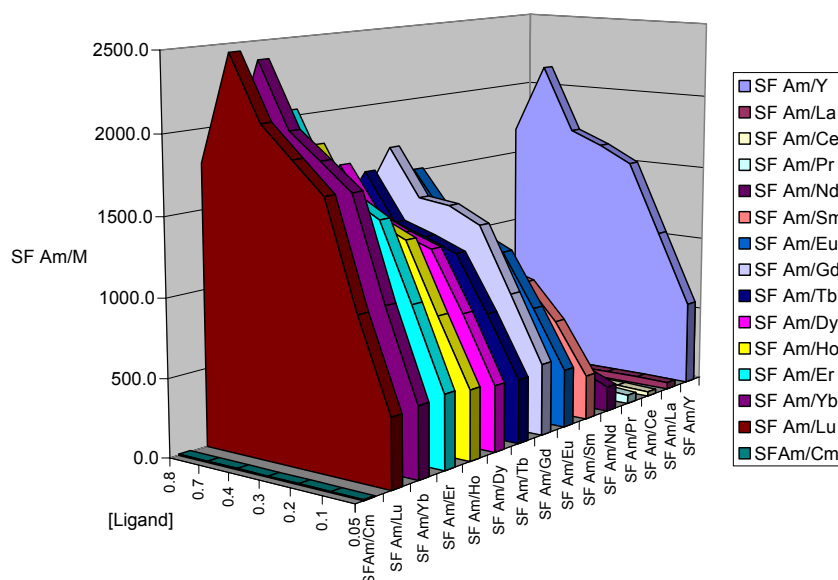


Abb. 5.12: 3D-Darstellung der Abtrennfaktoren $SF_{Am/M}$ bei Variation der [L].

Organische Phase: variable $[(CIPh)_2PSSH] \underline{1}$ + 0.25 mol/l *TEHP* in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,$
 $Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T = 25^\circ C$.

Aus der dreidimensionalen Darstellung erkennt man deutlich, dass der Abtrennfaktor mit steigender Konzentration des Liganden zunimmt. Über 0.7 mol/l Ligand wird der Abtrennfaktor allerdings wieder etwas kleiner. Dies liegt vor allem daran, dass ab diesem Konzentrationsbereich die Löslichkeit von $(CIPh)_2PSSH \underline{1}$ in tert-Butylbenzol zunehmend schlechter wird. Man erkennt auch, dass bei einer Synergistenkonzentration von 0.25M und einer Ligandenkonzentration zwischen 0.4M und 0.7M sehr hohe Abtrennfaktoren von bis zu 2500 realisierbar sind. Erfreulich ist dabei, dass diese Resultate in einem pH-Bereich unter 1 erreicht werden können.

Was man leider am Schaubild, aufgrund der Größenverhältnisse schwer wahrnehmen kann, ist, dass nicht nur die Actinoiden von den Lanthanoiden getrennt werden können, sondern auch die beiden Actinoiden Am und Cm lassen sich voneinander separieren.

Aus der Tabelle 5.13 kann man entnehmen, dass für Cm Abtrennfaktoren von ca. 8 erzielbar sind. Solche „hohen“ Abtrennfaktoren für Cm sind bis dato weltweit von keinem anderen selektiven Extraktionssystem erzielt worden ^[99].

Im nächsten Abschnitt wird die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Synergistenkonzentration betrachtet. Diese Ergebnisse sind von besonderem Interesse, da bisher noch nicht klar ist, welche Funktion der Synergist auf die selektive Extraktion der dreiwertigen Actinoiden mit den Dithiophosphinsäuren als Liganden ausübt. Hat er eher unterstützenden Charakter, indem er beispielsweise die Desolvatisierung des Metallions begünstigt, so dass der Ligand leichter am Metallzentrum koordinieren kann oder ist er vielleicht ebenfalls am Metallion komplexiert. Wenn ja, wie viele Synergisten sind im Metallkomplex enthalten? Aus Kapitel IV ging hervor, dass sterisch anspruchsvolle Phosphate wie das *TEHP* besonders hohe Abtrennfaktoren ermöglichen. Das legt die Vermutung nahe, dass der Synergist direkt am Komplex beteiligt sein könnte und aufgrund seiner Geometrieeigenschaften die Spannungsenergien bestimmter Metallkomplexe negativ beeinflusst.

5.3.3 Messung der $[TEHP]$ -Abhängigkeit des Extraktionssystems $(CIPh)_2PSSH/TEHP$

Die Synergistenkonzentration wurde im Bereich von 0.05 M bis 1 M variiert. Alle anderen Parameter, die für die Extraktion von Relevanz sind, wurden dabei konstant gehalten (Tab. 5.14). Die Konzentration der Bis-(4chlorophenyl)dithiophosphinsäure betrug 0.5M und die Salpetersäure hatte eine Konzentration von 0.1M. Durch Zugabe von 0.9M $NaNO_3$ wurde die Ionenstärke auf 1mol/l eingestellt.

Alle Extraktionsversuche wurden bei 25° C Raumtemperatur durchgeführt. Auch hier wurde für $(CIPh)_2PSSH$ 1 und *TEHP* das Lösungsmittel tert-Butylbenzol verwendet. Die untersuchten Metallionen wurden in einer Konzentration von 1 mmol/l in der wässrigen Phase vorgelegt. Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten erfolgte bei den Radionukliden mittels eines γ -Detektors. Die übrigen Metallionenkonzentrationen wurden mit einem ICP-MS bestimmt.

Bei den entsprechenden Diagrammen (5.13 – 5.16) finden sich nochmals explizit alle relevanten Extraktionsbedingungen. Wie in den bisherigen Abschnitten, erfolgt die Darstellung der Ergebnisse in jeweils vier Vierergruppen, um eine gewisse Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick der untersuchten Konzentrationsbereiche:

Tab. 5.14: Variation der Synergistenkonzentration.

Organische Phase: variable $[TEHP]$ + 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,$
 $Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T = 25^\circ C$.

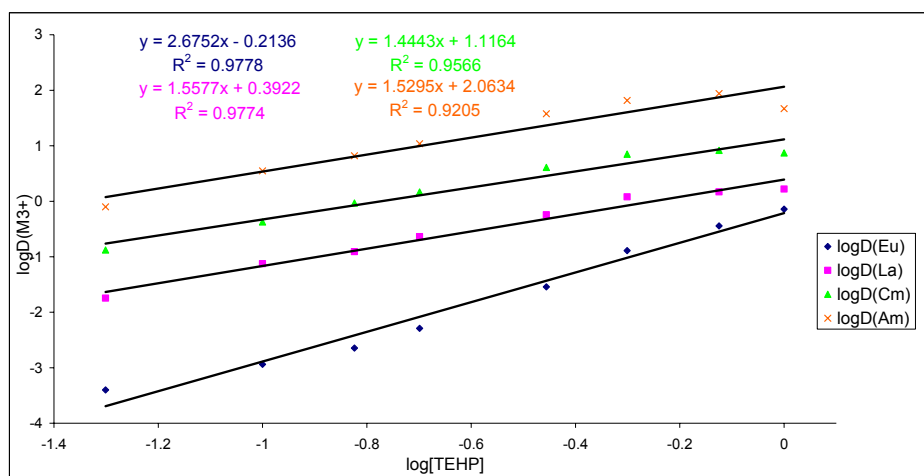
$[TEHP]$ $[mol/l]$	$\log[TEHP]$
0.05	-1.301
0.1	-1
0.15	-0.824
0.2	-0.699
0.35	-0.456
0.5	-0.301
0.75	-0.125
1	0

Die Ligandenkonzentration wurde bei 0.5 mol/l und die HNO_3 -Konzentration bei 0.1 mol/l konstant gehalten. Die Ionenstärke der NO_3^- Ionen beträgt bei allen Versuchen eins. Gemessen wurde bei $25^\circ C$ Raumtemperatur und mit tert-Butylbenzol als Lösungsmittel für die organische Phase.

Tab 5.15: D und logD von La, Eu, Am und Cm in Abhängigkeit von der Synergistenkonzentration.

Organische Phase: variable $[TEHP]$ + 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$, $T = 25^\circ C$.

$\log[TEHP]$	D_{La}	$\log D_{La}$	D_{Eu}	$\log D_{Eu}$	D_{Am}	$\log D_{Am}$	D_{Cm}	$\log D_{Cm}$
-1.301	0.0179	-1.747	0.0004	-3.400	0.7928	-0.101	0.1330	-0.878
-1.000	0.0751	-1.124	0.0011	-2.939	3.5314	0.548	0.4230	-0.373
-0.824	0.1240	-0.907	0.0023	-2.646	6.5931	0.819	0.9300	-0.032
-0.699	0.2296	-0.639	0.0051	-2.291	10.9091	1.038	1.4710	0.168
-0.456	0.5707	-0.244	0.0286	-1.543	37.7104	1.577	4.0960	0.612
-0.301	1.2015	0.079	0.1292	-0.889	65.7895	1.818	7.0677	0.849
-0.125	1.4727	0.168	0.3591	-0.445	87.5969	1.943	8.2590	0.917
0.000	1.6569	0.219	0.7180	-0.144	46.6403	1.669	7.4370	0.8714



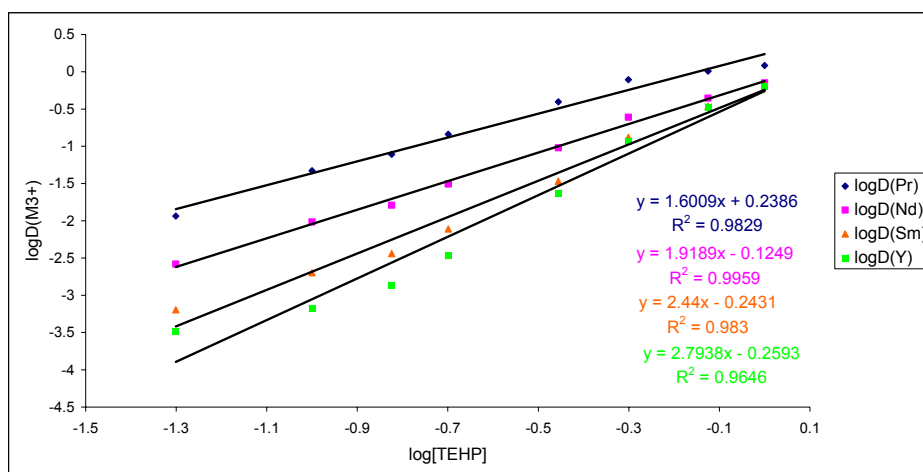
Organische Phase: variable $[TEHP]$ + 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$, $T = 25^\circ C$.

Abb. 5.13: Grafische Darstellung der $[TEHP]$ -Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$, mit $M = La, Eu, Am, Cm$.

Tab 5.16: D und logD von Y, Pr, Nd und Sm in Abhängigkeit von der Synergistenkonzentration.

Organische Phase: variable $[TEHP]$ + 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

$\log[TEHP]$	D_Y	$\log D_Y$	D_{Pr}	$\log D_{Pr}$	D_{Nd}	$\log D_{Nd}$	D_{Sm}	$\log D_{Sm}$
-1.301	0.0179	-1.747	0.000	-3.400	0.7928	-0.101	0.1325	-0.878
-1.00	0.0751	-1.124	0.001	-2.939	3.5314	0.548	0.4230	-0.374
-0.824	0.1240	-0.907	0.002	-2.646	6.5931	0.819	0.9300	-0.032
-0.699	0.2296	-0.639	0.005	-2.291	10.9091	1.038	1.4706	0.168
-0.456	0.5707	-0.244	0.029	-1.543	37.7104	1.577	4.0962	0.612
-0.301	1.2015	0.079	0.129	-0.889	65.7895	1.818	7.0676	0.849
-0.125	1.4727	0.168	0.359	-0.445	87.5969	1.943	8.2586	0.917
0.000	1.6569	0.219	0.718	-0.144	46.6403	1.669	7.4367	0.871



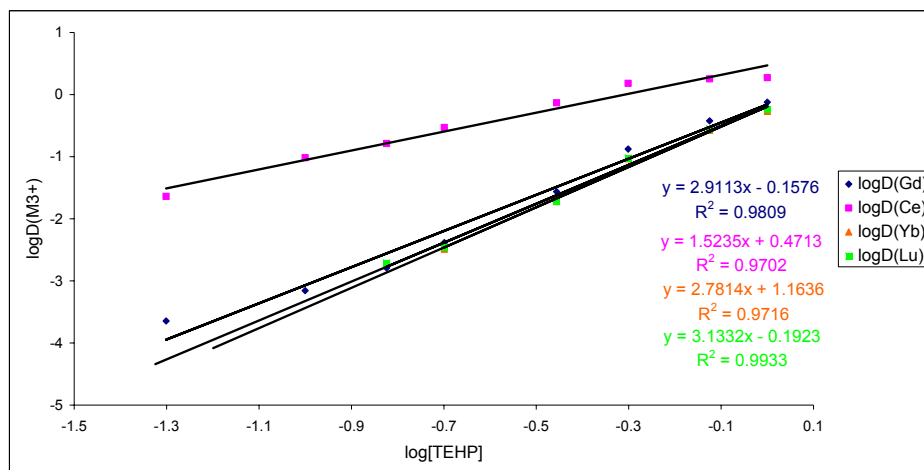
Organische Phase: variable $[TEHP]$ + 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ (I= 1 mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

Abb. 5.14: Grafische Darstellung der $[TEHP]$ -Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$, mit M = Y, Pr, Nd, Sm.

Tab 5.17: D und logD von Ce, Gd, Yb und Lu in Abhängigkeit von der Synergistenkonzentration.

Organische Phase: variable $[TEHP]$ + 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,$
 $Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$, $T = 25^\circ C$.

$\log[TEHP]$	D_{Ce}	$\log D_{Ce}$	D_{Gd}	$\log D_{Gd}$	D_{Yb}	$\log D_{Yb}$	D_{Lu}	$\log D_{Lu}$
-1.301	0.0230	-1.639	0.0002	-3.645	-	-	-	-
-1.00	0.0964	-1.016	0.0007	-3.156	-	-	-	-
-0.824	0.1628	-0.788	0.0016	-2.792	-	-	0.0019	-2.710
-0.699	0.2947	-0.531	0.0041	-2.384	0.0032	-2.489	0.0035	-2.454
-0.456	0.7389	-0.131	0.0273	-1.563	0.0190	-1.721	0.0194	-1.712
-0.301	1.5230	0.183	0.1327	-0.877	0.0924	-1.034	0.0954	-1.021
-0.125	1.7865	0.252	0.3768	-0.424	0.2679	-0.572	0.2809	-0.551
0.000	1.8652	0.271	0.7576	-0.121	0.5375	-0.269	0.5736	-0.241



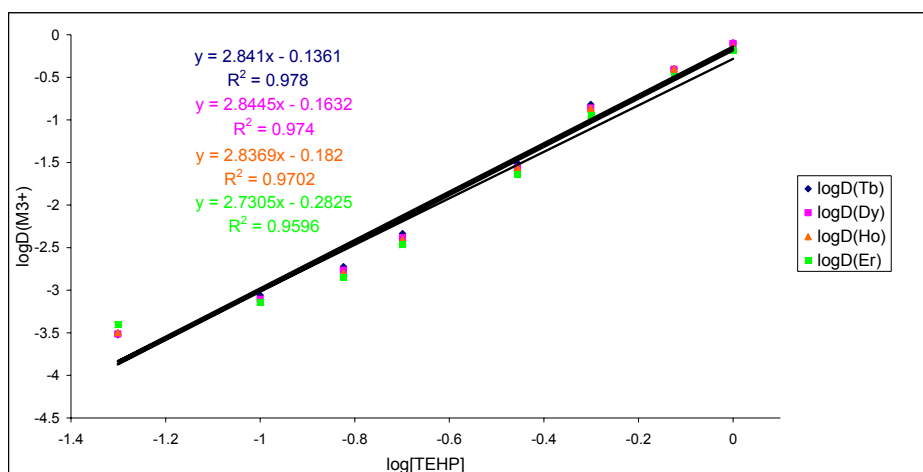
Organische Phase: variable $[TEHP]$ + 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,$
 $Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$, $T = 25^\circ C$.

Abb. 5.15: Grafische Darstellung der $[TEHP]$ -Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$, mit $M = Ce, Gd, Yb, Lu$.

Tab 5.18: D und logD von Tb, Dy, Ho und Er in Abhängigkeit von der Synergistenkonzentration.

Organische Phase: variable $[TEHP]$ + 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$, $T = 25^\circ C$.

$\log[TEHP]$	D_{Tb}	$\log D_{Tb}$	D_{Dy}	$\log D_{Dy}$	D_{Ho}	$\log D_{Ho}$	D_{Er}	$\log D_{Er}$
-1.301	0.0003	-3.522	0.0003	-3.514	0.0003	-3.497	0.0004	-3.403
-1.000	0.0009	-3.059	0.0008	-3.108	0.0007	-3.142	0.0007	-3.138
-0.824	0.0019	-2.723	0.0017	-2.765	0.0016	-2.799	0.0014	-2.847
-0.699	0.0046	-2.334	0.0041	-2.382	0.0040	-2.403	0.0034	-2.465
-0.456	0.0310	-1.509	0.0278	-1.556	0.0275	-1.561	0.0229	-1.639
-0.301	0.1524	-0.817	0.1380	-0.860	0.1372	-0.863	0.1130	-0.947
-0.125	0.3984	-0.399	0.3931	-0.406	0.3967	-0.402	0.3255	-0.488
0.000	0.8031	-0.095	0.7924	-0.101	0.7229	-0.141	0.6559	-0.183



Organische Phase: variable $[TEHP]$ + 0.5 mol/l $(ClPh)_2PSSH$ 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$, $T = 25^\circ C$.

Abb. 5.16: Grafische Darstellung der $[TEHP]$ -Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$, mit $M = Tb, Dy, Ho, Er$.

Tab. 5.19: Übersicht, der durch lineare Regression ermittelten Steigungen und dem dazugehörigen quadratischen Regressionskoeffizienten, bei Variation der Synergistenkonzentration.

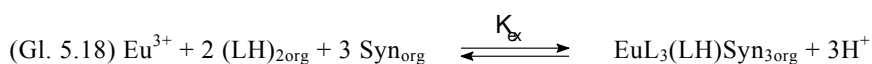
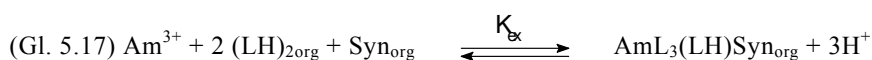
M^{3+}	Steigung	R^2
Y	2.7938	0.9646
La	1.5577	0.9774
Ce	1.5235	0.9702
Pr	1.6009	0.9829
Nd	1.9189	0.9954
Sm	2.4400	0.9830
Eu	2.6752	0.9778
Gd	2.9113	0.9809
Tb	2.8410	0.9780
Dy	2.8445	0.9740
Ho	2.8369	0.9702
Er	2.7305	0.9596
Yb	2.7814	0.9716
Lu	3.1332	0.9933
Am	1.5295	0.9205
Cm	1.4443	0.9566

Es ist zunächst einmal ersichtlich, dass der Synergist an der Komplexbildung aktiv beteiligt ist. Ansonsten hätte man Verteilungskoeffizienten gefunden, die von der Konzentration des Synergisten unabhängig gewesen wären. Hatten wir schon bei der Variation der Ligandenkonzentration geringe Unterschiede bezüglich der Steigung und somit der Anzahl an gebundenen Liganden feststellen können, die jedoch nicht signifikant war und für alle untersuchten Metallionen im Mittel bei 2 lag, so finden wir bei der $[TEHP]$ -abhängigen Messung jedoch gravierende Unterschiede.

Es zeigt sich, dass die Actinoiden und die Elemente, die am Anfang der Lanthanoidenreihe stehen, besonders kleine Steigungen zwischen 1.4 und 1.6 zeigen. Die anderen Metallionen zeigen Werte, die zwischen 2 und 3.1 liegen. Somit müssen wir davon ausgehen, dass die Metallionen La, Ce, Pr, Am und Cm mit dem Synergisten andere Komplexe bilden als die übrigen Metallionen.

Bisher sind wir von einer Reaktionsgleichung für alle untersuchten Metallionen ausgegangen. Offensichtlich muss man aber zwei verschiedene Gleichgewichte aufstellen. Die Werte für La, Ce, Pr, Am und Cm liegen grenzwertig zwischen 1 und 2 und erschweren somit die Formulierung einer Reaktionsgleichung. Aktuelle EXAFS-Untersuchungen von Denecke^[100], die am *Argonne National Lab. Illinois, USA* durchgeführt wurden und bei denen Eu und Cm Komplexe, die $(CIPh)_2PSSH$ 1 und *TOPO* bzw. *TEHP* enthalten, untersucht worden sind, tendieren dazu, dass die Anzahl an gebundenen Synergisten eher bei 1 als bei 2 liegt.

Die Lanthanoiden Nd und Sm, die eine Steigung von etwa 2 aufweisen, scheinen eine Art Übergang zu den anderen Lanthanoiden darzustellen, deren Steigungsanalyse Werte von etwa 3 ergibt. Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse können wir für Am als Vertreter der Actinoiden und Eu als Vertreter der Lanthanoiden folgende Gleichgewichtsreaktionen postulieren:



mit $LH = (CIPh)_2PSSH$ 1 und $Syn = TEHP$

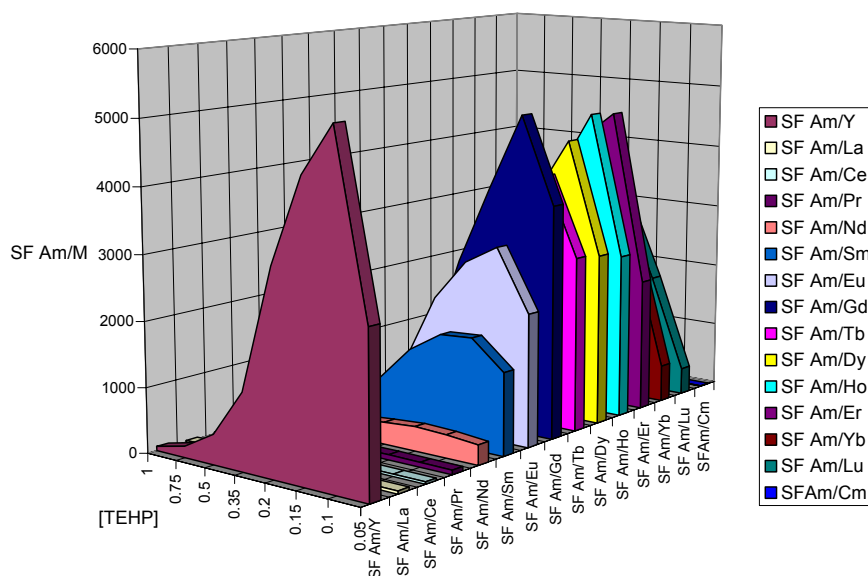
Dieses Ergebnis erstaunt ein wenig, denn auf den ersten Blick ist es verwunderlich, dass Am^{3+} , obwohl es weniger Synergisten als Eu^{3+} komplexiert hat, bevorzugt in die organische Phase extrahiert wird. Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Metallionen, die die beiden Extraktanden $(CIPh)_2PSSH_{org}$ 1 und $TEHP_{org}$ in größerem Maße komplexieren können, auch besser in die organische Phase extrahiert werden sollten. In Kapitel VI soll durch *Molecular Modeling* ein Erklärungsversuch für diesen zunächst überraschenden Sachverhalt gegeben werden.

Schauen wir uns nun in tabellarischer und graphischer Form die erzielbaren Abtrennfaktoren in Abhängigkeit von der Synergistenkonzentration an:

Tab. 5.20: Erzielbare Abtrennfaktoren bei variabler cTEHP ($S = TEHP$).

Organische Phase: variable [TEHP] + 0.5 mol/l (CIPh)₂PSSH 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO₃ + 0.9 M NaNO₃ (I= 1 mol/l), ²⁴¹Am-, ²⁴⁴Cm-, ¹⁵²Eu-Tracer
 und 0.001 mol/l M³⁺(NO₃)₃ *xH₂O mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

M^{3+}	$SF_{Am/M}$							
	1.0M S	0.75M S	0.5M S	0.35M S	0.2M S	0.15M S	0.1M S	0.05M S
Y	65.4	176.1	461.2	1188.4	3098.8	4436.7	5198.8	2484.0
La	25.3	40.4	45.2	48.9	45.8	49.0	45.6	45.4
Ce	22.4	33.3	35.6	37.8	35.7	37.3	35.5	35.4
Pr	34.4	58.2	69.4	70.8	72.5	77.6	72.9	70.2
Nd	59.0	134.3	220.3	293.6	338.6	376.0	355.1	310.2
Sm	62.9	172.8	411.1	820.6	1355.4	1671.2	1704.0	1270.5
Eu	58.3	165.7	420.4	975.6	2058.3	2687.6	2982.4	2042.3
Gd	55.3	157.9	409.3	1021.3	2547.5	3759.4	4906.7	3585.4
Tb	52.1	149.4	356.3	902.2	2272.3	3205.8	3921.5	2703.3
Dy	52.8	151.4	393.6	1005.1	2536.2	3533.2	4390.9	2651.7
Ho	57.9	150.0	395.6	1016.7	2661.3	3816.9	4748.0	2551.9
Er	63.8	182.8	480.4	1217.8	3073.0	4263.1	4703.1	2056.2
Yb	77.9	222.1	587.4	1469.5	3248.5	3677.5	2499.7	571.0
Lu	73.0	211.8	569.3	1437.3	2992.8	3113.1	1855.4	411.2
Cm	5.6	7.2	7.7	6.8	7.2	6.5	8.1	6.1

**Abb. 5.17: 3D-Darstellung der Abtrennfaktoren $SF_{Am/M}$ bei variabler cTEHP.**

Organische Phase: variable [TEHP] + 0.5 mol/l (CIPh)₂PSSH 1 in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO₃ + 0.9 M NaNO₃ (I= 1 mol/l), ²⁴¹Am-, ²⁴⁴Cm-, ¹⁵²Eu-Tracer
 und 0.001 mol/l M³⁺(NO₃)₃ *xH₂O mit M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm,
 Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T= 25°C.

Alle Abtrennfaktoren beziehen sich auf Americium, das besonders gut von $(ClPh)_2PSSH$ **1** extrahiert wird. Bei geeigneter Wahl der Synergistenkonzentration können Abtrennfaktoren von über 5000 (z.B. SF Am/Y) beobachtet werden. Dabei scheint der Konzentrationsbereich zwischen 0.1 mol/l und 0.2 mol/l *TEHP* besonders vorteilhaft zu sein. Alle Metallionen, die eine hohe Anzahl an Synergisten komplexieren (Steigungen aus der *Slope Analysis* > 2), zeigen besonders kleine Verteilungskoeffizienten im Vergleich zu Am und ergeben somit besonders hohe Abtrennfaktoren. Die Anzahl an gebundenen Synergisten ist somit der entscheidende Unterschied für die hohe Selektivität des $(ClPh)_2PSSH$ -*TEHP*-Systems.

Wie bereits bei der Interpretation der Daten aus der *Slope Analysis* erkennbar, ist es nicht ganz unproblematisch, eine Reaktionsgleichung aufzustellen, wenn man sich nicht sicher ist, in welcher Form die Ausgangsverbindungen vorliegen. Es ist von entscheidender Bedeutung zu klären, ob $(ClPh)_2PSSH$ **1** in dem untersuchten Konzentrationsbereich als Monomer, Dimer bzw. Oligomer oder vielleicht aus einer Mischung verschiedener Aggregate, die sich konzentrations- und lösemittelabhängig bilden, vorliegt. Im nächsten Abschnitt wird daher das Aggregationsverhalten von $(ClPh)_2PSSH$ **1** mittels Kernresonanzspektren genauer untersucht.

5.3.4 Untersuchung des Aggregationsverhalten von $(ClPh)_2PSSH$ **1 mit Kernresonanzspektroskopie**

Zunächst muss man sich über die Wahl des Lösungsmittels Gedanken machen. Optimal wäre sicherlich deuteriertes tert-Butylbenzol zu verwenden. Dieses war aber leider nicht zugänglich. Die Experimente aus Kapitel IV, bei denen der Einfluss des Lösungsmittels untersucht wurde, zeigen, dass d8-Toluol ein geeignetes Lösungsmittel ist, um vergleichbare Resultate zu erzielen. Die Oligomerisation von $ClPh_2PSSH$ **1** wurde daher in d8-Toluol mittels Kernresonanzexperimenten untersucht. Dabei macht man es sich zu Nutze, dass im 1H -NMR-Spektrum der Wasserstoff der SH-Gruppe ein charakteristisches Signal liefert ^[101], dessen Lage bzw. Struktur sich bei Aggregatbildungen ändern sollte.

Die erste Schwierigkeit ergibt sich daraus, dass im 1H -NMR für die SH-Gruppe lediglich ein Signal zu sehen ist. Man könnte somit darauf schließen, dass nur ein Oligomer vorliegt. Allerdings muss man auch berücksichtigen, dass die NMR-Zeitskala im μs Bereich liegt. Sollte im Falle einer Oligomerenbildung der Protonenaustausch an der SH-Gruppe unterhalb dieser Grenze liegen, reicht die gerätebedingte Auflösung nicht mehr aus und wir können nur ein Signal sehen. Variiert man nun die Ligandenkonzentration, so stellt man fest, dass bei steigender Konzentration der SH-Peak Tieffeld verschoben wird. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass sich Aggregate bilden. Die nächste Schwierigkeit besteht nun darin, die Aggregationszahl und die Konzentrationsverteilung der entsprechenden Aggregate zu ermitteln.

In Anlehnung an Arbeiten von *Musikas*^[102] und *Jensen*^[98] kann man über das Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante K_n für die Oligomerenbildung, folgendermaßen formulieren:

$$(Gl. 5.19) \quad K_n = \frac{[\{(ClPh)_2PSSH\}_n]}{[(ClPh)_2PSSH]^n}$$

Die Gesamtkonzentration an $(ClPh)_2PSSH$ 1 setzt sich aus den jeweiligen Einzelkonzentrationen des Monomers und Oligomers zusammen.

$$(Gl. 5.20) \quad [(ClPh)_2PSSH]_{total} = [(ClPh)_2PSSH] + n[\{(ClPh)_2PSSH\}_n]$$

Definiert man die entsprechenden Molenbrüche für das Monomer bzw. Oligomers, so erhält man:

$$(Gl. 5.21) \quad x_{mono} = \frac{[(ClPh)_2PSSH]}{[(ClPh)_2PSSH]_{total}} \quad \text{und} \quad xn = \frac{n[\{(ClPh)_2PSSH\}_n]}{[(ClPh)_2PSSH]_{total}}$$

Zwischen den Molenbrüchen und der chemischen Verschiebung gilt folgender Zusammenhang:

$$(Gl. 5.22) \quad \delta_{beob} = x_{mono} \delta_{mono} + n x_n \delta_n$$

mit

δ_{mono} = chemische Verschiebung des Monomers in ppm;

δ_n = chem. Verschiebung des Oligomers in ppm;

δ_{beob} = gemessene chemische Verschiebung in ppm.

Durch Kombination von (Gl. 5.21) und (Gl. 5.22) erhält man:

$$(Gl. 5.23) \quad \delta_{beob} = \frac{[(ClPh)_2PSSH]}{[(ClPh)_2PSSH]_{total}} \delta_{mono} + \frac{n[(ClPh)_2PSSH]_n}{[(ClPh)_2PSSH]_{total}} \delta_n$$

Logarithmiert man diesen Ausdruck und setzt gemäß Gleichung (5.19) für

$$[\{(ClPh)_2PSSH\}_n] = K_n [(ClPh)_2PSSH]^n \text{ ein,}$$

so erhält man folgenden Zusammenhang:

$$(Gl. 5.24) \quad \log[(ClPh)_2PSSH]_{total} (\delta_{beob} - \delta_{mono}) = n \log[(ClPh)_2PSSH]_{total} (\delta_n - \delta_{beob}) + \log n K_n - (n-1) \log(\delta_n - \delta_{mono})$$

Hierbei ist δ_{mono} die chemische Verschiebung der monomeren Form der $(ClPh)_2PSSH$ und δ_n gibt die chemische Verschiebung des Oligomers an. Die chemische Verschiebung des Monomers kann über eine Extrapolation von δ_{beob} mit der Annahme der unendlichen Verdünnung ermittelt werden:

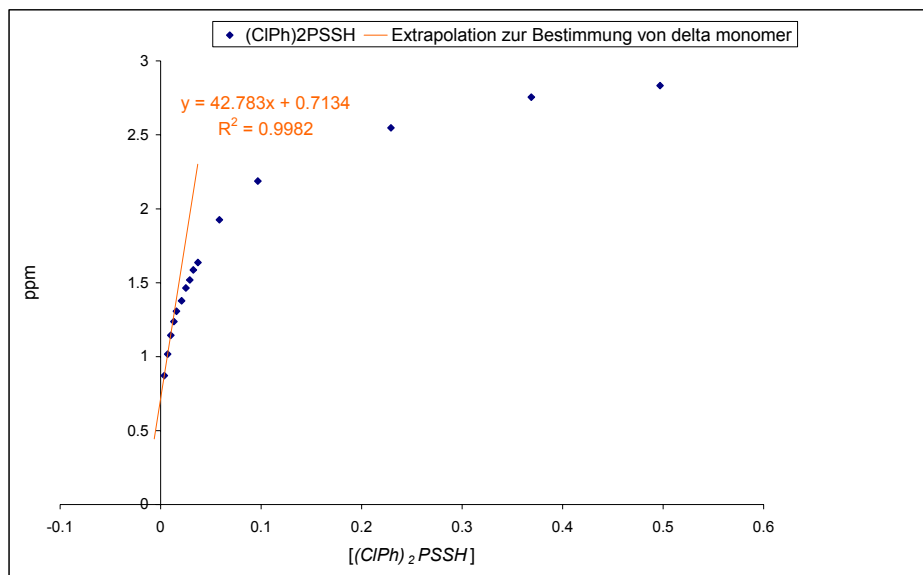


Abb. 5.18: Ermittlung von δ_{mono} über eine Extrapolation von δ_{beob} unter der Annahme das $(CIPh)_2PSSH$ 1 bei unendlicher Verdünnung als Monomer vorliegt.

Bei unendlicher Verdünnung strebt $[(CIPh)_2PSSH]$ gegen Null und man erhält für die chemische Verschiebung der SH-Gruppe des Monomers ein δ_{mono} von ca. 0.71 ppm (Schnittpunkt mit der y-Achse; Abb. 5.18).

Aus Gleichung (5.24) geht hervor, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen $\log[(CIPh)_2PSSH]_{\text{total}}(\delta_{\text{beob}} - \delta_{\text{mono}})$ und $n \log[(CIPh)_2PSSH]_{\text{total}}$ gibt. Über eine Steigungsanalyse kann n ermittelt werden und somit eine Aussage gemacht werden, ob neben der monomeren Spezies auch Dimere, Trimere oder Aggregate höhere Ordnungen vorliegen:

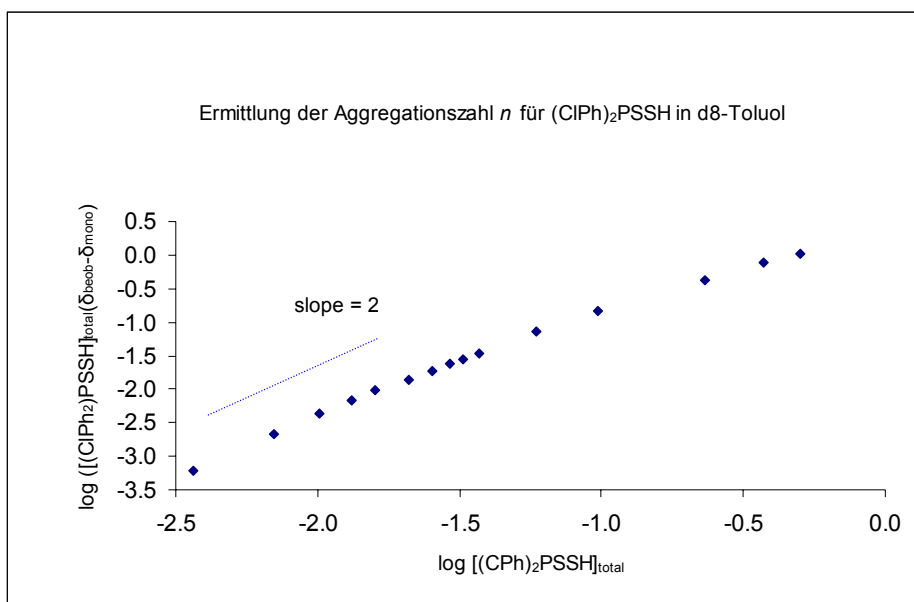


Abb. 5.19: Auftragung von $\log[(CIPh)_2PSSH]_{total}(\delta_{obs}-\delta_{mono})$ gegen $\log[(CIPh)_2PSSH]_{total}$ und einer Steigungsanalyse zur Ermittlung der Aggregationszahl n .

Zur Ermittlung der Aggregationszahl n wurde eine limitierte Steigungsanalyse durchgeführt. Dabei ergibt sich für n ein Wert von 2. Somit existiert in dem untersuchten Konzentrationsbereich, mit Toluol als Lösungsmittel, neben der monomeren Spezies, eine dimere Form von $(CIPh)_2PSSH$ 1. Mit der Kenntnis von n und δ_{mono} kann K_2 und δ_2 aus Gleichung (5.24) berechnet werden. Allerdings ist die Lösung der Gleichung nicht ganz einfach, da $[(CIPh)_2PSSH]_{total}$, δ_{beob} und δ_{mono} auf beiden Seiten der Gleichung auftreten und die Gleichung nicht so umformuliert werden kann, dass diese Größen auf einer Seite der Gleichung stehen.

Zur Lösung des Problems wurde eine nicht lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mittels des „Solvers“ in Excel ^[103] durchgeführt, die von Caceci ^[104] ausführlich beschrieben wird. Dabei werden die beiden unbekannten Größen K_2 und δ_2 so gefittet, bis die theoretisch berechnete Kurve mit der experimentellen Kurve möglichst übereinstimmt.

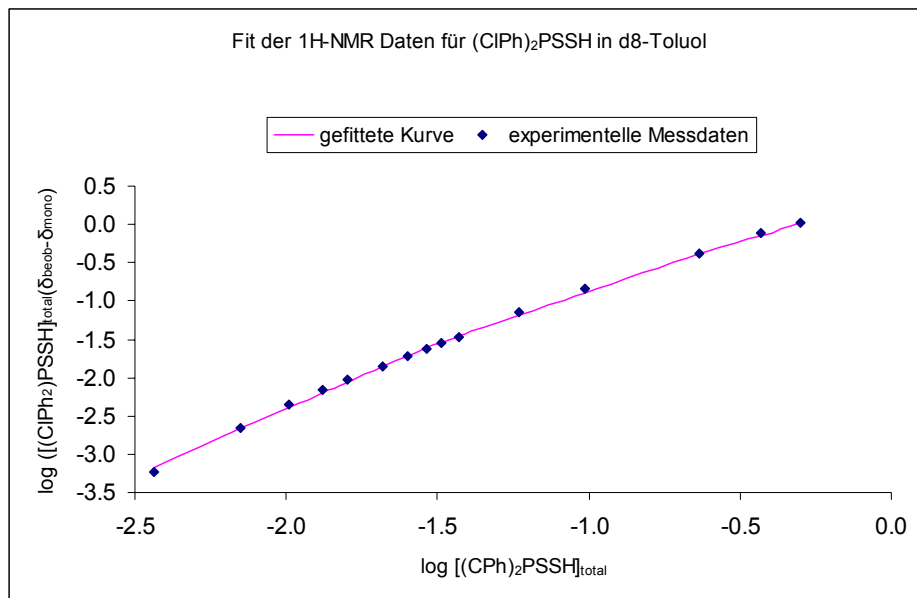


Abb. 5.20: Gefittete Kurve mit den Parametern $\delta_2 = 3.644$ ppm und $K_2 = 9.37 \text{ mol}^{-1}\text{l}$.

Tab. 5.21: ¹H-NMR-Daten und untersuchter Konzentrationsbereich des Liganden (CIPh)₂PSSH **1**, gemessen in d8-Toluol.

δ_{beob} [ppm]	$\delta_{beob} - \delta_{mono}$ [ppm]	$[Ligand]_{total}$ [mol/l]	$\log[Ligand]_{total}$	$\log[Ligand]_{total} * (\delta_{beob} - \delta_{mono})$
0.8721	0.1621	0.004	-2.43	-3.226
1.0172	0.3072	0.007	-2.15	-2.664
1.1444	0.4344	0.010	-1.99	-2.353
1.237	0.527	0.013	-1.88	-2.159
1.3066	0.5966	0.016	-1.79	-2.023
1.3775	0.6675	0.021	-1.68	-1.857
1.4645	0.7545	0.025	-1.59	-1.721
1.5188	0.8088	0.029	-1.53	-1.6283
1.5871	0.8771	0.033	-1.48	-1.544
1.637	0.927	0.037	-1.42	-1.463
1.9253	1.2153	0.059	-1.23	-1.145
2.1875	1.4775	0.097	-1.01	-0.842
2.547	1.837	0.231	-0.63	-0.373
2.7544	2.0444	0.371	-0.43	-0.119
2.8326	2.1226	0.499	-0.30	0.0257

Somit sind alle Parameter der Gleichung (5.24) bekannt und die entsprechende Konzentrationsverteilung der monomeren und dimeren Spezies kann berechnet werden. Die untere Tabelle zeigt die jeweiligen Verteilungen in Abhängigkeit von der eingewogenen Gesamtkonzentration $[\text{Ligand}]_{\text{total}}$.

Tab. 5.22: Berechnete Konzentrationen der Monomeren und Dimeren.

$[\text{Ligand}]_{\text{total}}$	$[\text{Ligand}]_{\text{monomer}}$	$[\text{Ligand}]_{\text{dimer}}$	%Monomer
0.004	0.0034	0.0001	93.9
0.007	0.0063	0.0004	89.4
0.010	0.0087	0.0007	85.9
0.013	0.0109	0.0011	83.0
0.016	0.0128	0.0015	80.7
0.021	0.0160	0.0024	76.9
0.025	0.0187	0.0033	74.1
0.029	0.0209	0.0041	71.9
0.033	0.0228	0.0049	70.1
0.037	0.0252	0.0060	67.9
0.059	0.0354	0.0117	60.1
0.097	0.0502	0.0236	51.5
0.231	0.0874	0.0716	37.9
0.371	0.1166	0.1273	31.4
0.499	0.1388	0.1805	27.8

Trägt man nun $\log[\text{Ligand}]_{\text{total}}$ gegen $\log[\text{Ligand}]_{\text{monomer}}$ auf, ergibt sich ein linearer Zusammenhang:

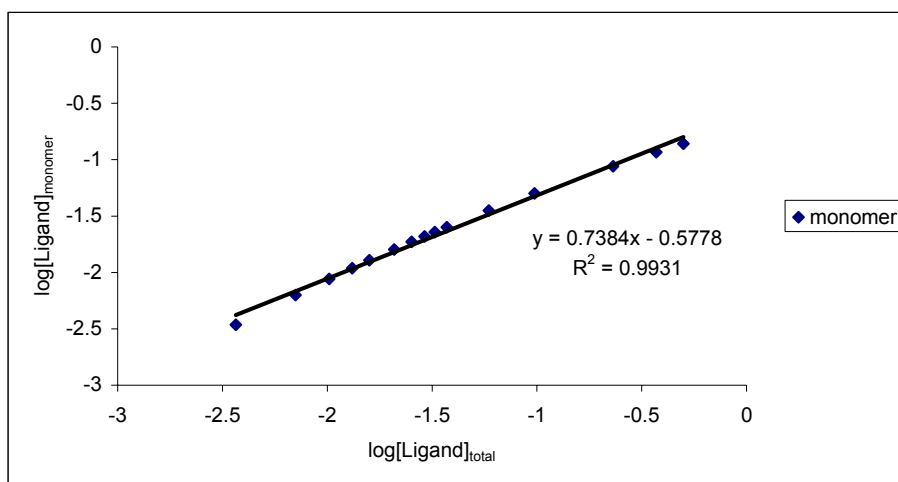


Abb. 5.21: Auftragung von $\log[\text{Ligand}]_{\text{monomer}}$ gegen $\log[\text{Ligand}]_{\text{total}}$.

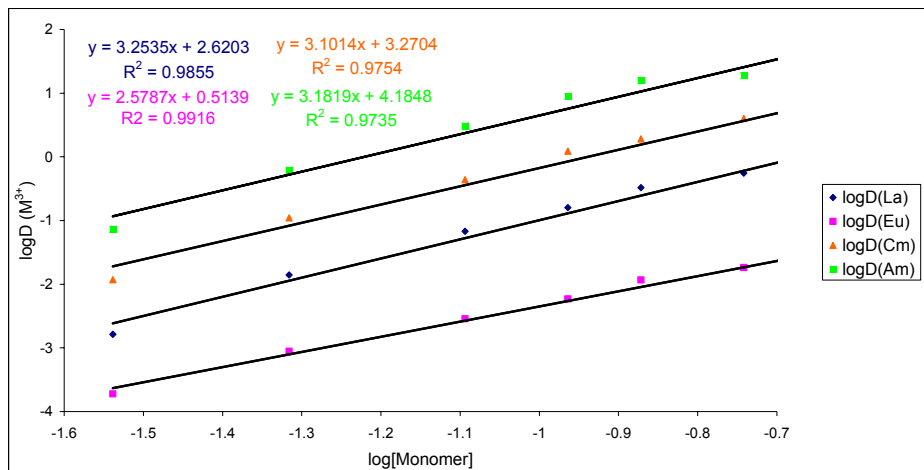
Anhand der Geradengleichung (Abb. 5.21) kann somit auch für eine andere Konzentration des Liganden die entsprechende Monomerenkonzentration berechnet werden. Für die aus Abschnitt 5.3.2 betrachteten Untersuchungen, bei denen die Ligandenkonzentration variiert wurde, ergeben sich für die Monomere folgende Konzentrationen (Tab. 5.23):

Tab. 5.23: Berechnete Konzentrationen der Monomere und Dimere für die Konzentrationen des Liganden, die bei den konzentrationsabhängigen Messungen eingesetzt wurden (Abschnitt 5.3.2).

$[Ligand]_{total}$	$[Ligand]_{monomer}$	$[Ligand]_{dimer}$	%Monomer
0.05	0.0289	0.0106	57.9
0.1	0.0483	0.0259	48.3
0.2	0.0806	0.0597	40.3
0.3	0.1087	0.0957	36.2
0.4	0.1344	0.1328	33.6
0.6	0.1813	0.2094	30.2
0.7	0.2031	0.2485	29.0
0.8	0.2242	0.2879	28.0

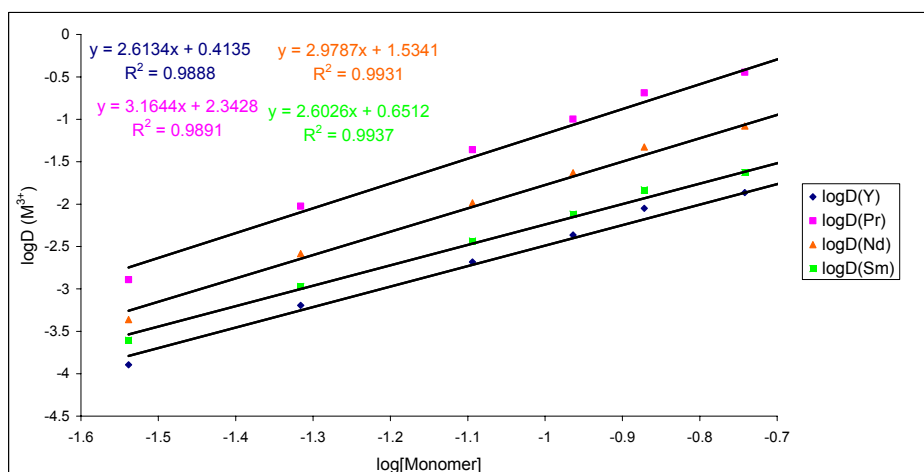
Es sei daran erinnert, dass sich aus der *Slope Analyse*, bei der die Ligandenkonzentration variiert wurde (Abschnitt 5.3.2), eine Steigung von ca. 2 ergeben hatte und somit die Vermutung nahe lag, dass es sich bei dem Liganden um eine dimere Spezies handeln müsste, da bei der pH-abhängigen Messung eine Steigung von 3 ermittelt wurde.

Führen wir nun erneut eine *Slope Analysis* durch und setzen anstatt der Gesamtkonzentration an $(ClPh)_2PSSH$ 1, die tatsächliche Konzentration der monomeren Spezies ein, so ergeben sich folgende Resultate, die in den Abbildungen 5.22 – 5.25 dargestellt sind:



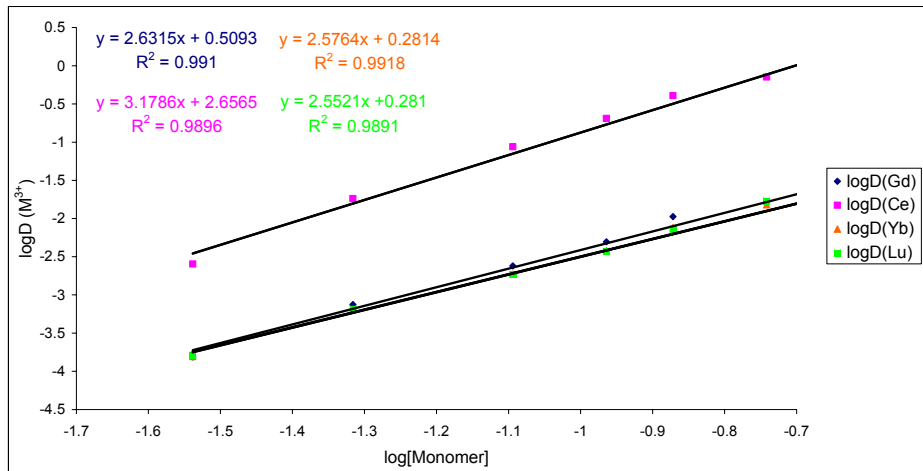
Organische Phase: variable $[(CIPh)_2PSSH]_{\text{monomer}} + 0.25 \text{ mol/l TEHP}$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: $0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.9 \text{ M NaNO}_3$ ($I = 1 \text{ mol/l}$), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und $0.001 \text{ mol/l } M^{3+}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Abb. 5.22: Grafische Darstellung der $[(CIPh)_2PSSH]_{\text{monomer}}$ -Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$ mit $M = \text{La, Eu, Am, Cm}$.



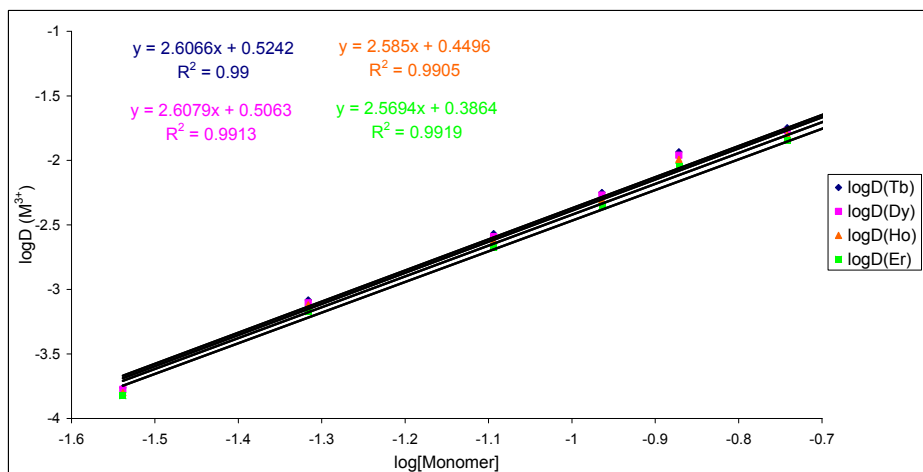
Organische Phase: variable $[(CIPh)_2PSSH]_{\text{monomer}} + 0.25 \text{ mol/l TEHP}$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: $0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.9 \text{ M NaNO}_3$ ($I = 1 \text{ mol/l}$), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und $0.001 \text{ mol/l } M^{3+}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Abb. 5.23: Grafische Darstellung der $[(CIPh)_2PSSH]_{\text{monomer}}$ -Abhängigkeit von $\log D(M^{3+})$ mit $M = \text{Y, Pr, Nd, Sm}$.



Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH]_{\text{monomer}} + 0.25 \text{ mol/l TEHP}$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: $0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.9 \text{ M NaNO}_3$ ($I = 1 \text{ mol/l}$), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und $0.001 \text{ mol/l M}^{3+}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

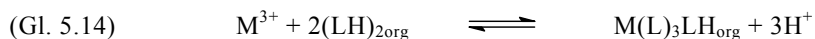
Abb. 5.24: Grafische Darstellung der $[(ClPh)_2PSSH]_{\text{monomer}}$ -Abhängigkeit von $\log D(\text{M}^{3+})$ mit $M = \text{Gd, Ce, Yb, Lu}$.



Organische Phase: variable $[(ClPh)_2PSSH]_{\text{monomer}} + 0.25 \text{ mol/l TEHP}$ in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: $0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.9 \text{ M NaNO}_3$ ($I = 1 \text{ mol/l}$), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und $0.001 \text{ mol/l M}^{3+}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Abb. 5.25: Grafische Darstellung der $[(ClPh)_2PSSH]_{\text{monomer}}$ -Abhängigkeit von $\log D(\text{M}^{3+})$ mit $M = \text{Tb, Dy, Ho, Er}$.

Man findet durchweg Steigungen, die alle bei etwa 3 liegen. Die ursprüngliche Annahme unser Ligand lege ausschließlich dimer vor und reagiere gemäß *Zhu* ^[22] nach



muss revidiert werden.

Vielmehr kann unter Berücksichtigung der Komplexbeteiligung des Synergisten folgendes Reaktionsgleichgewicht formuliert werden:



mit $x = 1$ Am und Cm

und $x = 2$ für La, Ce, Pr, Nd und Sm

und $x = 3$ für Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb und Lu

Wir sehen also, dass die Interpretation der Daten, die aus einer *Slope Analyse* ermittelt werden, mit Vorsicht zu genießen sind. Je nachdem, von welchem Modell man ausgeht, kommt man zu unterschiedlichen Ergebnissen. So verwundert es nicht, dass die unter 5.3.2 aufgezeigten Experimente zunächst mit *Zhu* ^[22] und später unter Berücksichtigung der Aggregationsverteilung mit *Jensen* ^[98] in Einklang zu bringen sind. Je korrekter man die tatsächlichen Bedingungen des Extraktionssystems kennt, desto genauer können die Daten aus einer *Slope Analyse* gedeutet werden. Eine tabellarische Zusammenfassung aller Ergebnisse aus der *Slope Analyse* findet sich auf der folgenden Seite:

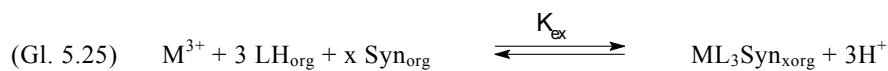
Tab. 5.24: Übersicht der ermittelten Steigungen aus den *Slope Analysen*.

<i>Metall</i>	<i>slope</i> <i>var. pH</i>	<i>slope</i> <i>var. [Ligand]_{monomer}</i>	<i>slope</i> <i>var. [Ligand]_{total}</i>	<i>slope</i> <i>var. [TEHP]</i>
Y	2.83	2.61	1.78	2.79
La	3.05	3.25	2.22	1.56
Ce	3.05	3.18	2.17	1.52
Pr	2.99	3.16	2.16	1.60
Nd	3.04	2.97	2.03	1.92
Sm	2.77	2.60	1.77	2.44
Eu	2.79	2.57	1.76	2.68
Gd	2.88	2.63	1.80	2.91
Tb	2.83	2.61	1.78	2.84
Dy	2.88	2.61	1.78	2.84
Ho	2.89	2.59	1.76	2.84
Er	2.82	2.57	1.75	2.73
Yb	2.65	2.57	1.71	2.78
Lu	2.63	2.55	1.71	3.13
Am	3.08	3.18	2.17	1.53
Cm	3.10	3.10	2.11	1.44

Zuletzt werden in diesem Kapitel temperaturabhängige Extraktionsexperimente diskutiert, die es erlauben thermodynamische Daten zu berechnen.

5.3.5 Ermittlung von thermodynamischen Daten durch temperaturabhängige Messungen von Verteilungskoeffizienten

Ausgehend von unserer ermittelten Reaktionsgleichung (5.25):



können wir die Extraktionskonstante K_{ex} folgendermaßen formulieren:

$$(Gl. 5.26) \quad K_{ex} = \frac{D * Y * [H^+]^3}{[LH]_{monomer}^3 * [Syn]^x}$$

Logarithmiert man (Gl. 5.26) so erhalten wir entsprechend:

$$(Gl. 5.27) \quad \log K_{ex} = \log D - 3pH - 3\log[LH]_{monomer} - x \log[Syn] + \log Y$$

Die für die Berechnung von $\log K_{ex}$ notwendigen Parameter können Tabelle 5.25 entnommen werden:

Tab. 5.25: Überblick der benötigten Parameter zur Berechnung von K_{ex} .

M^{3+}	$Y^{(90)}$	x_{Syn}
Y	2.49	3
La	2.64	2
Ce	2.96	2
Pr	2.96	2
Nd	1.68	2
Sm	3.37	2
Eu	3.42	3
Gd	2.38	3
Tb	2.50	3
Dy	1.88	3
Ho	2.01	3
Er	1.88	3
Yb	2.01	3
Lu	2.01	3
Am	3.20	1
Cm	2.49	1

Die Temperaturen wurden in 5°-Schritten von 10° C bis 45° C variiert. Die Konzentration an $(ClPh)_2PSSH$ 1 betrug 0.4 mol/l. Die Monomerenkonzentration beträgt in diesem Konzentrationsbereich etwa 0.134 mol/l. Gemessen wurde bei pH 0.73 und einer Synergistenkonzentration von 0.15 mol/l. Die berechneten $\log K_{ex}$ -Werte sind auf der nächsten Seite aufgeführt.

Tab. 5.26: Berechnete $\log K_{ex}(M^{3+})$ Werte für verschiedene Metallionen bei Variation der Temperatur.

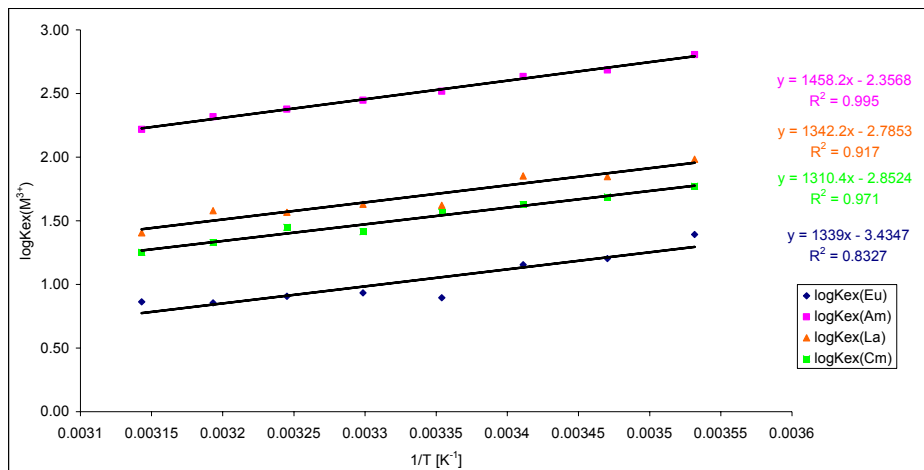
M^{3+}	$\log K_{ex}(M^{3+})$							
	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C	45° C
Y	1.13	0.92	0.88	0.56	0.63	0.66	0.55	0.75
La	1.98	1.85	1.85	1.62	1.63	1.57	1.58	1.40
Ce	2.16	2.01	2.02	1.79	1.80	1.74	1.74	1.57
Pr	1.84	1.70	1.71	1.48	1.49	1.43	1.44	1.28
Nd	0.93	0.79	0.79	0.56	0.60	0.58	0.55	0.42
Sm	0.67	0.52	0.49	0.26	0.27	0.27	0.22	0.20
Eu	1.39	1.20	1.15	0.90	0.93	0.91	0.85	0.86
Gd	1.13	0.92	0.83	0.47	0.51	0.47	0.47	0.45
Tb	1.26	1.05	0.98	0.69	0.70	0.64	0.59	0.63
Dy	1.10	0.90	0.84	0.54	0.58	0.49	0.50	0.54
Ho	1.09	0.87	0.82	0.50	0.56	0.50	0.44	0.59
Er	1.01	0.81	0.76	0.45	0.56	0.53	0.44	0.70
Yb	0.93	0.75	0.73	0.44	0.92	0.97	0.73	1.42
Lu	0.91	0.76	0.76	0.48	1.05	1.12	0.84	1.62
Am	2.80	2.69	2.63	2.52	2.45	2.38	2.32	2.22
Cm	1.77	1.69	1.63	1.57	1.41	1.45	1.33	1.25

Wie bereits in Abschnitt 5.2 hergeleitet, lässt sich bei Auftragung von $\log K_{ex}(M^{3+})$ gegen $1/T$ aus der Steigung ΔH und aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse ΔS berechnen:

$$(Gl. 5.13) \quad \log K_{ex} = \frac{-\Delta H^0}{2.303 * R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{2.303 * R}$$

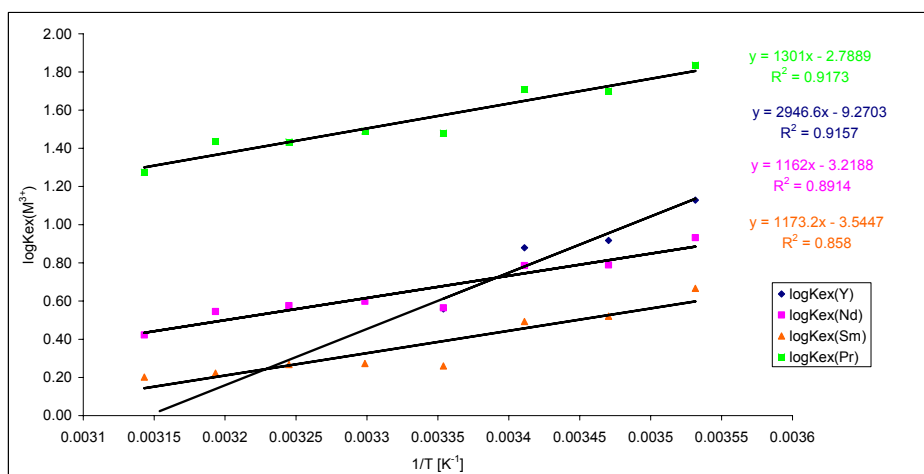
Mit der Kenntnis von ΔH und ΔS lässt sich dann in einfacher Weise über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ΔG berechnen:

$$(Gl. 5.11) \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$



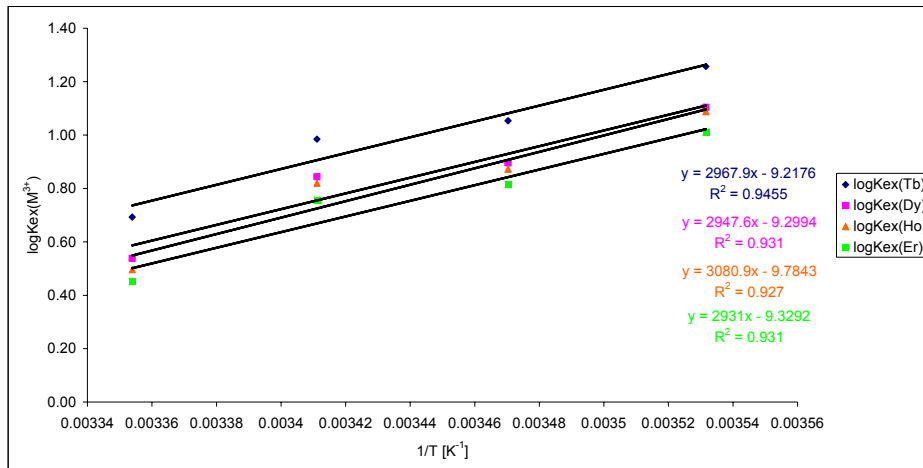
Organische Phase: 0.134 mol/l $[(CIPh)_2PSSH]_{monomer}$ + 0.15 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$, $T =$ variabel.

Abb. 5.26: Grafische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von $\log K_{ex}(M^{3+})$ mit $M = La, Eu, Am, Cm$.



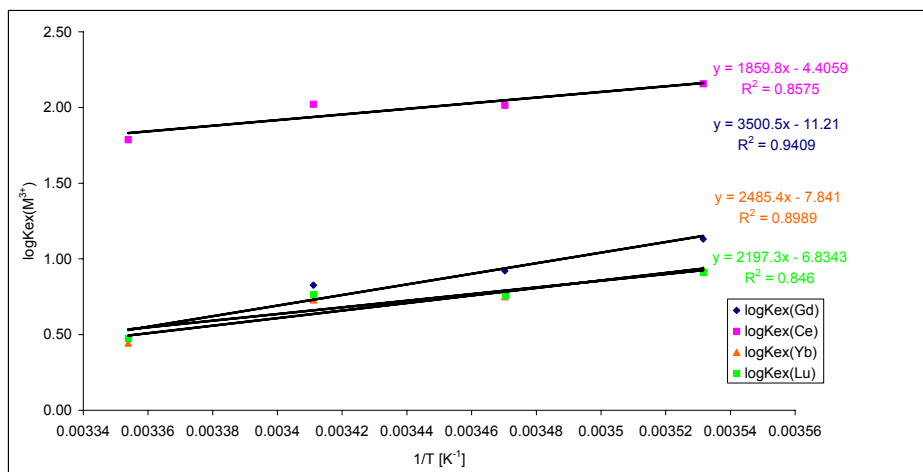
Organische Phase: 0.134 mol/l $[(CIPh)_2PSSH]_{monomer}$ + 0.15 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$, $T =$ variabel.

Abb. 5.27: Grafische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von $\log K_{ex}(M^{3+})$ mit $M = Y, Pr, Nd, Sm$.



Organische Phase: 0.134 mol/l $[(ClPh)_2PSSH]_{monomer}$ + 0.15 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$, T= variabel.

Abb. 5.28: Grafische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von $\log K_{ex}(M^{3+})$ mit $M = Tb, Dy, Ho, Er$.



Organische Phase: 0.134 mol/l $[(ClPh)_2PSSH]_{monomer}$ + 0.15 mol/l TEHP in tert-Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.1 M HNO_3 + 0.9 M $NaNO_3$ ($I = 1$ mol/l), ^{241}Am -, ^{244}Cm -, ^{152}Eu -Tracer
 und 0.001 mol/l $M^{3+}(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$, T= variabel.

Abb. 5.29: Grafische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von $\log K_{ex}(M^{3+})$ mit $M = Ce, Gd, Yb, Lu$.

Die ermittelten thermodynamischen Größen können der unteren Tabelle entnommen werden:

Tab. 5.27: Aus der *Slope Analyse* berechnete thermodynamische Größen und die entsprechenden gemessenen Abtrennfaktoren. Berechnung gilt für

**$T = 25^\circ \text{C}$, $[(ClPh)_2PSSH]_{\text{monomer}} = 0.134\text{M}$, $[TEHP] = 0.15 \text{ M}$,
 $[HNO_3] = 0.1\text{M}$, Lösungsmittel = tert-Butylbenzol.**

M^{3+}	ΔH [kJmol ⁻¹]	ΔS [Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG [kJmol ⁻¹]	$T\Delta S$ [kJmol ⁻¹]	$\Delta(\Delta G)_{Am/M}$ [kJmol ⁻¹]	$SF_{Am/M}$
Y	-56.42	-177.51	-3.52	52.90	-10.95	3393.9
La	-25.70	-53.33	-9.81	15.89	-4.67	46.7
Ce	-35.61	-84.36	-10.47	25.14	-4.00	35.8
Pr	-24.91	-53.40	-9.00	15.91	-5.48	72.6
Nd	-22.25	-61.63	-3.88	18.37	-10.59	338.8
Sm	-22.46	-67.87	-2.24	20.23	-12.24	1369.6
Eu	-25.64	-65.77	-6.04	19.60	-8.43	2146.4
Gd	-67.03	-214.65	-3.06	63.96	-11.41	3975.3
Tb	-56.83	-176.50	-4.23	52.60	-10.24	2499.5
Dy	-56.44	-178.06	-3.38	53.06	-11.10	2683.6
Ho	-58.99	-187.35	-3.16	55.83	-11.31	3165.0
Er	-56.12	-178.55	-2.91	53.21	-11.56	3281.7
Yb	-47.59	-150.14	-2.85	44.74	-11.62	3564.8
Lu	-42.07	-130.86	-3.08	39.00	-11.40	3309.7
Am	-27.92	-45.13	-14.47	13.45	0.00	1.0
Cm	-25.09	-54.62	-8.82	16.28	-5.66	7.5

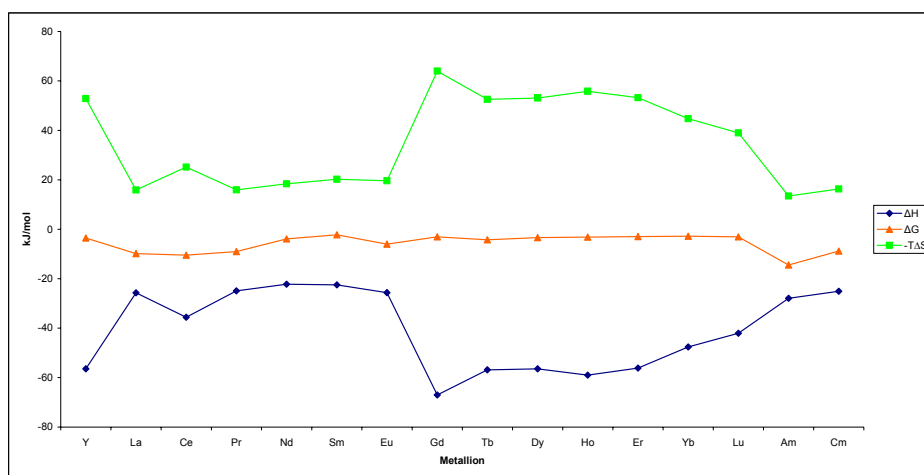


Abb. 5.30: Grafische Darstellung der ermittelten thermodynamischen Daten für Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Am und Cm.

Für alle untersuchten Metallionen finden wir ein negatives ΔH und ein negatives ΔS . Dies bedeutet, dass die Komplexbildung Enthalpie gesteuert sein muss und die Abnahme der Entropie dieser entgegenwirkt. Die Abnahme der Entropie überrascht nicht, denn das System nimmt aufgrund der Koordination der Liganden bzw. Synergisten um das Metallion an Ordnung zu. Der Anteil an Energie der durch ΔH freigesetzt wird, kompensiert in allen Fällen die Energieerhöhung durch die Entropieabnahme, so dass für alle untersuchten Metallionen ein negatives ΔG resultiert. Die Reaktion ist somit exergonisch und läuft spontan ab. Es verwundert nicht, dass gerade für die beiden Actinoiden Americium und Curium ΔG vom Betrag her besonders groß ist, da diese besonders gut vom $(CIPh)_2PSSH/TEHP$ -System extrahiert werden.

Vergleicht man die ΔG -Werte der Metallionen untereinander, indem man die Differenz $\Delta G_{Am} - \Delta G_M$ bildet und vergleicht diese mit den entsprechenden Abtrennfaktoren $SF_{Am/M}$, so erkennt man eine Korrelation zwischen diesen beiden Größen. Dort wo die Differenzen $\Delta G_{Am} - \Delta G_M$ besonders groß sind, finden sich auch besonders hohe Abtrennfaktoren. Wenn wir verstehen wollen, woher die hohen Selektivitäten herrühren, dann müssen wir uns die energetischen Anteile von Fall zu Fall genauer anschauen.

Betrachten wir zunächst einmal den Abtrennfaktor SF für Eu^{3+} , der einen Wert von über 2000 aufweist. Wenn man sich die jeweiligen Enthalpieanteile von Am^{3+} und Eu^{3+} anschaut, so stellen wir fest, dass sie sich um 2.28 kJ/mol nur geringfügig voneinander unterscheiden. Wenn wir jedoch die entsprechenden Entropiewerte $-T\Delta S$ für Am^{3+} und Eu^{3+} miteinander vergleichen, dann stellen wir fest, dass sie sich um 6.15 kJ/mol unterscheiden. Dies lässt darauf schließen, dass in diesem Fall der Entropieanteil für die hohe Selektivität verantwortlich ist. Auch dies leuchtet ein, denn wir haben ja festgestellt, dass sich der Am-Komplex von dem Eu-Komplex in der Anzahl der gebundenen Synergisten unterscheidet. Da Am^{3+} weniger Synergisten als Eu^{3+} komplexiert, ist somit der durch die Entropieabnahme verursachte Energieanteil geringer als bei Eu^{3+} .

Vergleicht man die beiden Metallionen Am^{3+} und Cm^{3+} , so sieht man, dass der Abtrennfaktor bei 8 liegt und somit eine selektive Abtrennung des Americiums vom Curium möglich ist. Wie kann man sich aus energetischer Sicht diese Selektivität erklären? Betrachten wir auch hier zunächst die Unterschiede bezüglich ΔH . Am^{3+} weist eine um 2.83 kJ/mol günstigere Enthalpie als Cm^{3+} auf. Wenn man sich ΔS ansieht, dann stellt man fest, dass erneut Am^{3+} eine um 2.83 kJ/mol günstigere Energie aufweist. Hier kann man also nicht von einer Entropie gesteuerten Selektivität sprechen. Beide Energieanteile führen in der Summe zu einer um 5.66 kJ/mol günstigeren Gesamtenergiebilanz für Americium.

Als nächstes wollen wir den Abtrennfaktor mit dem höchsten Wert betrachten. Dieser wurde für Gd^{3+} gemessen und beträgt fast 4000. Ein Blick auf die Energiebilanz überrascht zunächst, da ΔH für Gd^{3+} um den recht hohen Betrag von 39.11 kJ/mol günstiger ist als für Am. Aber auch hier ist wie bei Eu der Entropieterm, der entscheidende Faktor. Dieser weist, im Vergleich zum Gd-Komplex, eine um 50.51 kJ/mol günstigere Energie für Am^{3+} aus und überkompensiert somit den im Vergleich energetisch ungünstigern ΔH -Wert des Am-Komplexes.

Zum Schluss wird in einer 3D-Darstellung gezeigt, welche Abtrennfaktoren bei den jeweiligen Temperaturen erzielt werden können:

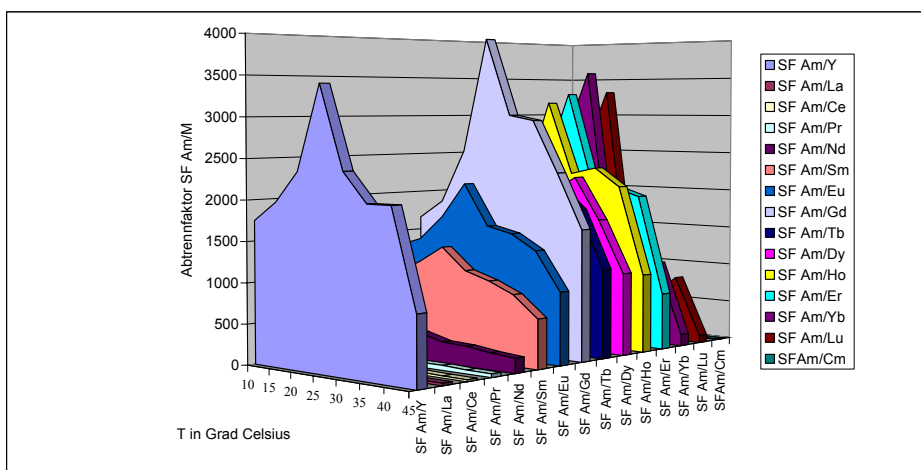


Abb. 5.31 Abtrennfaktoren bei Variation der Temperatur, 0.4M $(ClPh)_2PSSH$ L, 0.15M $TEHP$, 0.1M HNO_3 , Lösungsmittel: tert-Butylbenzol.

Man stellt erfreulicherweise fest, dass bei Raumtemperatur (25° C) die Abtrennfaktoren besonders hoch sind und für manche Elemente bei über 4000 liegen. Das ist ein nicht zu unterschätzender Vorteil, wenn man sich vor Augen hält, dass auch ein ökonomischer Einsatz eines solchen selektiven Extraktionssystems diskutiert wird und somit ein mitentscheidender Gesichtspunkt ist ^{[12]-[15]}.

Es verwundert nicht, dass bei höheren Temperaturen die Abtrennfaktoren wieder abfallen. Dies liegt daran, dass auch die Verteilungskoeffizienten kleiner werden und das wiederum ist zu erwarten, wenn man sich die thermodynamischen Daten nochmals vergegenwärtigt. Dort wurde festgestellt, dass ΔH negative Werte hat. Die Komplexbildung läuft somit exotherm ab. Eine Erhöhung der Temperatur würde das Gleichgewicht somit zu den Edukten hin verschieben, was sich schließlich letztendlich in der Messung kleinerer Verteilungskoeffizienten widerspiegelt. Der Logik nach, müsste eine Temperaturerniedrigung zu höheren Verteilungskoeffizienten führen. Dies scheitert allerdings daran, dass mit zunehmender Temperaturabnahme auch die Löslichkeit des Liganden bzw. Synergisten in der organischen Phase abnimmt.

Aus den Erkenntnissen der bisherigen Versuche wissen wir nun, wie die Stöchiometrie unseres Extraktionsgleichgewichts für die jeweiligen Metallionen aussieht und welche Triebkräfte für das Erreichen der hohen Abtrennfaktoren verantwortlich sind. Aber wir haben immer noch keine genaue Vorstellung darüber, wie ein solcher synergistischer Komplex eigentlich aussehen könnte. Wie wir bereits erkannt haben, muss die Geometrie des Am-Komplexes anders beschaffen sein, als beispielsweise die des Eu-Komplexes, da Am und Eu eine unterschiedliche Anzahl an Synergisten koordinieren. Es scheint so, dass diese strukturellen Unterschiede der Schlüssel für die Erklärung der hohen Selektivität des $(ClPh)_2PSSH/TEHP$ -Systems ist. Um eine Vorstellung der Komplexgeometrie zu bekommen, wird im nächsten Kapitel die Berechnung von Molekülgeometrien mittels *Molecular Mechanics* behandelt.

Kapitel VI

Molecular Mechanics

In diesem Kapitel werden die Begriffe „Kraftfeldrechnungen“, „Molecular Modeling“ bzw. „Molecular Mechanics“ verwendet. Was versteht man unter diesen Begriffen? Zum besseren Verständnis soll nun auf diese Begriffe näher eingegangen werden ^[105]-_[107].

6.1 Struktur und Energie

Eine der wichtigsten physikalischen Eigenschaften ist die Energie eines Moleküls. Energieänderungen bestimmen die relativen Wahrscheinlichkeiten von verschiedenen chemischen Prozessen. Mit spektroskopischen Methoden kann man auf unterschiedliche Arten die Energiedifferenzen bestimmen. Dabei gehört zu jeder Struktur genau ein Energiewert. Es können jedoch verschiedene Strukturen gleicher Energie existieren. Struktur und Energie spannen einen mehrdimensionalen Raum auf, die sogenannte „Energiehyperfläche“. Die Struktur im chemischen Sinne kann hier auf dem Niveau der *Born-Oppenheimer-Approximation* diskutiert werden, welche die Kernbewegung von der Elektronenbewegung separiert. Dadurch ist es möglich, die Totalenergie eines Moleküls vollständig als Energie in Abhängigkeit von Kernkoordinaten darzustellen. Eine *Born-Oppenheimer-Hyperfläche* ist durch die chemische Bruttoformel (Struktur 1.Ordnung), die Anzahl der Elektronen und den elektronischen Zustand charakterisiert. Diese mehrdimensionale BO-Hyperfläche besitzt lokale Minima, ein globales Minimum und Sattelpunkte. Anhand der Minima kann man Aussagen über die möglichen Strukturen eines Moleküls machen. Die Sattelpunkte geben Auskunft über die Reaktivität eines Moleküls und über den Reaktionsweg. Vereinfacht gesagt: Mit *Molecular Mechanics* Rechnungen ist man auf der Suche nach den Minima auf der *Born-Oppenheimer-Hyperfläche*.

6.2 Das Molecular Mechanics Modell

Molecular Mechanics Rechnungen werden schon lange in der organischen Chemie eingesetzt, um Strukturen, IR-Spektren und thermodynamische Daten zu interpretieren und vorherzusagen^{[108], [109]}. Die erste Anwendung auf dem Gebiet der Koordinationschemie erschien vor mehr als 40 Jahren^[110] und seitdem erlebte *Molecular Mechanics* in der anorganischen Chemie einen stetigen Aufschwung^{[111] - [114]}. Im *Molecular Mechanics Modell* betrachtet man das Molekül als „Atomhaufen“ mit zahlreichen unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Kernen:

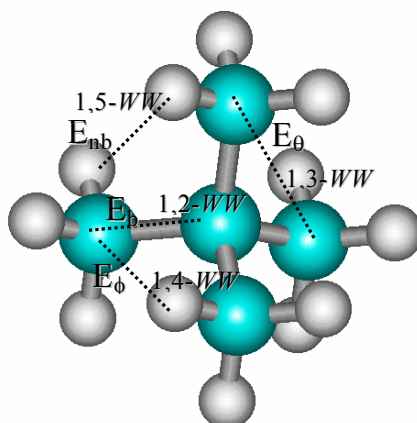


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen (*WW*) in einem Molekül^[107].

Die Energierterme aus Abb. 6.1 werden auf den nächsten Seiten näher erläutert.

Die verschiedenen Wechselwirkungen wie Bindung, Bindungswinkel und Torsionen (1,2-, 1,3-, und 1,4-Wechselwirkungen) lassen sich mit einem einfachen mechanischen Modell erklären. Es existieren aber auch Kräfte, die „durch den Raum“ wirken, wie nichtbindende Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Wechselwirkungen. Die Position jedes einzelnen Atoms eines Moleküls wird bestimmt durch eine Anzahl an Kräften, dem so genannten „Kraftfeld“. Das Kraftfeld muss so universell wie möglich sein. Es muss unabhängig von der Art, in der die Atome des Moleküls miteinander verknüpft sind und unabhängig von der daraus resultierenden Geometrie sein.

6.2.1 Aufbau eines Molecular Mechanics Programms

Ein Kraftfeldrechenprogramm besteht aus vier Teilen:

1. Einem Input/Output Teil;
2. Potentialfunktionen, die die verschiedenen Energieterme beschreiben;
3. Den Kraftfeldparametern;
4. Dem Minimizer, der die Struktur des Moleküls optimiert durch Minimierung der gesamten Spannungsenergie.

Im *Molecular-Mechanics-Rechenprogramm* MOME97^[115] wird die gesamte Spannungsenergie eines Moleküls nach folgender Gleichung erhalten:

$$(Gl. 6.1) \quad E_{ges} = \sum_{\text{Molekül}} (E_b + E_\theta + E_\Phi + E_{nb} + E_\epsilon + E_\delta + E_{hb})$$

mit:

$$(Gl. 6.2) \quad E_b = \frac{1}{2} k_r (r_{ij} - r_0)^2$$

$$(Gl. 6.3) \quad E_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$

$$(Gl. 6.4) \quad E_\Phi = \frac{1}{2} k_\Phi (1 + \cos(m(\Phi_{ijkl} - \Phi_0)))$$

$$(Gl. 6.5) \quad E_{nb} = a e^{-(b/r_{ij})} - c/r_{ij}^6 a$$

$$(Gl. 6.6 \text{ u } 6.7) \quad \text{mit } a = 2014(\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad b = 12.5/(r_i + r_j)$$

$$(Gl. 6.8) \quad \text{und } c = (2.25 (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} (r_i + r_j)^6) / 144$$

$$(Gl. 6.9) \quad E_{\epsilon} = (q_i q_j) / (\epsilon r_{ij})$$

$$(Gl. 6.10) \quad E_{\delta} = \frac{1}{2} k_{\delta} \delta^2$$

$$(Gl. 6.11) \quad E_{hb} = (c/r_{ij}^{12}) - (d/r_{ij}^{10})$$

Die Struktur des Moleküls wird durch Minimierung der gesamten Spannungsenergie (E_{ges}), die sich aus bindenden Wechselwirkungen (E_b), Repulsionen (E_{nb}), Bindungs- (E_{θ})- und Torsionswinkeltermen (E_{Φ}), out-of-plane-Wechselwirkungen (E_{δ}) und elektrostatischen Wechselwirkungen (E_{ϵ}) sowie Wasserstoffbrückenbindungen (E_{hb}) (siehe Gl. 6.1 - 6.11) zusammensetzt, bestimmt. Die Kraftkonstanten für die Bindungslängen-, Bindungswinkel-, Torsionswinkel- und für die out-of-plane-Deformation sind gegeben durch k_r , k_{θ} , k_{Φ} und k_{δ} . Die entsprechenden spannungsfreien Werte für die Bindungslänge, den Bindungswinkel und den Torsionswinkel werden mit r_0 , θ_0 und Φ_0 deklariert. Mit q wird die Ladung und mit ϵ wird die Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Somit sind a , b , c und d die einstellbaren Parameter für die van-der-Waals Wechselwirkung und die Wasserstoffbrückenbindung.

Im nächsten Unterkapitel werden die einzelnen Potentiale kurz allgemein erläutert.

6.2.2 Der Bindungsenergieterm (E_b)

Bindende Wechselwirkungen werden am Besten durch das *Morsepotential* beschrieben ^[116]:

$$(Gl. 6.12) \quad V_{(r)} = D_0[1 - \exp(-\alpha(r_{ij} - r_0))]^2 - D_0$$

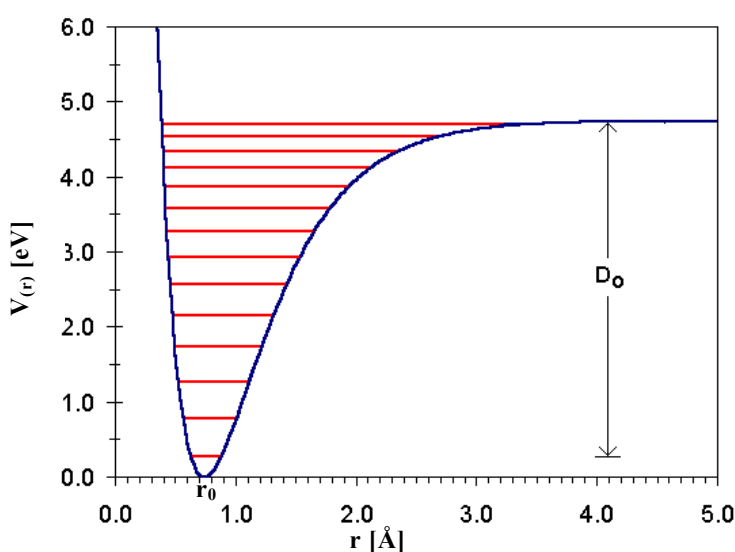


Abb. 6.2: Das Morsepotential ^[116].

D_0 gibt dabei die Tiefe des Potentialminimums an. Diese entspricht der Energie, die zum Bindungsbruch aufgewendet werden muss. α ist die Kraftkonstante und gibt die Stärke der Bindung wieder. r_0 stellt den spannungsenergiefreien Bindungsabstand dar, während r_{ij} der für diese Bindung auftretende Abstand im Molekül ist. Trotzdem werden in *Molecular-Mechanics-Rechnungen* häufig bindende Wechselwirkungen, näherungsweise auf der Grundlage des harmonischen Potentials, berechnet, weil D_0 nur mit Vereinfachungen indirekt bestimmt werden kann und α eine von D_0 abhängige Größe ist (Abb. 6.3).

Diese Approximation ist nötig, weil die Parametrisierung einer *Morsefunktion* gewöhnlich nicht anhand experimenteller Daten vorgenommen werden kann und weil die harmonische Parabel das Potential in der Nähe des Energieminimums mit hoher Genauigkeit repräsentiert. Es ist zu beachten, dass Rechnungen, die auf der Grundlage des harmonischen Potentials ausgeführt werden, keine Informationen über die absolute Stabilität einer Verbindung geben können, wie z.B. über die Dissoziation eines Liganden. Durch die Verwendung des harmonischen Potentials wird die Koordinationszahl, jedoch nicht die Geometrie, festgelegt. Die Gleichung für das harmonische Potential lautet:

$$(Gl. 6.2) \quad E_b = \frac{1}{2} k_r (r_{ij} - r_0)^2$$

Der parabolische Potentialverlauf ist in der unteren Abbildung dargestellt. Es wird die potentielle Energie V gegen den Atomabstand r aufgetragen.

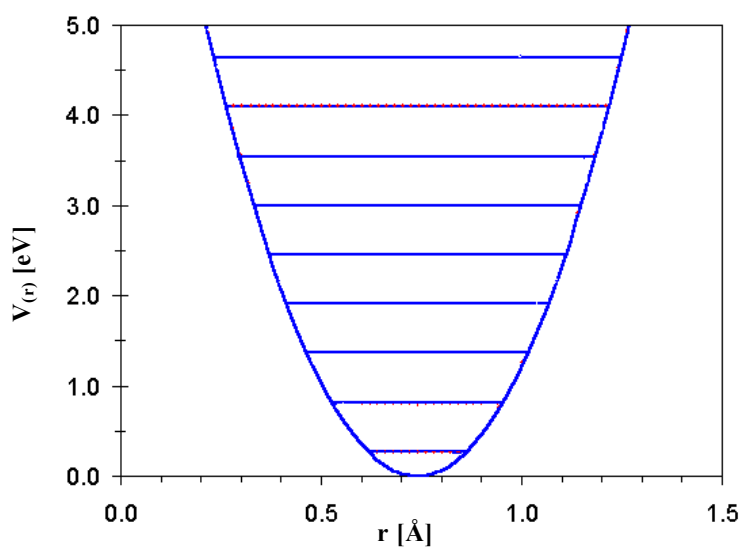


Abb. 6.3: Das harmonische Potential ^[117].

6.2.3 Das Potential für die nichtbindenden Wechselwirkungen (E_{nb})

Im Term für nichtbindende Wechselwirkungen ist eine ganze Reihe von Wechselwirkungen zusammengefasst. Diese Kräfte sind die Wechselwirkungen permanenter, induzierter oder auch kurzlebiger Dipole.

$$(Gl. 6.13) \quad E_{nb} = E_{el} + E_{ind} + E_{disp}$$

mit:

E_{el} : Ursache: Wechselwirkung permanenter elektrischer Dipole

E_{ind} : Ursache: Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen und den durch diese induzierten Dipole.

E_{disp} : Ursache: Durch Fluktuationen in der Elektronenverteilung entstehen kurzlebige Dipole oder Multipole.

Diese Kräfte sind empirisch zusammengefasst als „*van-der-Waals-Kraft*“. *Van-der-Waals-Kräfte* sind proportional $1/r^6$ (Gl. 6.5). Die Faktoren a, b und c werden durch die Gleichungen 6.6 bis 6.8 bestimmt, wobei es sich bei ϵ um die Partialladung handelt und bei r um den *van-der-Waals-Radius* des betreffenden Atoms. In MOMEC97 wird also das *Buckingham-Potential* ^[118] eingesetzt. Andere Programme verwenden das *Lennard-Jones-Potential* ^[119].

6.2.4 Der Bindungswinkelterm (E_θ)

Die Bindungswinkel, die das Metallion einschließen, sind ziemlich flexibel und daher sind ihre Kraftkonstanten sehr klein ($\sim 0.05\text{-}0.5 \text{ mdyn } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$) ^{[111] - [114], [120]}. Deshalb können diese Valenzwinkelsterme durch 1,3-nichtbindende (geminale) Wechselwirkungen der koordinierten Atome ersetzt werden. Diese Wechselwirkungen werden repräsentiert durch die *Urey-Bradley-Funktion* ^[122]. Dies führt zu sehr guten Ergebnissen bei zahlreichen Systemen ^{[105], [115], [123] - [125]}. Ein großer Vorteil dieser Modifikation ist, dass die Koordinationsgeometrie nur durch wenige Parameter beschrieben werden kann und deshalb die Entwicklung des Kraftfeldes für Metallkomplexe viel leichter ist ^[106]. Andere Programme verwenden zur Beschreibung der Koordinationschemie am Übergangsmetallkomplex zum Beispiel den *CLF/MM*-Ansatz ^[121], den *VALBOND*-Ansatz ^[126] oder den *DREIDING*-Ansatz ^[127]. Beim *Urey-Bradley*-Ansatz ist aber zu beachten, dass der Einsatz des Valenzwinkelpotentials, durch reine Repulsion, zu einer leichten Vergrößerung des Metall-Ligand-Abstandes führt, den man durch kleinere Werte für den spannungsfreien Metall-Ligand-Abstand korrigiert. Dies ist zulässig, denn es zeigt sich, dass die spannungsfreien Bindungsparameter, die mit einem Kraftfeld gefittet sind, das die *Urey-Bradley-Funktion* um das Zentralmetall benutzt, zu Ergebnissen führt, die mit den experimentell ermittelten Ergebnissen sehr gut übereinstimmen. Dennoch muss man stets im Hinterkopf behalten, dass bei allen Übergangsmetallkomplexen, besonders aber bei Cr(III) und Ni(II)-Verbindungen, kleine Abweichungen, zwischen berechneten Bindungswinkel und aus Kristallstrukturdaten erhaltenen Bindungswinkeln, um das Metall auftreten können. Die mangelnde Berücksichtigung, der durch die d-Elektronen auf die Ligandenatome ausgeübten Kräfte, ist die Ursache dieser Abweichung. Der sogenannte „sin²“-Term berücksichtigt diese Kräfte ^[128].

$$(Gl.6.14) \quad E_\theta = 1/8 k_\theta \sin^2(2\theta)$$

Die Gleichung (6.14) trägt der Ausrichtung der d-Elektronen auf die Ecken des Oktaeders im oktaedrischen Komplex Rechnung, die zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Koordinationsoktaeders führt.

Diese Gleichung hat also Minima bei 0° , 90° und 180° und entspricht den Winkeln, die im Oktaeder auftreten. Die Kraftkonstante k_θ hängt von der Stärke des Ligandenfeldes und der Besetzung der d-Orbitale ab. Ein Maß für die Besetzung der d-Orbitale ist die Ligandenfeldstabilisierungsenergie LFSE. Diese wiederum beeinflusst die Stärke der Metall-Ligand-Bindungen. Somit ist k_θ direkt abhängig von den Kraftkonstanten für die Metall-Ligand-Bindung k_{ML} . Man kann sie deshalb über folgende Gleichung bestimmen:

$$(Gl. 6.15) \quad k_\theta = c \cdot n (k_{ML} + k_{ML'}) / 2$$

Während n für jedes Metall dessen LSFE in Dq angibt, ist c der einzige noch festzulegende Parameter. Er wird an einer Reihe von Kobalt(III)hexaaminokomplexen gefittet, bis die berechneten Strukturen eine möglichst genaue Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweisen ^[128].

6.2.5 Der Torsionsparameter (E_Φ)

Die Rotation um eine Einfachbindung oder um eine Mehrfachbindung sind zwei vollkommen verschiedene Vorgänge. Eine Änderung des Torsionswinkels um eine Doppelbindung führt zum Bindungsbruch und damit zur Bildung eines neuen Isomers, während die Rotation um eine Einfachbindung eine mehr oder weniger gehinderte Umwandlung eines Konformers in ein anderes ist. Trotzdem werden die beiden Potentiale oft durch die gleiche Funktion beschrieben, die einen Kosinusterm enthält (Gl. 6.4). Die Steilheit des Potentials und die Größe der Energiebarriere werden bestimmt durch die Kraftkonstante k_Φ . Die Kraftkonstante für den Torsionswinkel bei Einfachbindungen ist relativ gering.

Bei Mehrfachbindungen hingegen ist sie groß, da hier auch noch die Direktionalität der π - π -Wechselwirkung mit berücksichtigt werden muss. Durch eine große Kraftkonstante wird hier das Molekül, trotz der größeren Abstoßung der 1,4-Wechselwirkung, in eine planare Anordnung gezwungen.

6.2.6 Elektrostatische Wechselwirkungen (E_s)

Bei vielen *Molecular-Mechanics-Rechnungen* werden elektrostatische Wechselwirkungen nicht getrennt berücksichtigt. Da für Übergangsmetallverbindungen des gleichen Typs, wie z.B. Kobalt(III)-Komplexe mit aliphatischen Thioether- oder Aminliganden, die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Metall- und Ligandatom annähernd gleich groß ist, wird die elektrostatische Wechselwirkung einfach zusätzlich durch das Potential für die bindende Wechselwirkung mit berücksichtigt. Die auftretenden Abweichungen bei der Rechnung mit diesem vereinfachten Modell sind in den meisten Fällen minimal. Hingegen liegt bei Komplexen von Alkalimetallen und/oder Hydroxyliganden ein erheblicher ionischer Bindungsanteil vor. Dies kann durch eine Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt werden (Gl. 6.9). Zur genauen Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung bedarf es der Kenntnis der Ladungsverteilung im Molekül. Elektrostatische Potentiale werden zwar in einigen Fällen benutzt ^[129], aber die Ergebnisse zeigen, dass sie im Allgemeinen nicht nötig sind ^{[105], [130]}.

6.2.7 Wasserstoffbrückenbindungen (E_{hb})

Auch zur Berechnung der Wasserstoffbrückenbindungen muss die Ladungsverteilung im Molekül bekannt sein. Prinzipiell lassen sich Wasserstoffbrückenbindungen nach (Gl. 6.11) berechnen. In der vorliegenden Arbeit wurden weder elektrostatische Wechselwirkungen noch Wasserstoffbrückenbindungen in dem hier verwendeten Programm MOME97 ^[115] bei der Berechnung berücksichtigt.

6.2.8 Die out-of-plane-Funktion (E_δ)

Die out-of-plane-Funktion wird bei manchen Kraftfeldrechnungen angewendet, um planare Komplexe und aromatische Systeme zu berechnen. Ihre Funktion ist es, den Kräften der nichtbindenden Wechselwirkungen und der Torsionswechselwirkung entgegenzustehen:

$$(Gl. 6.16) \quad E_\delta = \frac{1}{2} k_\delta \delta^2$$

Im Kraftfeldprogramm MOME97 wird diese Funktion allerdings oft nicht berücksichtigt. Aromatische Systeme werden hier berechnet, indem die Bindungswinkel durch eine hohe Kraftkonstante bei 120° gehalten werden.

6.3 Die Parametrisierung

Im Kraftfeldprogramm MOME97 werden die einzelnen Wechselwirkungen zwischen den Atomen durch die genannten Gleichungen beschrieben. Die Summe aller Wechselwirkungen ergibt die gesamte Spannungsenergie des berechneten Moleküls. Woher bekommt man nun die Variablen für die Bindung, Bindungswinkel, Torsion und die nichtbindenden Wechselwirkungen?

Größen wie Bindungslängen und Bindungswinkel sind aus Kristallstrukturdaten ähnlicher, bereits bekannter Komplexverbindungen zugänglich. Die Kraftkonstanten für verschiedene Wechselwirkungen erhält man zum Beispiel aus spektroskopischen Daten ähnlicher Verbindungen^[107]. Die so gewonnenen Daten werden solange variiert, bis vernünftige Werte für Bindungslängen und Bindungswinkel bzw. deren Kraftkonstanten resultieren. Mit anderen Worten: Man rechnet viele bekannte Kristallstrukturen durch und vergleicht die berechneten Werte für die Bindungslängen und Bindungswinkel mit den experimentell bestimmten Werten.

Liegen diese Werte innerhalb tolerierbarer Grenzen, dann sind die gewählten Kraftfeldparameter universell für verschiedene Strukturen einsetzbar. Diesen Vorgang nennt man fitten des Kraftfeldes anhand von Kristallstrukturen. Nun ist man in der Lage, einen Komplex zu modellieren, den es noch nicht gibt und mit Kraftfeldrechnungen seine Struktur vorherzusagen. Erhält man dann noch experimentelle Daten von dem modelliertem Komplex, so kann man die experimentell ermittelten Kristallstrukturdaten mit den berechneten Werten vergleichen und dadurch Aussagen über die Güte des Kraftfeldes machen. Das untere Diagramm veranschaulicht einen solchen Parametrisierungsprozess:

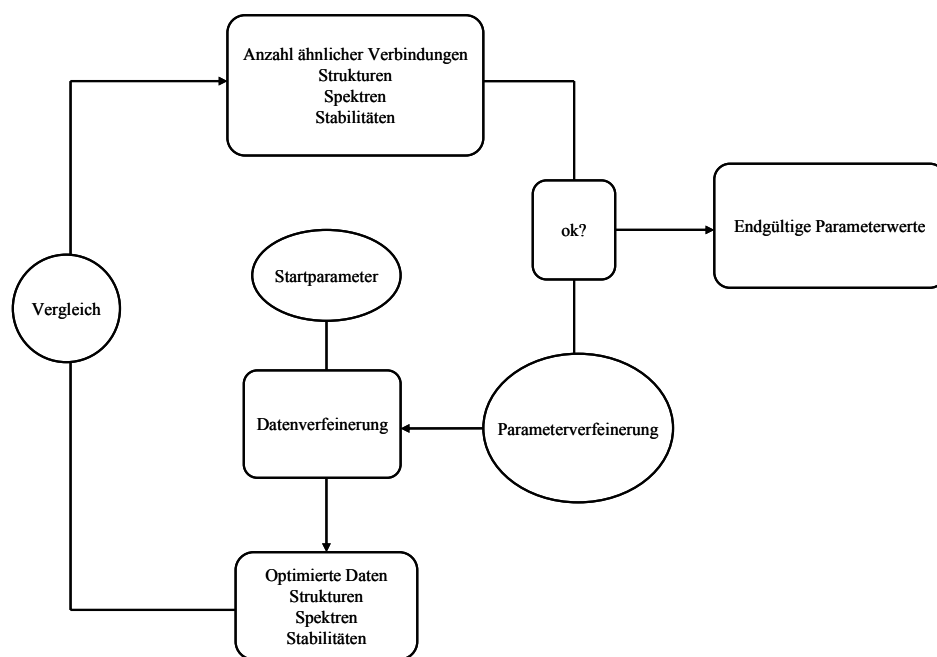


Abb. 6.4: Vorgehensweise bei der Parametrisierung.

Für die Berechnung unserer Komplexe vom Typ $M(\text{Ph}_2\text{PSS})_3\text{TEHP}_x$ war es notwendig, neue Kraftfeldparameter für die M-S und die M-O-Bindung einzuführen, da das Kraftfeldprogramm MOME97 nicht über solche Parametersätze verfügt und bisher für fünffach- und sechsfach koordinierte Übergangsmetalle benutzt wurde^{[107], [131]}. Metallionenabhängige Kraftfeldparameter sind abhängig von der Koordinationsgeometrie^[131].

Die Kraftkonstanten für die Bindungen wurden anhand zahlreicher ähnlicher Strukturen^{[133] - [146]} aus der *Cambridge-Structure-Database* (CSD-Datenbank)^[132] gefittet. Einige Kristallstrukturen, die für den Fit verwendet wurden, sind in Abschnitt 6.3.2 grafisch dargestellt. Die selbst entwickelten Parameter, die für die Berechnung der Strukturen verwendet wurden, werden im nächsten Abschnitt in tabellarischer Form vorgestellt.

6.3.1 Kraftfeldparameter der Metallkomplexe

Tab. 6.1: Metallunabhängige Bindungslängenparameter.

<i>Bindungstyp</i>	<i>k_r [mdyn Å⁻¹]</i>	<i>r_0 [Å]</i>
C _{aliph} -C _{aliph}	5.00	1.50
C _{arom} -C _{arom}	7.40	1.38
C _{arom} -H	5.00	0.97
C _{aliph} -P	2.60	1.80
C _{arom} -P	2.60	1.82
C _{arom} -Cl	6.20	1.81
C-O(P)	5.00	0.91
P-O(C)	3.20	1.69
P=O	7.30	1.45
P-S	3.19	2.01

Tab. 6.2: Metallunabhängige Bindungswinkelparameter.

<i>Winkeltyp</i>	k_θ [mdyn rad ⁻¹]	Φ_0 [rad]
C _{arom} -C _{arom} -C _{arom}	0.97	2.09
C _{aliph} -C _{aliph} -C _{aliph}	0.45	1.91
C _{arom} -C _{arom} -Cl	0.60	2.09
C _{arom} -C _{arom} -H	0.45	2.09
C _{aliph} -C _{aliph} -H	0.36	1.91
C _{arom} -C _{arom} -P	0.62	2.11
C _{aliph} -C _{aliph} -P	1.39	1.91
C _{aliph} -C _{aliph} -O	0.45	1.91
C _{arom} -P-C _{arom}	0.62	1.91
C _{aliph} -P-C _{aliph}	0.62	1.91
O(C)-P=O	1.39	2.00
P-C _{aliph} -H	0.62	1.91
P-O-C	1.39	2.07
S-P=S	0.61	1.91
S-P-C _{arom}	1.37	1.91
S-P-C _{aliph}	1.39	1.91

Tab. 6.3: Metallunabhängige Torsionswinkelparameter.

<i>Torsionstyp</i>	k_ϕ [mdyn rad ⁻¹]	m	Φ_0 [rad]
** - C _{aliph} -C _{aliph} - **	0.002	3	0.00
** - C _{arom} -C _{arom} - **	0.050	2	1.57
** - C _{arom} -C _{aliph} - **	0.005	6	0.52
** - C _{aliph} -O - **	0.080	3	0.05
** - C _{aliph} -P - **	0.072	3	0.00
** - C _{arom} -P - **	0.009	6	0.00
** - O(C)-P - **	0.052	3	0.64
** - O=P - **	0.052	3	0.39
** - P-S - **	0.009	3	1.05

Tab. 6.4: Metallunabhängige, nichtbindende Wechselwirkungsparameter.

<i>Atom</i>	$r_{vdW} [\text{\AA}]$	ε
C	1.90	0.044
Cl	1.80	0.050
H	1.44	0.024
O	1.70	0.055
P	2.10	0.146
S	2.00	0.185

Tab. 6.5: Metallabhängige Bindungslängenparameter.

<i>Metallion</i>	<i>Ordnungszahl</i>	$k_r (M-O)$ [mdyn $\text{\AA}^{-1}$]	$r_o (M-O)$ [$\text{\AA}$]	$k_r (M-S)$ [mdyn $\text{\AA}^{-1}$]	$r_o (M-S)$ [$\text{\AA}$]
Cr ^(III)	24	0.001	2.57	0.500	2.35
Fe ^(II)	26	0.004	2.54	0.504	2.54
Ni ^(II)	28	0.007	2.48	0.507	2.20
La ^(III)	57	0.049	2.46	0.548	2.87
Ce ^(III)	58	0.053	2.41	0.554	2.85
Pr ^(III)	59	0.056	2.35	0.115	2.84
Nd ^(III)	60	0.058	2.34	0.557	2.83
Pm ^(III)	61	0.062	2.32	0.561	2.82
Sm ^(III)	62	0.064	2.29	0.564	2.8
Eu ^(III)	63	0.066	2.35	0.567	2.78
Gd ^(III)	64	0.069	2.25	0.569	2.77
Tb ^(III)	65	0.070	2.23	0.570	2.76
Dy ^(III)	66	0.072	2.20	0.572	2.75
Ho ^(III)	67	0.073	2.19	0.574	2.74
Er ^(III)	68	0.074	2.16	0.575	2.73
Tm ^(III)	59	0.075	2.14	0.576	2.72
Yb ^(III)	70	0.076	2.11	0.577	2.71
Lu ^(III)	71	0.077	2.08	0.578	2.70

Fortsetzung von Tab. 6.5

<i>Metallion</i>	<i>Ordnungszahl</i>	$k_r (M-O)$ [mdynÅ ⁻¹]	$r_o (M-O)$ [Å]	$k_r (M-S)$ [mdynÅ ⁻¹]	$r_o (M-S)$ [Å]
Th ^(IV)	90	0.112	2.50	0.612	2.90
U ^(VI)	92	0.115	2.82	0.615	2.82
Am ^(III)	95	0.120	2.27	0.620	2.83
Cm ^(III)	96	0.122	2.25	0.622	2.85

Tab 6.6 Metallabhängige Bindungswinkelparameter.

<i>Winkeltyp</i>	k_θ [mdyn rad ⁻¹]	Φ_0 [rad]
S-Cr ^{III} -S	0.01	1.42
Cr ^{III} -S-P	0.03	1.52
Fe ^{III} -O-C	0.01	2.09
O-Fe ^{III} -O	0.01	3.087
S-Fe ^{III} -O	0.03	1.54
S-Fe ^{III} -S	0.03	1.54
Fe ^{III} -S-P	0.10	1.91
Ni ^{II} -S-P	0.03	1.54
S-Ni ^{II} -S	0.1	1.91
La ^{III} -S-P	0.03	1.54
S-La ^{III} -S	0.1	1.91
Ce ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Ce ^{III} -S	0.01	1.31
Pr ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Pr ^{III} -S	0.01	1.31
Nd ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Nd ^{III} -S	0.01	1.31
Pm ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Pm ^{III} -S	0.01	1.31
Sm ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Sm ^{III} -S	0.01	1.31

Fortsetzung von Tab. 6.6

<i>Winkeltyp</i>	k_θ [mdyn rad-1]	Φ_0 [rad]
Eu ^{III} -O-P	0.05	2.00
Eu ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Eu ^{III} -O	0.01	1.31
S-Eu ^{III} -S	0.01	1.31
Gd ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Gd ^{III} -S	0.01	1.31
Tb ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Tb ^{III} -S	0.01	1.31
Dy ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Dy ^{III} -S	0.01	1.31

Tab. 6.7: Metallabhängige Bindungswinkelparameter.

<i>Winkeltyp</i>	k_θ [mdyn rad-1]	Φ_0 [rad]
Ho ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Ho ^{III} -S	0.00	1.31
Er ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Er ^{III} -S	0.01	1.31
Gd ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Gd ^{III} -S	0.01	1.31
Tm ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Tm ^{III} -S	0.01	1.31
Yb ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Yb ^{III} -S	0.01	1.31
Lu ^{III} -S-P	0.03	1.52
S-Lu ^{III} -S	0.01	1.31
U ^{VI} -S-P	0.03	1.52
U ^{VI} -O-C	0.15	2.26
O-U ^{VI} -O	0.01	3.09
S-U ^{VI} -O	0.03	1.54
S-U ^{VI} -S	0.01	1.24

Fortsetzung von Tab. 6.7

<i>Winkeltyp</i>	<i>k_θ [mdyn rad-1]</i>	<i>Φ₀ [rad]</i>
Th ^{IV} -S-P	0.03	1.52
S-Th ^{IV} -S	0.01	1.20
Am ^{III} -S-P	0.03	1.52
Am ^{III} -O-P	0.05	2.00
S-Am ^{III} -O	0.01	1.31
S-Am ^{III} -S	0.01	1.31
Cm ^{III} -S-P	0.03	1.52
Cm ^{III} -O-P	0.05	2.00
S-Cm ^{III} -O	0.01	1.31
S-Cm ^{III} -S	0.01	1.31

Die nichtbindenden Wechselwirkungsparameter ε für das Metall können unberücksichtigt bleiben, da in unserem Falle das Metallion, aufgrund der hohen Koordinationszahlen (6-9), stark abgeschirmt ist und man davon ausgehen kann, dass für das Metall keine 1-3 Wechselwirkungen auftreten ^[147]. Anders verhält es sich beispielsweise bei quadratisch-planaren Metallkomplexen, die aufgrund ihrer geringen Abschirmung 1-3 Wechselwirkungen zeigen können.

Die Güte der Parameterwerte lässt sich am eindrucksvollsten zeigen, wenn wir bekannte Kristallstrukturen mit den Strukturen aus den *Molecular-Mechanics-Rechnungen* vergleichen. Zu diesem Zwecke sind auf den nächsten Seiten die „echten“ Kristallstrukturen einiger Komplexe und die entsprechenden berechneten Strukturen aufgeführt. Dabei sind auf der linken Seite Kristallstrukturen, die aus der CSD-Datenbank ^[132] recherchiert wurden, abgebildet und auf der rechten Seite die berechneten Strukturen, die zum besseren Vergleich über die tatsächliche Struktur gelegt wurden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem sogenannten *Overlay*.

6.3.2 Grafische Darstellung der Kristallstrukturen aus der CSD-Datenbank im Vergleich zu den berechneten Strukturen

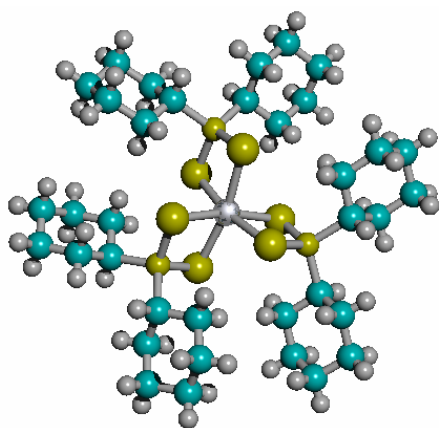


Abb. 6.5: Kristallstruktur von $[\text{Cr}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_3]$ ^[141].

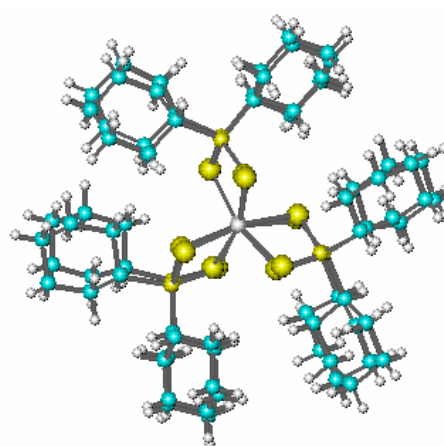


Abb. 6.6: *Overlay* von $[\text{Cr}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_3]$.
RMS-Fehler (bezogen auf die Koordinationssphäre): 0.108 Å

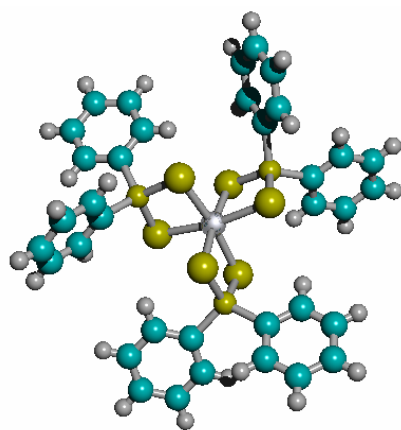


Abb. 6.7: Kristallstruktur von $[\text{Cr}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2\}_3]$ ^[141].

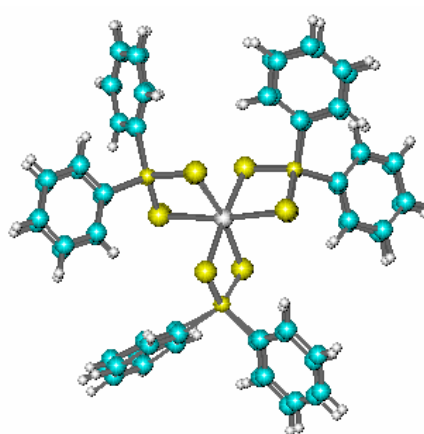


Abb. 6.8: *Overlay* von $[\text{Cr}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2\}_3]$.
RMS-Fehler (bezogen auf die Koordinationssphäre): 0.038 Å

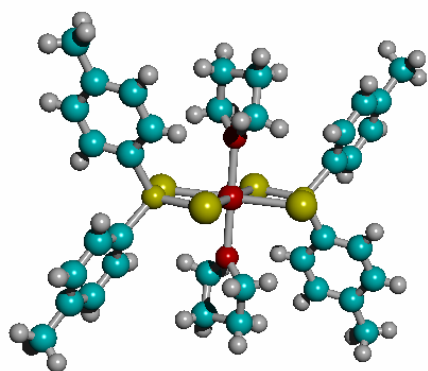


Abb. 6.9: Kristallstruktur von $[\text{Fe}\{(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{PS}_2\}_2(\text{THF})_2]$ ^[143].

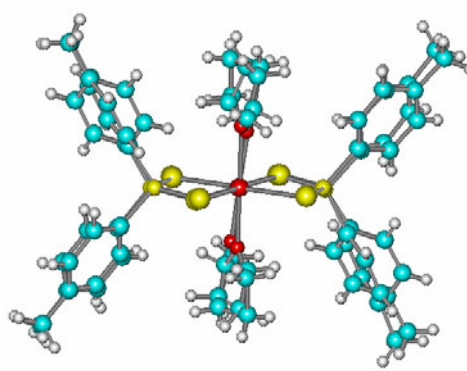


Abb. 6.10: *Overlay* von $[\text{Fe}\{(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{PS}_2\}_2(\text{THF})_2]$.
RMS-Fehler (bezogen auf die Koordinationssphäre): 0.247 Å

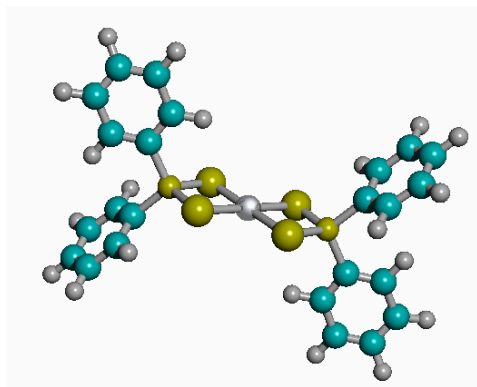


Abb. 6.11: Kristallstruktur von $[\text{Ni}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2\}_2]$ ^[146].

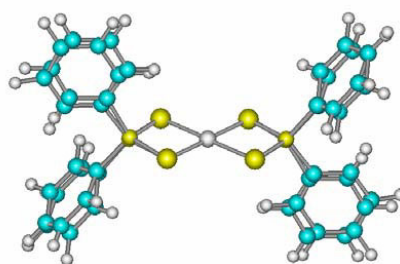


Abb. 6.12: *Overlay* von $[\text{Ni}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2\}_2]$.
RMS-Fehler (bezogen auf die Koordinationssphäre): 0.025

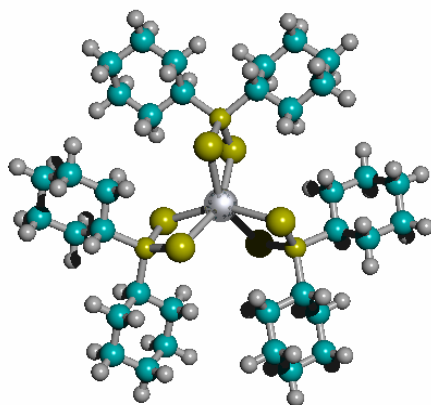


Abb. 6.13: Kristallstruktur von $[\text{Pr}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_3]$ ^[134].

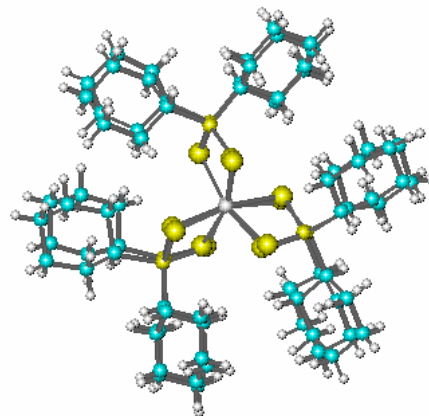


Abb. 6.14: *Overlay* von $[\text{Pr}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_3]$.
RMS-Fehler (bezogen auf die Koordinationssphäre): 0.139 Å

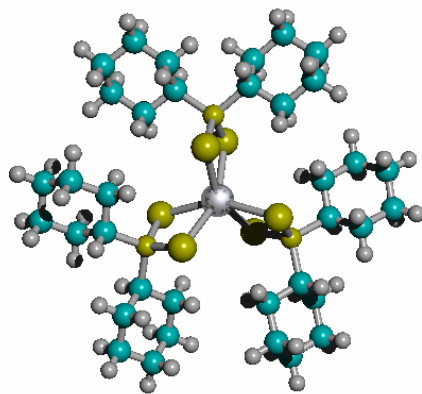


Abb. 6.15: Kristallstruktur von $[\text{Sm}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_3]$ ^[134].

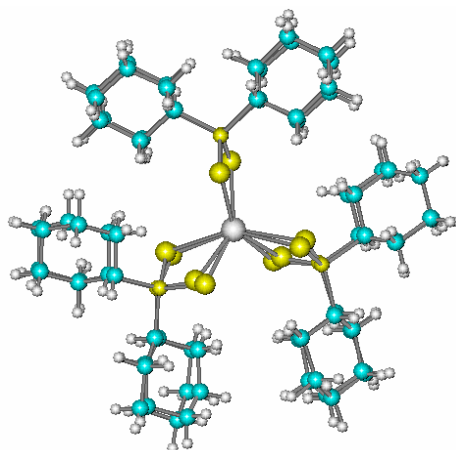


Abb. 6.16: *Overlay* von $[\text{Sm}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_3]$.
RMS-Fehler (bezogen auf die Koordinationssphäre): 0.138 Å

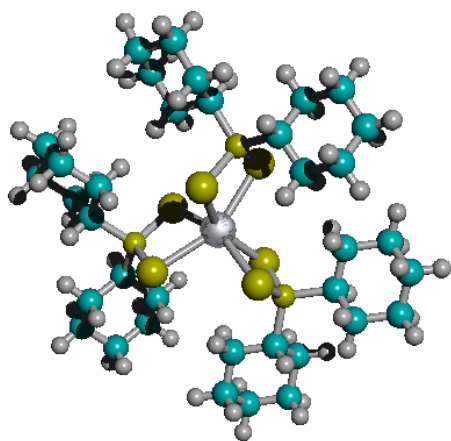


Abb. 6.17: Kristallstruktur von $[\text{Dy}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_3]$ ^[145].

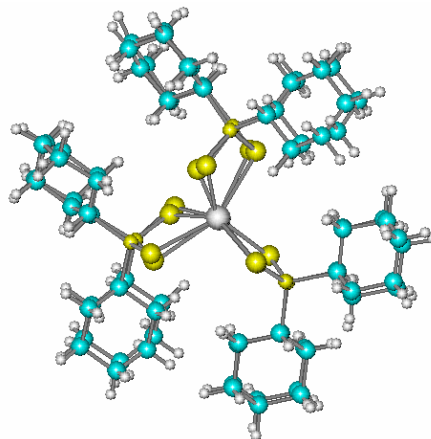


Abb. 6.18: *Overlay* von $[\text{Dy}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_3]$.
RMS-Fehler (bezogen auf die Koordinationssphäre): 0.156 Å

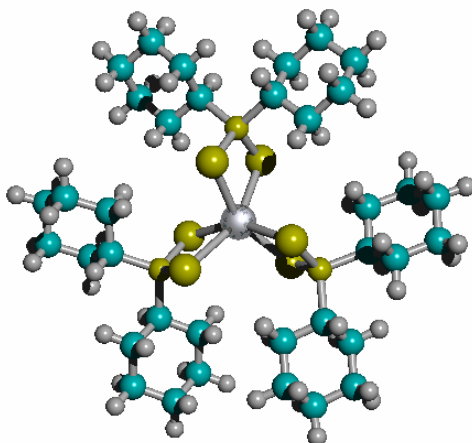


Abb. 6.19: Kristallstruktur von $[\text{Lu}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_3]$ ^[145].

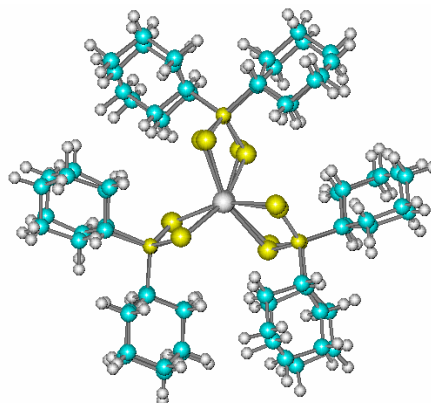


Abb. 6.20: *Overlay* von $[\text{Lu}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_3]$.
RMS-Fehler (bezogen auf die Koordinationssphäre): 0.065 Å

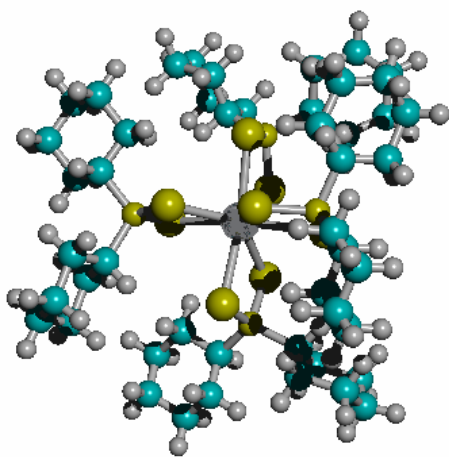


Abb. 6.21: Kristallstruktur von $[\text{Th}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_4]$ ^[138].

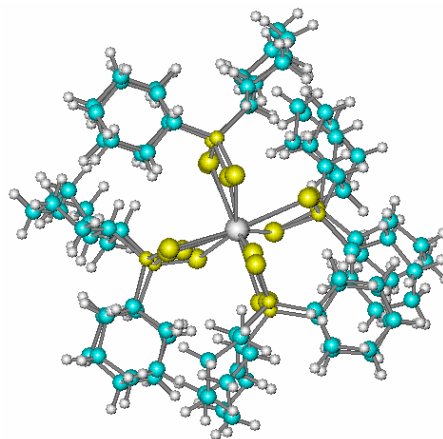


Abb. 6.22: *Overlay* von $[\text{Th}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2\}_4]$.
RMS-Fehler (bezogen auf die Koordinationssphäre): 0.221 Å

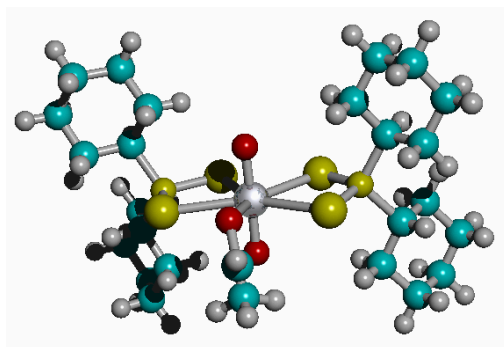


Abb. 6.23: Kristallstruktur von $[\text{UO}_2\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2(\text{EtOH})\}_4]$ ^[133].

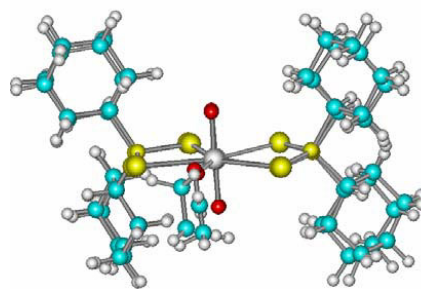


Abb. 6.24: *Overlay* von $[\text{UO}_2\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PS}_2(\text{EtOH})\}_4]$.
RMS-Fehler (bezogen auf die Koordinationssphäre): 0.141 Å

Die folgende Tabelle zeigt die gute Korrelation zwischen den berechneten und den aus der Röntgenstrukturanalyse entnommenen Bindungsabständen ^{[133]-[146]}.

Tab. 6.8 Übersicht der Metall-Schwefel-Bindungslängen.

<i>Komplex</i>	<i>Koordinations- zahl</i>	<i>M-S Abstand aus x-ray-Daten</i>	<i>M-S Abstand berechnet mit MOMECC97</i>
[Cr{(C ₆ H ₅) ₂ PS ₂ } ₃]	6	2.429	2.418
[Cr{(C ₆ H ₁₁) ₂ PS ₂ } ₃].	6	2.450	2.428
[Fe{(p-C ₆ H ₄ Me) ₂ PS ₂ } ₂ (THF) ₂]	6	2.544	2.517
[Ni{(C ₆ H ₅) ₂ PS ₂ } ₂].	4	2.236	2.241
[Pr{(C ₆ H ₁₁) ₂ PS ₂ } ₃]	6	2.843	2.795
[Sm{(C ₆ H ₁₁) ₂ PS ₂ } ₃]	6	2.788	2.763
[Dy{(C ₆ H ₁₁) ₂ PS ₂ } ₃]	6	2.741	2.745
[Lu{(C ₆ H ₁₁) ₂ PS ₂ } ₃]	6	2.692	2.704
[Th{(C ₆ H ₁₁) ₂ PS ₂ } ₄]	8	2.911	2.933
[UO ₂ {(C ₆ H ₁₁) ₂ PS ₂ (EtOH)} ₄]	7	2.868	2.879

6.3.3 Vereinfachungen bei Kraftfeldrechnungen

Wenn man Kraftfeldrechnungen zur Aufklärung der Struktur und physikalischen Eigenschaften von Metallkomplexen benutzt, so werden dabei mehrere Vereinfachungen notwendig, die bei der Analyse der Ergebnisse immer beachtet werden müssen. Ein Problem beim Erstellen von Kraftfeldern ist, dass die Kristallstrukturen von Metallkomplexen mit dem beteiligten Gegen-Ion variieren. Es ist daher von Vorteil, möglichst viele unterschiedliche Kristallstrukturen verschiedener Komplexe mit unterschiedlichem Gegen-Ion in die Parametrisierung einzubeziehen. Die durch verschiedene Gegen-Ionen auftretenden Effekte werden hierdurch gemittelt. Bei der Berechnung physikalisch-chemischer Eigenschaften von Metallkomplexen kann man so den Einfluss des Gegen-Ions vernachlässigen. Da bei unseren Komplexen, außer dem einfach negativ geladenen Liganden, kein Gegen-Ion auftritt, kann dieser Effekt bei der Parametrisierung des verwendeten Kraftfeldprogramms vernachlässigt werden.

Ein anderes Problem stellt in diesem Zusammenhang die Solvation dar. Bei Kraftfeldrechnungen werden die Komplexe als unsolvatisiert, also gewissermaßen als nackte Moleküle angesehen. Viele der *Molecular-Mechanics-Rechnungen* betreffen jedoch Komplexeigenschaften in Lösung, so dass man den Solvationseffekt berücksichtigen sollte. Für kleine organische Moleküle existiert ein Modellansatz zur Berechnung der freien Solvatationsenthalpie ^[148].

$$(Gl. 6.17) \quad G_{sol} = G_{cav} + G_{vdw} + G_{es}$$

G_{cav} ist die freie Enthalpie für den Lösungsmittelhohlraum. G_{vdw} ist die freie Enthalpie für die van-der-Waals Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff. G_{es} ist die freie Enthalpie für die elektrostatische Polarisationswechselwirkung des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff.

Da für die Berechnung des Energieterms G_{es} die Ladungsverteilung im Molekül berechnet werden muss, diese aber für Metallkomplexe nur durch aufwendige *ab-initio-Rechnungen* ^{[149] - [151]} oder durch Berechnung des Ladungsgleichgewichtes im Molekül (allerdings noch nicht eingesetzt bei Metallkomplexen) ^[152] erhalten werden kann, vernachlässigen wir bisher noch den Einfluss der Solvation bei unseren Kraftfeldrechnungen.

Für *Molecular-Mechanics-Rechnungen* erhält man die Energien einzelner Konformere eines Übergangsmetallkomplexes in Einheiten von kJ/mol. Die so ermittelte Spannungsenergie ist sowohl abhängig vom verwendeten Kraftfeld (Funktion und Parameter) als auch vom Molekül selbst. (Stöchiometrie, Konstitution, Konformation, Konfiguration). Sie hat aber keine Bedeutung als Absolutwert, sondern gewinnt ihre Signifikanz, wenn sie z.B. in Beziehung zu Spannungsenergien von Konformeren gesetzt wird. Hier kann sie Tendenzen aufzeigen. Die Aussagekraft ist jedoch kritisch von Fall zu Fall zu prüfen.

6.3.4 Zielsetzung

Wie bereits in Kapitel V, wo die Stöchiometrie des Extraktionsgleichgewichtes im System $(ClPh)_2PSSH/TEHP$ ermittelt wurde, unterscheiden sich die Komplexe der Actinoiden von denen der Lanthanoide, da sie eine unterschiedliche Anzahl an $TEHP$ binden. Des Weiteren haben thermodynamische Daten gezeigt, dass die Triebkraft der Reaktion durch die frei werdende Energie ΔH bei der Bindungsbildung zwischen Metallion und den Liganden bzw. Synergisten bestimmt wird. Die gleichzeitige Abnahme der Entropie ΔS wirkt dem entgegen. Dabei haben wir festgestellt, dass der ausschlaggebende Faktor für die hohe Selektivität des $(ClPh)_2PSSH/TEHP$ -Systems meist aus den zum Teil sehr großen Unterschieden der Entropieterme resultiert.

Ausgehend von der Erwartung, dass die Geometrie der Actinoiden-Komplexe und die damit verbundene Spannungsenergie des Moleküls, sich grundlegend von denen der Lanthanoiden-Komplexe unterscheidet, wurden die Komplexe in einer *MM-Studie* eingehend untersucht, um Strukturvorstellungen von diesen Verbindungen zu erlangen. Für die Berechnung der synergistischen Komplexe beschränken wir uns auf das Am^{3+} und Eu^{3+} . Beide Metallionen können stellvertretend für die übrigen Metallionen, die Unterschiede zwischen Actinoiden- und Lanthanoiden-Komplexe aufzeigen.

Ein anderer Aspekt, der ein wenig verwundert hat, war die Tatsache, dass die Metallionen, die eine geringere Anzahl an Synergisten tragen, besser in die organische Phase extrahiert werden, als die Metallionen, die mehrere $TEHP$ -Moleküle binden. Würde man doch erwarten, dass der in organischer Phase (Toluol, bzw. tert-Butylbenzol) gelöste Synergist, der eine höhere Affinität zu den Lanthanoiden zeigt, diese bevorzugt in die organische Phase transportieren sollte, als die weniger bevorzugten Actinoiden. Möglicherweise können die berechneten Strukturen eine Hilfe zur Erklärung dieses Phänomens sein.

6.3.5 Berechnung der Bindungsabstände und Spannungsenergien von Am- und Eu-Komplexen

Nach *Ionova* et al. beeinflusst der neutrale sauerstoffhaltige Synergist die Kovalenz der Metall-Schwefel-Bindung ^[35], insbesondere für die dreiwertigen Actinoiden. Dabei werden besonders hohe Selektivitäten postuliert, wenn der kovalente Charakter der Metall-Schwefelbindung für die Actinoiden besonders groß ist und für die Lanthanoiden relativ klein ist. Da der Abstand zwischen dem Metallzentrum und den Schwefelatomen mit MM-Rechnungen untersucht werden kann, erhalten wir einen Hinweis auf die Richtigkeit dieser Theorie.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten besitzen wir, wie bereits in Kapitel V gezeigt, eine klare Vorstellung über die Anzahl und Art der gebundenen Liganden. Die Richtigkeit dieser Ergebnisse wird durch jüngste EXAFS- Daten unterstützt ^{[100], [153]}.

In Kapitel IV haben wir festgestellt, dass sterisch anspruchsvolle Phosphate zu besonders hohen Abtrennfaktoren führen. Um diesen Effekt mittels MM-Rechnungen zu untersuchen, betrachten wir im Folgenden, neben dem bereits ausführlich untersuchten Synergisten *TEHP* (Tris(2-ethylhexyl)-phosphat), den sterisch weniger anspruchsvollen Synergisten *TMP* (Trimethylphosphat). Tabelle 6.9 gibt einen Überblick der berechneten Bindungsabstände und Spannungsenergien.

Tab. 6.9: Übersicht der berechneten Bindungsabstände mit $L = (ClPh)_2PSSH$ 1.

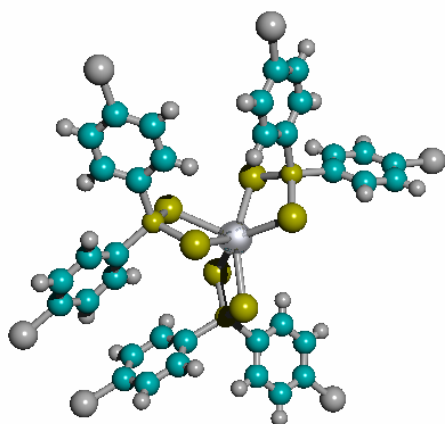
<i>Komplex</i>	<i>berechneter M-O Abstand [$\text{\AA}$]</i>	<i>berechneter M-S Abstand [$\text{\AA}$]</i>	<i>Spannungsenergie [kJ/mol]</i>
AmL_3	-	2.73	5.15
EuL_3	-	2.78	4.67
$AmL_3(TMP)_1$	2.26	2.76	151.68
$EuL_3(TMP)_3$	2.53-2.80	2.81-2.84	428.19
$AmL_3(TEHP)_1$	2.33	2.76	223.82
$EuL_3(TEHP)_3$	2.55-2.96	2.85-2.89	586.77

Wie zu erwarten, sind die Spannungsenergien für die Eu-Komplexe größer als für die entsprechenden Am-Komplexe. Aufgrund der höheren Anzahl an koordinierten Synergisten kommt es zu einer starken Verzerrung der Molekülgeometrie. Das sterisch besonders anspruchsvolle TEHP führt demgemäß zu einer stärkeren Verzerrung des Komplexes als das wesentlich kleinere TMP-Molekül. Daraus resultieren die großen Unterschiede in der Spannungsenergie. Die Verzerrung des Komplexes erkennt man auch an den Bindungslängen, die bei den Eu-Komplexen stark variieren können. Des Weiteren bestätigt sich, der im Vergleich zu Eu, kovalentere Bindungscharakter der M-S Bindung für das Am. Diese weisen in allen berechneten Komplexen einen kleineren Bindungsabstand als die entsprechenden Eu-Komplexe aus. Wir erkennen auch, dass durch die Hinzunahme des Synergisten der Bindungsabstand M-S größer wird. Auch das war zu erwarten, da durch den elektronenziehenden Sauerstoff des Synergisten, die Elektronendichte am Metallatom verringert wird und es dadurch zu einer Aufweitung der Metall-Schwefel-Bindung kommt. Diese Ergebnisse stehen somit in Einklang mit den Theorien von *Ionova*^[35].

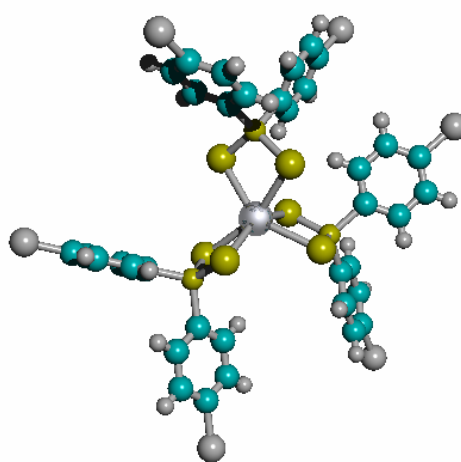
Möglicherweise ist die zum Teil recht starke Verzerrung der Eu-Komplexe dafür verantwortlich, dass diese, obwohl sie mehr Synergisten aus der organischen Phase komplexieren können, schlechter in die unpolare organische Phase transportiert werden. Es leuchtet ein, dass bei einem verzerrten Komplex, die Ladungsdichten asymmetrisch verteilt sind und somit zu einer höheren Polarität des Komplexes führen. Der „unpolarere“ Am-Komplex kann dementsprechend vom unpolaren organischen Lösungsmittel besser solvatisiert werden als der „polarere“ Eu-Komplex. Mit quantenmechanischen *ab-initio-Rechnungen* auf hohem Niveau könnten genauere Aussagen über die Ladungsdichteverteilungen gemacht werden. Dies würde hier jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen und wird daher nicht berücksichtigt.

Es sei angemerkt, dass die Berechnung, insbesondere der *TEHP*-Komplexe, bei denen bis zu 315 Atome optimiert werden und über 20000 intramolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt sind, trotz des relativ einfachen Ansatzes der MM-Theorie, je nach Rechnerleistung, bis zu mehrere Tage in Anspruch nehmen kann.

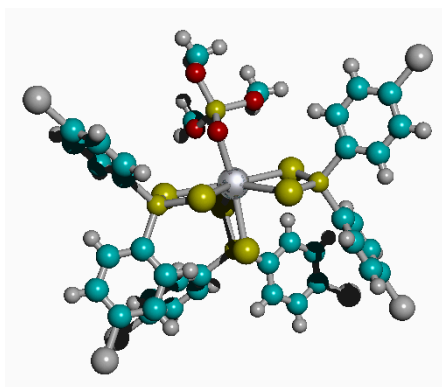
Auf den nächsten Seiten folgen die Abbildungen der berechneten Molekülgeometrien. Zunächst sind die vollständigen Komplexe abgebildet, die aufgrund ihrer Komplexität jedoch zum Teil nur schwer zu erfassen sind. Zum besseren Verständnis der Strukturen werden daher im Anschluss die Moleküle ohne die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome abgebildet, so dass die durch den Synergisten verursachte Verzerrung des Komplexes besser wahrgenommen werden kann.



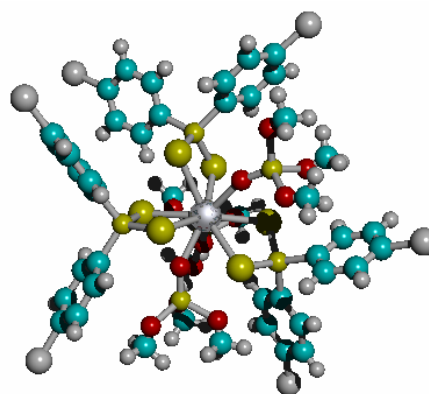
**Abb. 6.25: berechneter
AmL₃ Komplex.**



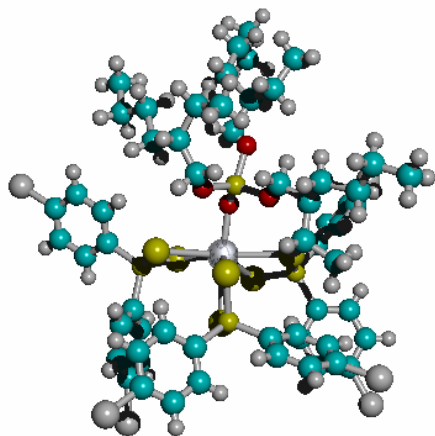
**Abb. 6.26: berechneter
EuL₃-Komplex.**



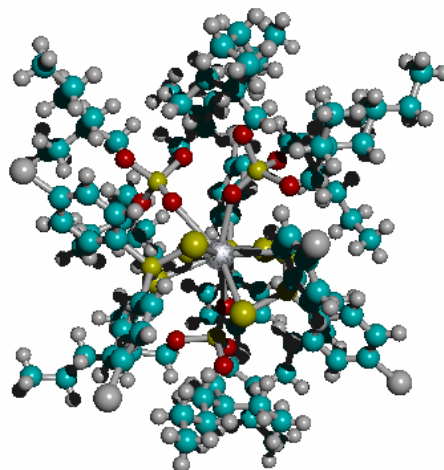
**Abb. 6.27: berechneter
AmL₃(TMP)₁ Komplex.**



**Abb. 6.28: berechneter
EuL₃(TMP)₃ Komplex.**

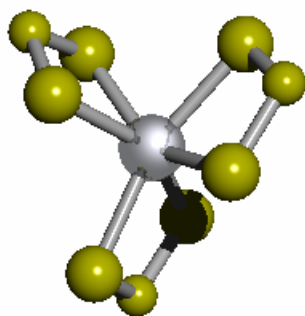


**Abb. 6.29: berechneter
 $\text{AmL}_3(\text{TEHP})_1$ Komplex.**

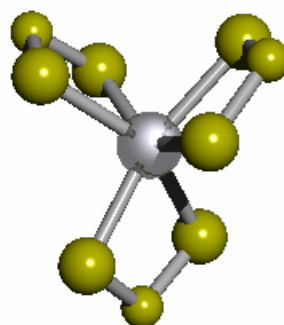


**Abb. 6.30: berechneter
 $\text{EuL}_3(\text{TEHP})_3$ Komplex.**

Um die Bindungsverhältnisse am Metallatom leichter erkennen zu können, werden auf den folgenden Abbildungen nur die direkten Bindungspartner dargestellt.



**Abb. 6.31: berechneter
 AmL_3 Komplex ohne C, H, Cl.**



**Abb. 6.32: berechneter
 EuL_3 -Komplex ohne C, H, Cl.**

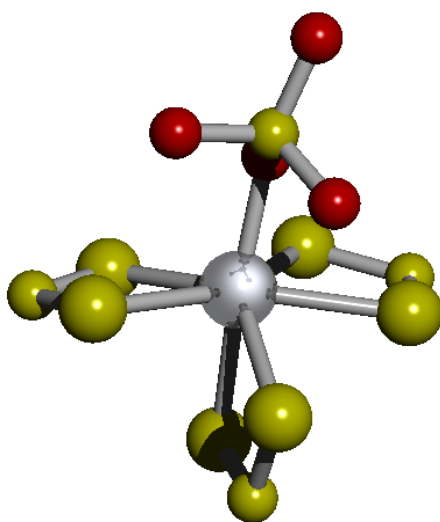


Abb. 6.33: berechneter
AmL₃(TMP)₁ Komplex ohne C, H, Cl.

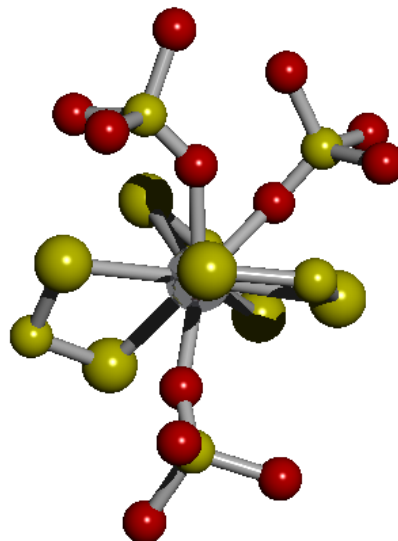


Abb. 6.34: berechneter
EuL₃(TMP)₃ Komplex ohne C, H, Cl.

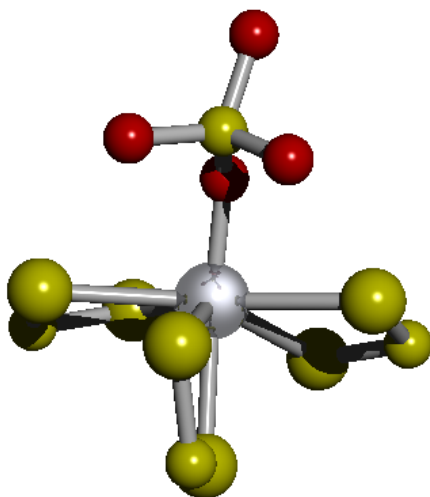


Abb. 6.35: berechneter
AmL₃(TEHP)₁ Komplex ohne C, H, Cl.

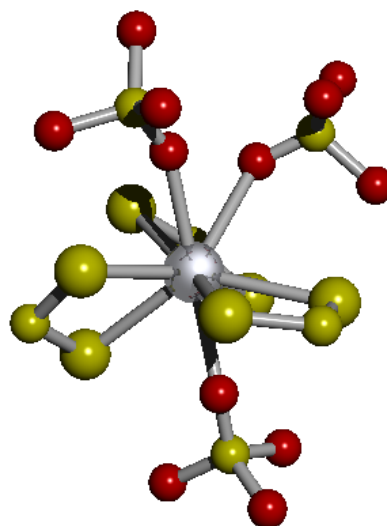


Abb. 6.36: berechneter
EuL₃(TEHP)₃ Komplex ohne C, H, Cl.

Kapitel VII

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit präsentiert Zweiphasensysteme auf dem Gebiet der selektiven Extraktion der Minoren Actinoiden Americium und Curium.

In **Kapitel I** wurde der Sinn und Zweck einer solchen Abtrennung erläutert. Es wurde gezeigt, dass durch eine erfolgreiche Abtrennung der langlebigen Radionuklide (Partitioning) mit anschließender Vernichtung durch das Verfahren der Transmutation, die Langzeitradiotoxizität im Endlager für radioaktiven Abfall erheblich reduziert werden kann.

In **Kapitel II** wurden Liganden auf Basis der Dithiophosphinsäuren vorgestellt, die eine hohe Selektivität gegenüber den Minoren Actinoiden (*MA*) aufweisen. Es wurde gezeigt, wie solche Verbindungen auf recht elegante Art und Weise synthetisiert werden können. Dabei wurde darauf geachtet, eine Syntheseroute zu finden, die eine hohe Variationsbreite zur Darstellung von Dithiophosphinsäuren ermöglicht. Es hat sich gezeigt, dass die nucleophile Spaltung von Perthiophosphonsäureanhydriden durch metallorganische Reagenzien^{[46], [47]} eine geeignete Methode darstellt. Sie ermöglicht die gezielte Variation der Substituenten an der PSSH-Gruppe und erlaubt nahezu unbegrenzte Möglichkeiten, unterschiedliche Dithiophosphinsäurederivate herzustellen. Bei den synthetisierten Molekülen wurden bestimmte Endgruppen gezielt verändert, um bei den Extraktionsexperimenten, die in Kapitel IV beschrieben sind, gewisse Trends zu erkennen. Die zum Teil völlig neuen Verbindungen wurden anhand von Kernresonanz-, Massenspektren und Elementaranalysen charakterisiert. Die entsprechenden Daten und Versuchsvorschriften können dem Kapitel III (Präparativer Teil) entnommen werden.

Kapitel III besteht aus dem präparativem Teil, in dem alle durchgeführten Experimente ausführlich beschrieben sind und Auskunft darüber gibt, welche Geräte, Software und Chemikalien für das Erstellen dieser Arbeit zum Einsatz kamen.

In **Kapitel IV** wurden die aus Kapitel II vorgestellten Liganden, in Hinblick auf ihre Extraktionseigenschaften untersucht. Dabei wurden alle relevanten Faktoren, die die Extraktionseigenschaften beeinflussen können, gezielt variiert. So wurde beispielsweise der pH-Bereich, bei dem extrahiert wurde, variiert oder eine unterschiedliche Kombination von Synergisten und Ligand ausprobiert. Dabei konnten eine Vielzahl der Liganden außergewöhnlich hohe Abtrennfaktoren erzielen. Es hat sich gezeigt, dass sterisch anspruchsvolle Synergisten, die zu der Gruppe der Phosphate zählen, wie beispielsweise *TEHP*, zu besonders hohen Abtrennfaktoren führen.

Für die technische Anwendung eines selektiven Extraktionsprozesses ist es von Vorteil, wenn die Abtrennung der Minoren-Actinoiden aus stark sauren Lösungen erfolgen kann. Mit der Erwartungshaltung, dass besonders azide Dithiophosphinsäuren dementsprechend besonders günstige Extraktionseigenschaften aufweisen sollten, wurden einige Dithiophosphinsäuren, mittels potentiometrischer Titration, bezüglich ihrer Säurestärke untersucht. Die Problematik dabei war, dass die Dithiophosphinsäuren sich nicht in reinem Wasser lösen. Sie sind lediglich im alkalischen Bereich gut löslich. Um dennoch eine Bestimmung der pKs-Werte durchführen zu können, wurde ein sogenannter Kosolvent eingesetzt. Eine Mischung aus 40% 1,4-Dioxan und 60% Wasser hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen. Um eine Vergleichbarkeit mit anderen pKs-Werten, die sich in der Literatur üblicherweise auf reine wässrige Medien beziehen, zu gewährleisten, wurde eine Extrapolation nach der *Yasuda-Shedlovsky-Methode* ^{[86], [87]} durchgeführt. Diese Methode ermöglicht es, pKs-Werte anzugeben, die für ein reines wässriges Medium gelten. Die ermittelten pKs-Werte lagen bei den untersuchten aromatischen Dithiophosphinsäuren im Bereich zwischen 3.2 und 3.7 sehr dicht beieinander. Die untersuchten Verbindungen sind somit als relativ starke Säuren einzuordnen.

Es hatte sich herausgestellt, dass es keinen klaren Zusammenhang zwischen der Säurestärke und den erzielbaren Selektivitäten der Dithiophosphinsäuren gab. Jedoch hat es sich gezeigt, dass azidere Dithiophosphinsäuren, wie $(\text{Cl}_2\text{Ph})_2\text{PSSH}$ **24** (pKs : 3.17), besonders hohe Verteilungskoeffizienten aufweisen. Allerdings geht dies zu Lasten der Selektivität. Man muss also stets beide Eigenschaften gegeneinander abwägen.

Betrachtet man alle diese Faktoren, so erweist sich die Kombination von $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ **1** und dem Synergisten *TEHP* als besonders vorteilhaft für eine selektive Extraktion der dreiwertigen Actiniden bei genügend hohen Verteilungskoeffizienten. Das Extraktionssystem $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ wurde daher in **Kapitel V** intensiv untersucht.

In **Kapitel V** wurde herausgearbeitet, wie man mit geeigneten Extraktionsexperimenten die Stöchiometrie des Extraktionsgleichgewichtes ermitteln kann und wie thermodynamische Daten über die Messung von Verteilungskoeffizienten zugänglich sind. Zu diesem Zwecke wurden über 600 Verteilungskoeffizienten und 300 Abtrennfaktoren von 16 verschiedenen Metallionen ermittelt. Aufgrund dieser breiten Basis an Daten konnten grundlegende Aspekte herausgefunden werden.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Komplexe der Lanthanoide in ihrer Zusammensetzung von den Komplexen des Americiums und Curiums unterscheiden. Die Lanthanoide komplexieren neben drei Liganden, zusätzlich zwei bis drei Synergisten. Im Gegensatz komplexieren Am^{3+} und Cm^{3+} neben den drei Liganden lediglich einen Synergisten. Die Zusammensetzung der Komplexe konnte durch die durchgeführten *Slope Analysen* ermittelt werden. Es hat sich gezeigt, dass die Interpretation dieser Daten problematisch war, da sie auf unterschiedliche Art gedeutet werden konnten.

Die Ergebnisse konnten erst verifiziert werden, nachdem durch Aufnahme von konzentrationsabhängigen Kernresonanzspektren, Klarheit über das Aggregationsverhalten der untersuchten Dithiophosphinsäure $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ **1** bestand.

Es konnte gezeigt werden, dass sich in Toluol sowohl die monomere als auch die dimerisierte Spezies von $(ClPh)_2PSSH$ 1 befindet. Das Maß der Dimerisierung ist abhängig von der eingesetzten Konzentration des Liganden. Der Anteil an Monomer beträgt in Toluol bei einer Konzentration von 0.5 mol/l etwa 30%.

Es ist daher verständlich, warum in der Fachliteratur ^{[23], [98]} die Daten aus *Slope Analysen* unterschiedlich interpretiert werden. Denn ohne genaue Kenntnis der tatsächlichen Konzentrationsverhältnisse, ist eine Deutung der *Slope Analysen* zwangsläufig mit Fehlern behaftet.

Die aus **Kapitel V** ermittelten, thermodynamischen Daten waren ein weiterer wichtiger Schritt zum Verständnis der selektiven Eigenschaften des $(ClPh)_2PSSH/TEHP$ Systems. Es konnte gezeigt werden, dass die Triebkraft der Reaktion durch die freiwerdende Energie bei der Bindungsbildung bestimmt wird. Die dabei auftretende Entropieabnahme wirkt dem entgegen, wird jedoch bei allen untersuchten Komplexen durch die Enthalpie (ΔH) überkompensiert, so dass in der Bilanz die Reaktion exergonisch verläuft ($\Delta G < 0$). Der Entropieterm scheint aber der ausschlaggebende Faktor für die hohe Selektivität des untersuchten Extraktionssystems zu sein. So ist etwa der hohe Abtrennfaktor $SF_{Am/Eu}$ damit zu erklären, dass der Eu-Komplex einen wesentlich ungünstigeren Entropieterm aufweist als der Am-Komplex. Dieser Sachverhalt macht Sinn, da beide Komplexe offensichtlich, aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an gebundenen Synergisten, unterschiedliche Geometrien aufweisen und somit die Ordnung des Systems in unterschiedlichem Maße beeinflussen.

Da ein Zweiphasensystem untersucht wurde, spielt nicht nur die Stabilität der Komplexe eine wichtige Rolle, sondern auch deren Löslichkeit in der polaren bzw. unpolaren Phase. Die in der unpolaren Phase gelösten Liganden und Synergisten sollen das entsprechende Metallion komplexieren und in die organische Phase überführen. Man hätte somit eigentlich erwartet, dass der Eu-Komplex, aufgrund seiner höheren Anzahl an Synergisten, besser in die unpolare Phase transportiert wird als das Am. Offensichtlich ist dies nicht der Fall. Zur Aufklärung dieses Phänomens ist die Kenntnis der Geometrie des Komplexes von großer Bedeutung gewesen.

Zu diesem Zwecke wurden in **Kapitel VI**, nach Vermittlung einiger wichtiger Grundlagen des *Molecular Modelings*, Kraftfeldstudien durchgeführt. Dabei mussten für das verwendete Programm *MOMEC97* ^[115] zunächst neue Parameter entwickelt werden, die den Ansprüchen einer Geometrieoptimierung synergistischer Lanthanoiden/Actinoiden-Komplexe genügen. Das dafür notwendige Parameterset ist in dieser Arbeit erarbeitet worden und kann auch für andere Kraftfeldprogramme verwendet werden. Es wurden die Strukturen der Am- und Eu-Komplexe, deren stöchiometrische Zusammensetzungen sich aus Kapitel V ergaben, berechnet.

Die Komplexe des Eu^{3+} zeigten, aufgrund ihrer höheren Anzahl an sterisch anspruchsvollen Synergisten, eine starke Verzerrung der Molekülgeometrie. Es ist daher anzunehmen, dass aufgrund dieser starken Verzerrung, die Ladungsdichteverteilungen im Eu-Komplex asymmetrischer sind als bei den entsprechenden weniger verzerrten Am-Komplexen. Dies führt folglich zu einem höheren Dipolmoment des Eu-Komplexes. Diese höhere Polarität könnte dafür verantwortlich sein, dass der Transport in die unpolare Phase schlechter abläuft als beim weniger polaren Am-Komplex. Leider zeigen sich hier die Grenzen des *Molecular Modeling*. Denn zur Bestimmung von Ladungsdichteverteilungen in einem Molekül sind quantenmechanische *ab-initio-Rechnungen* auf hohem Niveau erforderlich, die jedoch, um nicht den Rahmen dieser Arbeit zu sprengen, nicht berücksichtigt wurden.

In Kapitel **VIII** wird, unter Berücksichtigung der hier vorgestellten Ergebnisse, ein Ausblick gegeben.

Zum Schluss findet sich in **Kapitel IX** ein Literaturverzeichnis, das alle Literaturangaben enthält, die für das Erstellen dieser Arbeit verwendet wurden.

Kapitel VIII

Ausblick

Bei der gegenwärtigen Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen wird auf eine Abtrennung der langlebigen Minoren Actinoiden verzichtet. Diese Arbeit zeigt, dass mittels eines synergistischen Systems, auf Basis der Dithiophosphinsäuren, nicht nur eine selektive Abtrennung der dreiwertigen Minoren Actinoiden Americium und Curium, sondern auch eine Separation des Americiums von Curium möglich ist. Dies stellt eine perspektivische Grundlage für einen fortschrittlichen Abtrennungsprozess mit anschließender Transmutation der langlebigen Radionuklide dar.

Bezüglich einer großtechnischen Umsetzung sind jedoch weitere Arbeiten erforderlich. So ist etwa zu prüfen, wie in das bisherige Uran/Plutonium-Trennverfahren das hier vorgestellte Extraktionssystem integriert werden kann. Am Forschungszentrum Jülich wurde für die vorgestellten Extraktionsmittel der Einsatz von Zentrifugalextraktoren getestet und weiterentwickelt. Das Verwenden von Zentrifugalextraktoren hatte den Vorteil, dass mit kleinen Mengen an radioaktiven Lösungen gearbeitet werden konnte und somit aus sicherheitstechnischen Gründen der Einsatz solcher Geräte für Laborzwecke geeignet ist.

Neben den Trennleistungen und der Beladungsmenge sind auch die eingesetzten Materialien der Geräte von besonderem Interesse. So bestehen beispielsweise die Zentrifugalextraktoren häufig aus einer Stahllegierung, die bei zu langer Verweilzeit des Extraktionsmittels von diesem angegriffen werden, da z.B. auch Eisen und Nickel von den Dithiophosphinsäuren komplexiert wird. Hierzu könnte der Einsatz alternativer Materialien wie z.B. Keramiken von Interesse sein, aber auch durch ein optimiertes Fließschema kann dieses Problem möglicherweise gelöst werden.

Für einen großtechnischen Prozess jedoch gelten andere Anforderungen bezüglich der Beladungsmenge radioaktiver Abfalllösungen. Hier kann auf bereits bestehende Technologien zugegriffen werden. In den modernen Wiederaufarbeitungsanlagen werden gepulste Kolonnen verwendet, die schon heute in der Lage sind, nicht nur das Uran und Plutonium, sondern auch das Neptunium nahezu quantitativ abzutrennen^[159]. Durch leichte Modifikationen wäre durch einen Einsatz der hier vorgestellten oder alternativen Extraktionsmittel eine großtechnische Umsetzung realisierbar.

In Zusammenhang mit der Reduzierung der Langzeittoxizität wird auch diskutiert Technetium-99 und Iod-129 nahezu vollständig abzutrennen. Beide Spaltprodukte stellen aufgrund ihrer hohen Mobilität ein gewisses Langzeitgefährdungspotential dar. Iod trennt sich beim Auflösen der Brennelemente in der Wiederaufarbeitungsanlage von den anderen Spaltprodukten, da es sich in der Abgasbehandlungsstrecke quantitativ an speziellen Iodfiltern niederschlägt. Technetium kann als Pertechetat mit den verwendeten organischen Extraktionsmitteln koextrahiert werden.

Ein weiterer Aspekt für einen technischen Prozess ist die Entsorgung des Extraktionsmittels. Verbindungen auf Stickstoff-, Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffbasis sind hierbei von Vorteil, da sie zu gasförmigen Rückständen verbrannt werden können. Die hier vorgestellten Extraktionsmittel beinhalten jedoch auch Phosphor, Schwefel und teilweise auch Halogenide, die eine ökonomische und ökologische Entsorgung erschweren. Hier muss in Zukunft abgewogen werden, ob die Vorteile der Dithiophosphinsäuren, bezüglich ihrer Extraktionseigenschaften, die Nachteile bei einer Entsorgung des Extraktionsmittels kompensieren. Gegebenenfalls muss man über eine Optimierung der chemischen Zusammensetzung dieser Extraktionsmittel nachdenken. In dieser Arbeit konnte beispielsweise gezeigt werden, dass das Vorhandensein von Halogenen für eine selektive Abtrennung der dreiwertigen Minoren Actinoiden nicht zwingend erforderlich ist.

Was die theoretischen Untersuchungen und Grundlagenforschung dieser Arbeit betrifft, wäre es für zukünftige Arbeiten von Interesse, durch geeignete Experimente, die hier vorgestellten Theorien und Ansätze, weiter zu verfolgen. So könnten beispielsweise durch quantenmechanische *ab-initio-Rechnungen* die Theorie „der polaren Eu-Komplexe“ untersucht werden. Einige Wissenschaftler arbeiten zurzeit daran, durch *EXAFS* Messungen ^{[100], [153]}, die Molekülgeometrie, der hier untersuchten Komplexe zu erforschen und somit einen weiteren, wichtigen Beitrag zum Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften der gebildeten Komplexe liefern.

Auch die nach der Abtrennung durchzuführende Vernichtung der langlebigen Radionuklide durch einen geeigneten Transmutationsprozess bedarf einer intensiven Forschung, da sich die Technik zum Teil noch in der Entwicklungsphase befindet und noch nicht alle Probleme für einen großtechnischen Einsatz gelöst sind.

Sollten in Zukunft diese technischen und chemischen Problemstellungen gelöst werden, so wäre eine fortschrittliche Wiederaufarbeitung von radioaktivem Abfall realisierbar, bei der eine Abtrennung und eine anschließende Transmutation der langlebigen Radionuklide erfolgt. Dadurch könnte die Radiotoxizität von radioaktivem Abfall auf das Niveau von Natururan herabgesetzt werden. Bei der Nutzung von Kernenergie ist die Erhöhung der Sicherheit das Ziel jeder Forschung. Dies bezieht sich sowohl auf die Konstruktion inhärent sicherer Reaktortypen als auch auf die sichere Endlagerung von radioaktivem Abfall. Durch die hier vorgestellten Möglichkeiten einer fortschrittlichen Wiederaufarbeitung kann nicht nur die Langzeit-radiotoxizität erheblich reduziert werden, sondern auch die Lagerzeit kann auf einen technisch überschaubaren Zeitraum (10^3 Jahre) verringert werden. Diese Perspektiven könnten auch zu einem Überdenken der Akzeptanz der friedlichen Nutzung der Kernenergie führen, da diese eng mit der Frage nach ihrer Sicherheit verknüpft ist.

Kapitel IX**Literaturverzeichnis**

- [1] IAEA-Worldatom Nuclear Power Plant Information, **2000**,
(<http://www.iaea.org/worldatom>).
- [2] D. Albright, F. Berkhout, W. Walker, World Inventory of Plutonium and High Enriched Uranium, Stockholm International Peace Research Institute, Oxford University Press, Oxford **1993**.
- [3] J. I. Kim, K. Gompper, K. D. Closs, G. Kessler, D. Faude,
Journal of Nuclear Materials, **1996**, 238, 1.
- [4] K. Gompper, Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, **2001**.
- [5] R. Odoj, P.-W. Phlippen, VDI Berichte, **1996**, 1271, 87.
- [6] Z. Kolarik, Separation of Actinides and Long-Lived Fission Products from High-Level Wastes, Report KfK-4945, **1991**.
- [7] Status and Trends in Spent Fuel Reprocessing, IAEA-TECDOC-1103, International Atomic Energy Agency, Vienna, **1999**.
- [8] K. H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1991**.

- [9] Nuclear Fuel Cycle and reactor Strategies: Adjusting to New Realities, Proceeding Series, International Atomic Energy, Vienna, **1997**.
- [10] P. Feldhaus, Dissertation, Forschungszentrum Jülich, **1996**.
- [11] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1976**, A 32, 751.
- [12] “*Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*”, Status and Assessment Report, NEA, OECD **1999**.
- [13] “*Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*”, Proceedings of the Fifth International Information Exchange Meeting, Mol (Belgium), 25–27 November 1998, NEA, OECD **1999**.
- [14] KEK Report 99-4 July **1999**.
- [15] C. Madic, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, J. P. Glatz, R. Nannicini, A. Faccini, Z. Kolarik, R. Odoj, *New partitioning techniques for minor actinides*, Nuclear science and technology, EU Report 19149 EN, **2000**.
- [16] G.D. Jarvinen, R.E. Barrans, N.C. Schroeder, K.L. Wade, M.M. Jones, B.F. Smith, J.L. Mills, G. Howard, H. Freiser, S. Muralidharan, in “*Separations of Elements*”, K.L. Nash, G. R. Choppin, Plenum Press, New York, **1995**, 43.
- [17] W. W. Schulz, E. P. Horowitz, *Separation Science and Technology*, **1988**, 23, 1355.
- [18] C. Musikas, Potentiality of Non-organophosphorus Extractants in Chemical Separations of Actinides, Fifth Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications, Knoxville (USA), 26-29 October, **1987**.

- [19] C. Madic, M. J. Hudson, High Level Liquid Waste Partitioning by Means of Completely Incinerable Extractants, Report EUR-18038, **1998**.
- [20] P. Vitorge, Lanthanides and Trivalent Actinides Complexation by Tripyridyl Triazine, Applications to Liquid-Liquid-Extraction, CEA-R-5270, **1984**.
- [21] K. L. Nash, *Separation Chemistry for Lanthanides and Trivalent Actinides*, Lanthanides/Actinides: Chemistry, Vol. 18, Elsevier Science, New York **1994**.
- [22] Y. Zhu, J. Chen, R. Jiao, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1996**, 14, 61.
- [23] Y. Zhu, J. Chen, Y. Chen, *J. Alloys Compd.*, **1998**, 742, 271.
- [24] G. Modolo, R. Odoj, *J. Alloys Compd.*, **1998**, 248, 271.
- [25] C. Hill, C. Madic, P. Baron, M. Ozawa, Y. Tanaka, *J. Alloys Compd.*, **1998**, 159, 271.
- [26] H. Hoshi, A. Tsuyoshi, K. Akiba, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2000**, 621, 243.
- [27] Y. Zhu, *Radiochimica Acta*, **1995**, Vol. 68, 95.
- [28] C. Hill, Americium(III)/Trivalent Lanthanides Separation using Organothio-phosphinic Acids, *Int. Conf. on Future Nuclear Systems*, (Global 97), Yokohama (Japan), **1997**, Vol. 2, 1490.
- [29] G. Modolo, R. Odoj, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **1999**, 17(1), 33.
- [30] T. Inoue, H. Tanaka, *Int. Conf. On Future Nuclear systems (Global97)*, Yokohama (Japan), **1997**, Vol.1.

- [31] Y. I. Chang, Nucl. Technology, **1989**, 88, 129.
- [32] J. A. Partridge, R. C. Jensen, J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, 2587, 31.
- [33] A. V. Bychkov, S. K. Vavilov, O. V. Skiba, P. T. Porodonov, A. K. Pravdin, G. P. Popkov, K. Suzuki, Y. Shoji, T. Kobayashi, *Int. Conf. on Future Nuclear systems (Global97)*, Yokohama (Japan), **1997**, Vol. 2, 12.
- [34] G. Ionova, C. Madic and R. Guillaumont, Proceedings of “*Journées des Actinides 1997*”, Dijon, France, **1997**, 43.
- [35] G. Ionova, S. Ionov, C. Rabbe, C. Hill, C. Madic, R. Guillaumont, G. Modolo, J.C. Krupa, New J. Chem., **2001**, 25, 491.
- [36] M. P. Jensen, R. L. Morss, J. V. Beitz, D. D. Ensor, *J. Alloys Compd.*, **2000**, 137, 303.
- [37] M.P. Jensen, A.H. Bond, Comparison of Covalency in the Complexes of Trivalent Actinide and Lanthanide Cation. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9870.
- [38] K. C. Sole, J. B. Hiskey, *Hydrometallurgy*, **1992**, 30, 345.
- [39] K. C. Sole, J. B. Hiskey, T. L. Ferguson, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1993**, 11(5), 783.
- [40] C. Rubbia, *Conceptual design of a fast neutron operated high power energy amplifier*, CERN /AT/95-44(ET) **1995**.
- [41] S. David, Thèse UJF Grenoble, **1999**.

- [42] G. Modolo, S. Seekamp, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2002**, 20(2), 195.
- [43] C. Hill, C. Madic, P. Baron, M. Ozawa, Y. Tanaka, *J. Alloys Compd.*, **1998**, 159, 271.
- [44] K. Diemert, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1972**.
- [45] P.F. Haas, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1975**.
- [46] W. Kuchen, K. Diemert, *Angew. Chemie*, **1971**, 83, 544.
- [47] W. Kuchen, J. Metten, A. Judat, *Chem. Ber.*, **1964**, 97, 2306.
- [48] L. Maier, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 2, Interscience Publishers, **1965**.
- [49] M.Z. Lecher, R.A. Greenwood, K.C. Whitehouse, T.H. Chao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 5018.
- [50] W. A. Higgins, P. W. Vogel W. G. Craig, *J. Amer. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1864.
- [51] J. P. Chupp, P. E. Newallis, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3832.
- [52] R. Cölln, G. Schrader, *Ger. Pat.* 1 132 132, **1962**.
- [53] R. Cölln, G. Schrader, *Ger. Pat.* 1 150 979, **1963**.
- [54] A. M. Kinnear, E. A. Perren, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3437.
- [55] G. Schrader, R. Cölln, *Ger. Pat.* 1 101 417, **1961**.

- [56] G. Schrader, R. Cölln, *Ger. Pat.* 1 139 493, **1962**.
- [57] H. Hoffmann, G. Schuhmacher, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2963.
- [58] R. Lukes, K. Blaha, *Chem. Listy.*, **1952**, 46, 684.
- [59] M. Sander, *Chem. Ber.*, **1962**, 95, 473-482.
- [60] M.S. Kharasch, O. Reimuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall Inc., New York, **1954**.
- [61] K. Diemert, persönliche Mitteilung.
- [62] M. L. Aimar, J. Kreiker, R. H. de Rossi, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, Issue 11, 1947.
- [63] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim., Belg.* 87, 223.
- [64] B. Yde, N. M. Yousif, U. Pedersen, I. Thomsen, S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **1984**, 40, 2047.
- [65] T. B. Rauchfuß, G. A. Zank, *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 3445.
- [66] M. P. Cava, M. Levinson, *Tetrahedron Letters*, **1985**, 41, 5061.
- [67] M. Yoshifuji, D. L. An, K. Toyota, M. Yasunami, *Tetrahedron Letters*, **1994**, 35, 4379.
- [68] ACD 3D Viewer, Advanced Chemistry Development Inc., **1997-2001**, Toronto, Ontario, Canada.
- [69] W. Nernst, *Zeitschr. Phys. Chemie*, **1891**, 8, 110.

- [70] A. Fick, *Phil. Mag.*, **1855**, *10*, 30.
- [71] J. W. Gibbs, *Trans. Conneticut Acad.*, **1873**, *3*, 108.
- [72] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. verbesserte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [73] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1990**.
- [74] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- [75] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Edition, **1997**.
- [76] M. Hampe, *Chem. Ing. Tech.*, **1978**, *50*, 647.
- [77] J. Yang, *Proceedings of ISEC 96*, Ed. Shallcross, D. C., Melbourne, **1996**, 807.
- [78] G. Modolo, S. Seekamp, S. Nabet, *Chemie Ingenieur Technik*, **2002**, *74*, 261.
- [79] G. Allen, R. O. Colclough, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3912.
- [80] B. Krebs, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **1983**, *113*, 22.
- [81] A. Almela, M. P. Elizalde, *Anal. Proc.*, **1995**, *145*, 32.
- [82] K. C. Sole, J. B. *Hydrometall.*, **1995**, *129*, 37.
- [83] HyperChem Release 7.0 for Windows, Molecular Modeling System, **2002** Hypercube, Inc.

- [84] G. Modolo, persönliche Mitteilung, unveröffentlichte Daten.
- [85] Sirius Analytical Instruments Ltd., In: *Application and Theory Guide to pH-Metric pKa and log P Determination*, Rev. 1.0; Forrest Row, **1994**.
- [86] M. Yasuda, Dissociation constants of some carboxylic acids in mixed aqueous solvents. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, 32, 429.
- [87] T. Shedlovsky, The behavior of carboxylic acids in mixed solvents, *Electrolytes*, Pesce, B., Ed.; Pergamon Press: New York, **1962**; 146.
- [88] G. M. Ritcey, A. W. Ashbrook, *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy*, Part 1, Elsevier, Amsterdam, **1984**, 98.
- [89] A. E. Martell, R. M. Smith, Critical Stability Constants, *Vol. 4, Inorganic Ligands*, Plenum, New York, **1974**.
- [90] E. P. Horwitz, A. L. Muscatello, D. G. Kalina, L. Kaplan, *Sep. Sci. Technol.*, **1981**, 16(4), 417.
- [91] S. Falcon, M. A. Rodriguez, G. Cote, D. Bauer, *General Properties of Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic Acid (Cynaex 301) in Acidic Liquid-liquid Extraction Systems.*, Proceedings of ISEC'93, Vol. 1, Elsevier, New York **1993**, 557.
- [92] A. Menefee, D. Alford, C. B. Scott, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 370, 25.
- [93] S. Wingefors, *Acta Chem. Scand.*, **1980**, 289, 34A.
- [94] S. Wingefors, *Acta Chem. Scand.*, **1980**, 297, 34A.

- [95] A. R. Garifzyanov, D. Al'-Khatib, V. F. Toropova, R. A. Cherkasov, *Zh. Obshch. Khim.*, **1992**, *45*, 62.
- [96] R. Singh, A. R. Khwaja, B. Gupta, S. N. Tandon, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1999**, *367*, 17.
- [97] M. P. Jensen, R. Chiarizia, V. Urban, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2001**, *19*, 865.
- [98] M. P. Jensen, A. H. Bond, *Radiochim. Acta*, **2002**, *90*, 205.
- [99] C. Madic, persönliche Mitteilung.
- [100] M. A. Denecke, persönliche Mitteilung, unveröffentlichte Daten.
- [101] XWIN-NMR Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten; **1997**.
- [102] D. Pattée, C. Musikas, A. Faure, C. Chachaty, *J. Less-Common Metals*, **1986**, *122*, 295.
- [103] Microsoft® Excel 2002, Copyright© Microsoft Corporation 1985-2001.
- [104] M. S. Caceci, "Estimating Error Limits in Parametric Curve Fitting", *Analytical Chemistry*, **1989**, *61*, 2324.
- [105] P. V. Bernhardt, P. Comba, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 2638.
- [106] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*, 1-48.
- [107] P. Comba, T. W. Hambley, *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**.
- [108] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monographie No. 177, **1982**.

- [109] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 8127.
- [110] E. J. Corey, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 2620.
- [111] S. R. Niketic, K. Rasmussen, *Lecture Notes in Chemistry*, Vol. 3, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1977**.
- [112] G. R. Brubaker, D. W. Johnson, *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, *53*, 1.
- [113] R. D. Hancock, *Prog. Inorg. Chem.*, **1989**, *36*, 187.
- [114] R. D. Hancock, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 253.
- [115] P. Comba, T. W. Hambley, N. Okon, G. Lauer, *Momec97 a molecular modeling package for inorganic compounds*, CVS, e-mail: cvs@t-online.de, Heidelberg, **1997**.
- [116] P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **1929**, *34*, 57.
- [117] W. Goll, Dissertation, Universität Heidelberg, **1996**.
- [118] A. D. Buckingham, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1970**, *21*, 287.
- [119] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, London, Ser. A **1924**, *32*, 2798.
- [120] M. R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *92*, 3610.
- [121] V. J. Burton, R. J. Deeth, *J. Chem. Soc.*, **1995**, Chem. Comm., 573.
- [122] T. W. Hambley, C. J. Hawkins, J. A. Palmer, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.*, **1981**, *34*, 45.
- [123] B. P. Hay, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *126*, 177.

- [124] R. J. Deeth, *Struct. Bonding*, **1995**, 82, 1.
- [125] P. V. Bernhardt, P. Comba, T. Gyr, K. Várnagy, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1220.
- [126] D. M. Root, C. R. Landis, T. J. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4201.
- [127] S. L. Mago, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8897.
- [128] P. Comba, T. W. Hambeley, M. Ströhle, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 2042.
- [129] P. Comba, M. Maeder, L. Zipper, *Helv. Chim. Acta*, **1989**, 72, 1029.
- [130] A. Vedani, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7653.
- [131] P. Comba, *Fundamental Principles of Molecular Modeling*, A. Amann, J. C. A. Boeyens, W. Gans, Eds., Plenum Press, New York, **1996**, 167.
- [132] Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge, UK; **1994-1998**.
- [133] A. E. Storey, F. Zonnevijlle, A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 75, 103.
- [134] Y. Meseri, A. A. Pinkerton, G. Chapuis, *J. C. S. Dalton*, **1977**, 725.
- [135] A. A. Pinkerton, J. M. Zellweger, D. Schwarzenbach, *Eur. Cryst. Meeting*, **1980**, 6, 57.
- [136] J. P. Fackler Junior, L. D. Thompson, I. J. B. Lin, T. A. Stephenson, R. O. Gould, J. M. C. Alison, A. J. F. Fraser, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2397.
- [137] A. A. Pinkerton, Y. Meseri, C. Rieder, *J. C. S. Dalton*, **1978**, 85.

- [138] A. A. Pinkerton, A. E. Storey, J. M. Zellweger, J. C. S. Dalton, **1981**, 1475.
- [139] K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, F. P. Mullins, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2172.
- [140] H. Wunderlich, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1982**, 38, 614.
- [141] T. Buranda, A. A. Pinkerton, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 170, 81.
- [142] D. C. Neitling, R. J. Staples, J. P. Fackler Junior, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 35, 263.
- [143] K. Kirschbaum, K. Greiwe, K. Muller, H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Z. Naturforsch, Teil B*, **1990**, 45, 497.
- [144] Q. Fernando, C. D. Green, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **1967**, 29, 647.
- [145] A. A. Pinkerton, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, **1974**, 10, 495.
- [146] J. F. McConnell, V. Kastalsky, *Acta Cryst.*, **1967**, 22, 853.
- [147] P. Comba, persönliche Mitteilung.
- [148] W. C. Still, A. Tempczyk, R. C. Hawley, T. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6127.
- [149] S. Cox, D. E. Williams, *J. Comput. Chem.*, **1981**, 2, 304.
- [150] L. E. Chirlian, M. Miller Fracl, *J. Comput. Chem.*, **1987**, 8, 894.
- [151] R. J. Abraham, L. Griffiths, P. Loftus, *J. Comput. Chem.*, **1982**, 3, 407.
- [152] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 3358-3363.

- [153] M. Jensen, persönliche Mitteilung, unveröffentlichte Daten.
- [154] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Hyperquad Simulation and Speciation*, **1998**, 2000 Protonic Software.
- [155] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca, "*Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species*", *Coordination Chemistry Reviews*, **184** **1999**, 311.
- [156] POV-Ray Vers. 3.00e, watcom.win32, Copyright **1991-1996**.
- [157] J. E. Bol, C. Buning, P. Comba, J. Reedijk, M. Ströhle, *J. Comput. Chem.*, **1998**, *19*, 512.
- [158] M.Z. Lecher, R.A. Greenwood, K.C. Whitehouse, T.H. Chao, *C. A.*, **1959**, *53*, 3178.
- [159] R. Odoj, persönliche Mitteilung.

Vielen Dank an ...

... Herrn Prof. Dr. R. Odoj, für die freundliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis und das Vertrauen, welches er mir entgegengebracht hat!

... Herrn Priv.-Doz. Dr. U. Englert, für die Bereitschaft sich als Gutachter zur Verfügung zu stellen!

... Herrn Dr. G. Modolo für den gewährten chemischen und geistigen Freiraum sowie für das chemisch und menschlich gemeinsam Erlebte!

... Herrn Prof. Dr. P. Comba von der Universität Heidelberg für die Einführung in das interessante Gebiet des Molecular Modeling und seine stete Diskussionsbereitschaft!

... Herrn Dipl. Chem. E. Schatz für die Aufnahme sämtlicher Spektren!

... Herrn Dr. K. Diemert von der Universität Düsseldorf und Herrn K. Scharf für die vielen wertvollen Tipps bei präparativen Problemen!

... Herrn C. Schreinemachers für die vielen interessanten Gespräche!

... meine Familie für den seelischen Beistand in schwierigen Momenten der Arbeit!

... Bine, Paul und Ben für jeden Augenblick!

... alle, die im Folgenden explizit aufgeführt sind!

D I T H I O P H O S P H I N S A U R E B
I I O B I N E P T S P S T H H T H R I E
T I H H I O P T O D O J S A P A I T P N
H I O H I R R I P S T A H N I K H R D H
I I T H I O E H O T P O P N S I F A I I
O I I H G O P N P H T P I E O A R P T O
P O R T E G P R I S O I H L I H A E H P
H D E T I H I H P A C S H O L P H O I H
O S V P S A E U O P R O P R I S C S O O
S P I D T A S E S S S O M E A E S A P S
P H L I O N T P O E P H I B H T H P H P
H T O M T A H S H I P H D I A H R T S H
I P T A H I S I P H I P I P H T R H P I
N D P H T T N A S I M E E N S O P O H N
S I S L P S T L U A P T I P S T H I I S
A E T E A I P G T P S P T W T A R E K A
E M S D T R S S T E F F I P S T E N H E
U E U B P H P H P S E T H I M I K K A U
R R P A P C S H R A H P R A H S T A R R
E T P H O S P I H A P S H T O **D A N K E**

1. **Fusion Theory**
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 3-89336-219-3
2. **Radioactive Waste Products 1997**
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 3-89336-225-8
3. **Energieforschung 1998**
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congresszentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 3-89336-226-6
4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 3-89336-227-4
5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 3-89336-228-2
6. **Schule und Energie**
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 3-89336-231-2

7. **Energieforschung**
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 3-89336-211-8
8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 3-89336-248-7
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 3-89336-258-4
10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 3-89336-263-0
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 3-89336-268-1

13. **Implementing Agreement 026**
For a programme of research, development and demonstration on advances fuel cells
Fuel Cell Systems for Transportation
Annex X. Final Report 1997 - 1999
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages
ISBN: 3-89336-275-4

14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for Innovative Nuclear Applications
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten
ISBN: 3-89336-276-2

15. **High Temperature Materials Chemistry**
Proceedings of the 10th International IUPAC Conference
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany
Part I and II
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages
ISBN: 3-89336-259-2

16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**
von S. König (2001), XII, 194 Seiten
ISBN: 3-89336-284-3

17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten
ISBN: 3-89336-285-1

18. **Energie und Mobilität**
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congresszentrum Rolduc und im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001), 205 Seiten
ISBN: 3-89336-291-6

19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)
PDF-Datei auf CD
ISBN: 3-89336-310-6

20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 3-89336-311-4

21. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 3-89336-312-2

22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 3-89336-313-0

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch
Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 3-89336-315-7

24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer
Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 3-89336-317-3

25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitäts-
wirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 3-89336-322-X

26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy
Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 3-89336-332-7

27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 3-89336-335-1

28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 3-89336-338-6

29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren:
Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-
Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 389336-351-3

Die Akzeptanz der Kernenergie ist eng mit der Frage nach ihrer Sicherheit verknüpft. Dabei steht neben der Reaktorsicherheit die sichere Entsorgung der radioaktiven Abfälle im Vordergrund. Durch eine fortschrittliche Wiederaufarbeitung, die eine selektive Abtrennung der dreiwertigen Minoren Actinoiden mit anschließender Transmutation dieser Nuklide beinhaltet, ließe sich die Langzeitradiotoxizität des radioaktiven Abfalls drastisch reduzieren. In diesem Buch werden Extraktionssysteme vorgestellt, die eine solche selektive Abtrennung ermöglichen. Die daraus resultierenden Ergebnisse tragen zu einem grundlegenden Verständnis der Actinoiden(III)-Komplexchemie bei.

Autor

Sherif A. H. Nabet wurde in Ägypten geboren und studierte Chemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Anschließend wechselte er zum Forschungszentrum Jülich und war dort am PARTNEW-Projekt der Europäischen Union beteiligt. Im Rahmen seiner Doktorarbeit beschäftigte er sich am Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik (ISR) unter anderem mit der Synthese von hochselektiven Extraktionsmitteln und der Berechnung von Molekülstrukturen mittels Molecular Modeling. Der Inhalt dieses Buches wurde von der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigt.

Institut

Die Aufgaben des ISR umfassen grundlegende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Sicherheit der nuklearen Energietechnik und Entsorgung. Es werden Methoden, Daten und experimentelle Ergebnisse bereitgestellt, die für die Weiterentwicklung der Sicherheit in diesen Bereichen erforderlich sind. Dabei spielt die anwendungsorientierte Grundlagenforschung zur nuklearen Entsorgung, insbesondere die Charakterisierung, Behandlung und Endlagerung radioaktiver Abfälle sowie Untersuchungen zur Trennchemie für die Transmutation langlebiger Radionuklide, eine wichtige Rolle.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band / Volume 29
ISBN 3-89336-351-3

Energietechnik
Energy Technology