

Bachelorarbeit

UV/VIS spektroskopische Untersuchung der Komplexierung von Ln(III) und Y mit PPTMP

Bachelor of Science | Angewandte Chemie
Fachbereich Chemie und Biotechnologie
Fachhochschule Aachen
Campus Jülich

In Zusammenarbeit mit

Institute of Fusion Energy and Nuclear Waste Management - Nukleare
Entsorgung (IFN-2)
Forschungszentrum Jülich GmbH

von

TOM FLOETHE

Matrikelnummer | 3527803

Erstbetreuer

PROF. DR. MARCUS BIEL

Zweitbetreuer

DR. ANDREAS WILDEN



Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und verfasst habe. Zitate, Abbildungen oder Diagramme, die nicht von mir stammen, sind mit Literaturhinweisen gekennzeichnet.

Es sind keine anderen Quellen oder Hilfsmittel verwendet worden.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'T. Floethe', written over a horizontal line.

(Tom Floethe)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Menschen danken, die mir halfen, diese Arbeit anzufertigen.

Zu Beginn möchte ich meinem Betreuer Dr. Andreas Wilden für die Bereitstellung des Themas und der guten Betreuung während des Praxisprojektes und dem Schreiben der Bachelorarbeit danken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Dr. Marcus Biel von der Fachhochschule Aachen bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich herzlich bei Fynn Sauerwein für die Einführung in die Bedienung vieler Laborutensilien und relevanten Softwares bedanken, sowie für viele Ratschläge und eine gute Betreuung während meines Praxisprojektes und auch dem Schreiben meiner Arbeit.

Außerdem möchte ich mich bei Dimitri Schneider von dem IFN-2 für die Messung der ICP-MS-Proben bedanken und bei Zaina Papparigas von dem IFN-2 für die Unterstützung bei Labortätigkeiten.

Abschließend möchte ich mich noch bei allen Menschen, besonders meinen Eltern bedanken, die mich auf meinem Werdegang unterstützt haben und es mir damit möglich machten mein Studium zu absolvieren. Des Weiteren möchte ich noch meinen Chemie-Lk Lehrer Herr Müller hervorheben, der mein Interesse an der Chemie geweckt und vertieft hat.

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	VI
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung.....	2
3 Theorie.....	4
3.1 Komplexchemie.....	4
3.2 Synthese von PPTMP und verschiedenen Lanthanid-Komplexen	5
3.3 Komplexierung mit <i>soft donor</i> -Liganden.....	6
3.3.1 <i>Hard und soft donor-Liganden.....</i>	6
3.3.2 <i>Extraktion von Actiniden und Lanthaniden durch Komplexierung mit Diglycolamiden</i>	7
3.3.3 <i>Selektive Actiniden/Lanthaniden-Trennung mit BTP und BTP-ähnlichen Liganden..</i>	7
3.4 Reaktionskinetik	8
3.5 UV/VIS-Spektroskopie.....	9
3.5.1 <i>Photometrische Titration von PPTMP mit Metallen.....</i>	9
3.6 ICP-MS	10
4 Experimenteller Teil.....	11
4.1 Verwendete Geräte	11
4.2 Verwendete Chemikalien	11
4.3 Herstellung der Stammlösungen	12
4.4 Messung der Reaktionskinetik des Metalls mit dem PPTMP per UV/VIS-Spektroskopie	12
4.5 Titrationsreihen der Metalle per UV/VIS-Spektroskopie	13
4.5.1 <i>Darstellung der Ergebnisse der Titrationsreihen.....</i>	14
4.6 Vorbereitung der Proben für die ICP-MS-Messung der Metall-Nitrate	15
5 Ergebnisse und Diskussion.....	16
5.1 Reaktionskinetik der Metalle	16
5.2 Ergebnisse der ICP-MS.....	18
5.3 Identifikation der Komplexspezies.....	19
5.4 Stabilitätskonstanten der Komplexe	22
5.5 Auswertung	26
5.6 Bewertung der UV/VIS-Spektroskopie als Messmethode	30
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	31
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	32
TABELLENVERZEICHNIS	34

LITERATURVERZEICHNIS **35**

Abkürzungsverzeichnis

An(III)	dreiwertige Actinide
AmSEL	Americium-selektives System (TODGA + SO ₃ -Ph-BTBP) engl. <u>A</u> mericium <u>S</u> ELECTive System
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BTBP	6,6'-Bis(5,6-dialkyl)-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridin
BTP	2,6-Bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
BTPhen	2,9-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthrolin
CyMe ₄ -BTP	2,6-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
CyMe ₄ -BTBP	6,6'-Bis-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
DGA	Diglycolamid
HSAB	Konzept zur Einteilung harter und weicher Säuren und Basen engl. <u>H</u> ard and <u>S</u> oft <u>A</u> cids and <u>B</u> ases
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma engl. <u>I</u> nductively <u>C</u> oupled <u>P</u> lasma <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry
Ln(III)	dreiwertige Lanthanide
UV/Vis	ultraviolettes/sichtbares Licht
PUREX	engl. <u>P</u> lутonium <u>U</u> ranium <u>R</u> eduction <u>E</u> xtraction
PPTMP	(4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat
SANEX	engl. <u>S</u> elective <u>A</u> ctinide <u>E</u> xtraction
TBAN	Tetrabutylammoniumnitrat
TODGA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetra- <i>n</i> -octyldiglycolamid

1 Einleitung

Die Frage nach nachhaltigen Energiequellen ist in unserer Zeit von entscheidender Bedeutung. In diesem Zusammenhang wird häufig die Kernenergie als eine fortschrittliche und umweltfreundliche Energiequelle beschrieben [1, 2]. Die Effizienz und Nachhaltigkeit dieser Energieform werden jedoch durch die Frage der Entsorgung der abgebrannten Brennelemente, der Kosten und Bauzeit neuer Kernkraftwerke und der Akzeptanz in der Gesellschaft eingeschränkt [3, 4].

Der Umgang mit bestrahlten Kernbrennstoffen stellt eine besondere Herausforderung dar. Die tiefengeologische Endlagerung ist für die bestrahlten Kernbrennstoffe die wissenschaftlich breit akzeptierteste [5] und die in Deutschland gesetzlich geforderte Lösung (nach dem Atomgesetz, siehe § 9a AtG [6]). Die in bestrahlten Kernbrennstoffen enthaltenen langlebigen Radionuklide, insbesondere der Actiniden wie z. B. ^{239}Pu mit einer Halbwertszeit von $2,4 \times 10^4$ Jahren, erfordern eine langfristige Isolation von der Biosphäre. In Deutschland ist zu beobachten, dass die Standortwahl für ein solches Endlager auf Grund von Unsicherheiten und Ängsten in der Bevölkerung eine große gesamtgesellschaftliche und generationsübergreifende Herausforderung darstellt [7, 8].

Derzeit werden in verschiedenen internationalen Forschungsprojekten Ansätze zur Entwicklung von Verfahren erarbeitet, die auf die Abtrennung der als problematisch eingestuften Radionuklide abzielen. Industriell Anwendung findet derzeit zum Beispiel in Frankreich der auf dem Verfahren der Flüssig-Flüssig-Extraktion basierende PUREX-Prozess (engl. Plutonium Uranium Reduction Extraction) [9]. Dieser ermöglicht die Trennung von Uran und Plutonium von den minoren Actiniden (Neptunium, Americium, Curium) und den Spaltprodukten mit dem Ziel der Rezyklierung. Hinsichtlich der Abtrennung der minoren Actinide Americium und Curium laufen Forschungsprojekte, in denen sehr selektive Liganden zum Einsatz kommen [10]. Die gemeinsame Extraktion dreiwertiger Actinide (An(III)) und Lanthanide (Ln(III)) mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde bereits mit Liganden wie BTphen [11] oder $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ und TODGA [12] (Abbildung 1) durchgeführt.

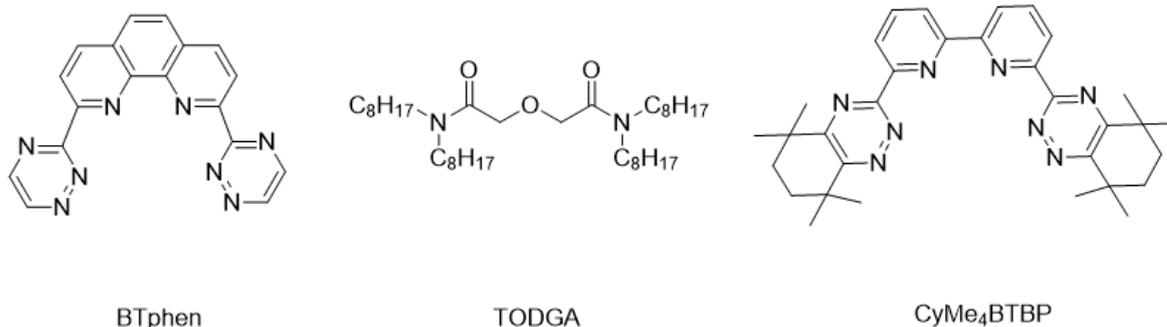


Abbildung 1: Darstellung der Strukturen von BTphen, TODGA, CyMe₄BTBP.

Aus ähnlichen Forschungsprojekten sind Verfahren hervorgegangen, die eine selektive Trennung der dreiwertigen Actinide Am(III) und Cm(III) von den Ln(III) ermöglichen. Zu nennen sind hier z. B. der AmSEL-Prozess [13] oder der SANEX-Prozess [14]. Da die bisher bekannten Liganden jedoch meist keine ausreichend hohe Selektivität oder Effizienz aufwiesen, wurden im Rahmen des BMBF-geförderten Forschungsvorhabens „*f*-Char“¹ neue Liganden synthetisiert und diese hinsichtlich ihrer Eignung zur Trennung von Lanthaniden und Actiniden untersucht.

2 Aufgabenstellung

Der Ligand (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP, Abbildung 2) zeigte in Extraktionsstudien im Rahmen des Forschungsvorhabens „*f*-Char“ vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der Eignung zur An(III)/Ln(III)-Trennung sowie zur Am(III)/Cm(III)-Trennung. Verschiedene spektroskopische und kristallographische Methoden wurden angewendet, um die in Lösung und im Festkörper gebildeten PPTMP-Komplexe mit verschiedenen Ln(III) und An(III) zu charakterisieren [15]. Ergänzend hierzu sollen im Rahmen dieser Arbeit UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden, um zu einem besseren Verständnis des Komplexyerungsverhaltens dieses Liganden beizutragen. Aufgabe dieser Arbeit ist es, eine Methode zu entwickeln, mit der die geringfügigen Unterschiede hinsichtlich der Komplexyerung von PPTMP mit verschiedenen Metallionen wie Ln(III) und Y(III) mittels UV/VIS-Spektroskopie näher beleuchtet werden können.

¹ Verbundprojekt „Spektroskopische Charakterisierung von *f*-Element-Komplexen mit *soft donor*-Liganden“, Förderkennzeichen 02NUK059A, 02NUK059C, 02NUK059D und 02NUK059F.

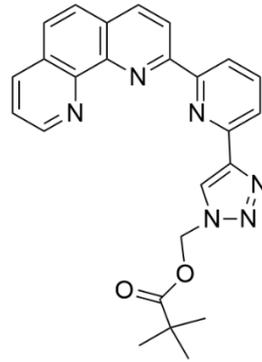


Abbildung 2 Darstellung der Struktur des Liganden PPTMP.

Zur Auswertung wird dabei eine spezielle Software zum Einsatz kommen, mit deren Unterstützung aus den gewonnenen Spektrensätzen Informationen zur Stöchiometrie und Stabilität der gebildeten Komplexe erhalten werden. Das Ziel der Arbeit ist die Methode auf ihre Funktionalität hin zu bewerten und die gewonnenen Informationen in einen Kontext mit den Extraktionsstudien zu stellen, um damit das Verständnis für die Koordinationschemie des PPTMP zu vertiefen.

3 Theorie

3.1 Komplexchemie

Komplexe sind chemische Verbindungen, bei denen ein Bindungspartner, der Ligand, üblicherweise alle Elektronen zu den Bindungen beisteuert (koordinative Bindung). Ein Komplex besteht aus einem Zentralteilchen, meist einem Metallatom oder -ion, und einem oder mehreren Liganden. Die Komplexverbindung lässt sich als Produkt einer Säure-Base-Reaktion nach der Lewis-Definition verstehen [16]. Das Zentralteilchen lässt sich dabei als Lewis-Säure und der Ligand als Lewis-Base beschreiben. Dementsprechend ist das Zentralteilchen meist ein Elektronenakzeptor und der Ligand ein Elektronendonator.

Komplexbindungen gehören zu den koordinativen chemischen Bindungen. Hier bildet sich die Bindung über die freien Elektronenpaare des Liganden aus, die sich an das Zentralteilchen binden. Ein Ligand kann an mehrere Stellen des Zentralteilchens Bindungen ausbilden. Die Anzahl dieser Bindungen wird Zähligkeit genannt [16]. Als Beispiel für diese Bindungsform ist in Abbildung 3 ein tetraedrischer Komplex mit Nickel-II als Zentralatom und Chloridionen als Liganden dargestellt.

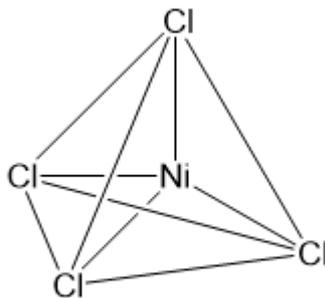


Abbildung 3: Darstellung des Komplexes $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

3.2 Synthese von PPTMP und verschiedenen Lanthanid-Komplexen

Der Ligand PPTMP wurde im Laufe des Forschungsvorhabens „f-Char“ in einer dreistufigen Synthese hergestellt. Zuerst wurde 1,10-Phenanthrolin und 2,6-Dibromopyridin in einer nucleophilen aromatischen Substitution zu 2-(6-Bromopyridin-2-yl)-1,2-dihydro-1,10-phenanthrolin umgesetzt und dann mit MnO_2 zu 2-(6-Bromopyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolin oxidiert. Im zweiten Schritt wurde eine Sonogashira-Kupplung [17, 18] mit CuI und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ angewandt, um 2-(6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolin zu synthetisieren. Dieses wird im letzten Schritt mit Azidomethylpivalat in einer Click-Reaktion [19] mit CuI als Katalysator umgesetzt, um das PPTMP zu erhalten.

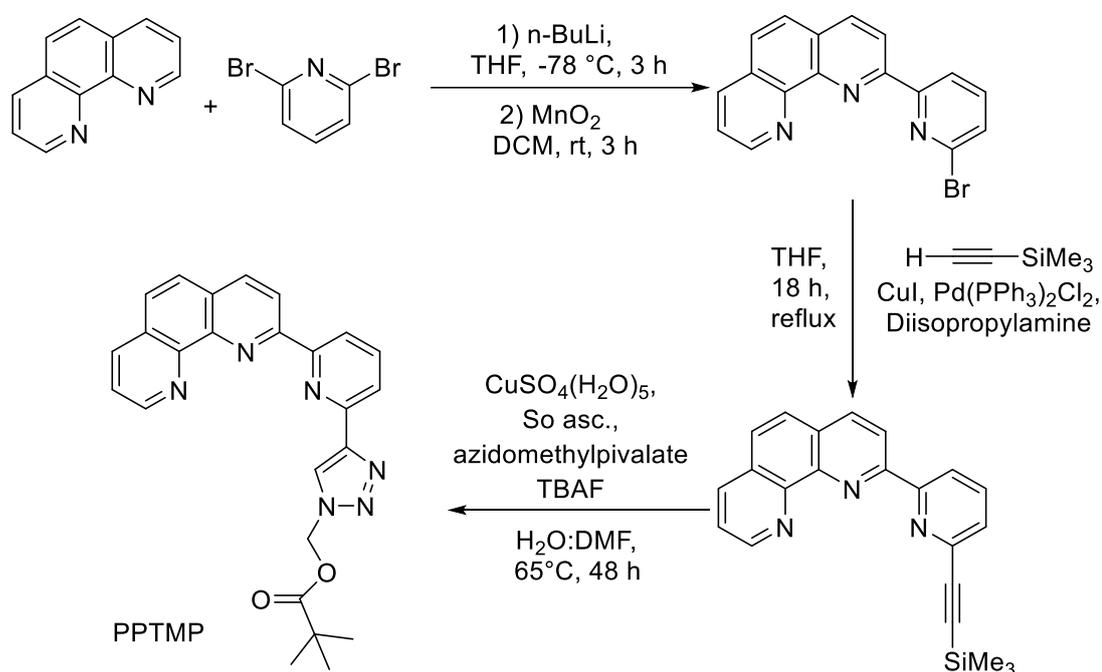


Abbildung 4: Synthese von (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP) [15].

Als Ligand bildet PPTMP zumeist Komplexbindungen über die freien Elektronenpaare an seinen Stickstoffatomen aus, beispielhaft hier an der Synthese der Kristallverbindung $[\text{Ln}(\text{PPTMP})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) dargestellt (Abbildung 5). PPTMP gehört damit zu der Gruppe der N-Donor-Liganden und ist als vierzähliger Ligand zu verstehen.

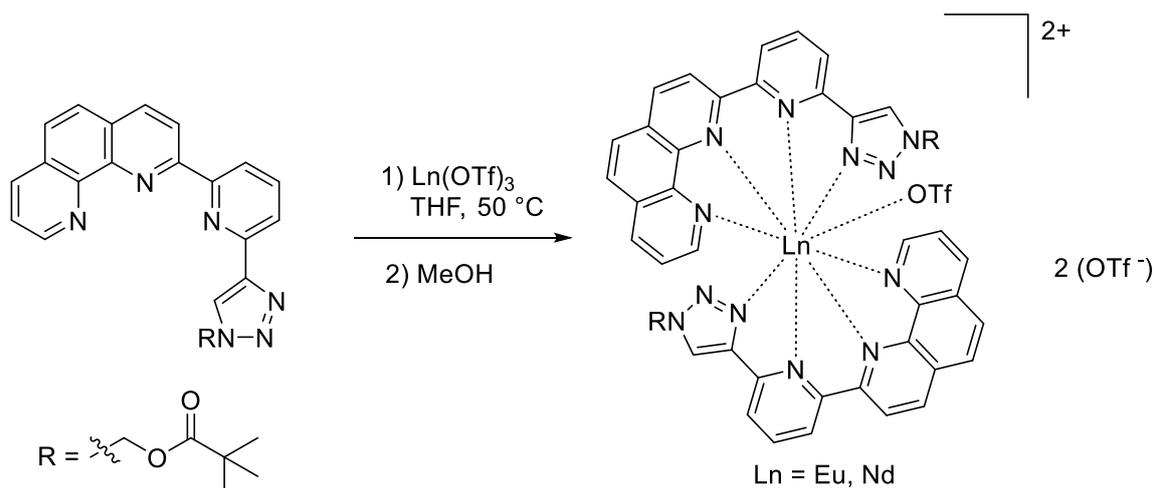


Abbildung 5: Synthese des Komplexes $[\text{Ln}(\text{PPTMP})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (1), Eu (2)) [15].

3.3 Komplexierung mit *soft donor*-Liganden

3.3.1 *Hard* und *soft donor*-Liganden

Hinsichtlich der Komplexierung von Metallionen wird zwischen organischen Liganden mit harten Donoratomen (*hard donor*-Liganden) und Liganden mit weichen Donoratomen (*soft donor*-Ligand) unterschieden. Diese Bezeichnung basiert auf dem im Jahr 1963 von Pearson postulierten HSAB-Konzept (engl: Hard and Soft Acids and Bases) [20, 21]. Nach diesem Konzept reagieren harte Lewis-Säuren bevorzugt mit harten Lewis-Basen und weiche Lewis-Säuren bevorzugt mit weichen Lewis-Basen. Als hart werden Lewis-Säuren mit hoher Ladungsdichte bezeichnet, beispielsweise werden dreiwertige Lanthanide und Actinide zu den harten Metallen gezählt [21]. Weiche Lewis-Säuren besitzen dementsprechend eine geringe Ladungsdichte [20, 21]. Bei der selektiven Abtrennung von Actiniden und Lanthaniden werden S- und N-Donor-Liganden häufig als *soft donor*-Liganden bezeichnet, O-Donor-Liganden hingegen werden als *hard donor*-Liganden angesehen [22-25]. Die Einteilung bei Liganden beruht zu meist auf relativen Verhältnissen zwischen den Härten der verschiedenen Liganden.

3.3.2 Extraktion von Actiniden und Lanthaniden durch Komplexierung mit Diglycolamiden

Diglycolamide (DGA) wurden bereits seit den 1990er auf ihre Extraktionseigenschaften zur Actinidentrennung untersucht [25]. Daraus ergab sich TODGA (Abbildung 6) als effizienter Ligand für die Extraktion von beispielsweise Americium.

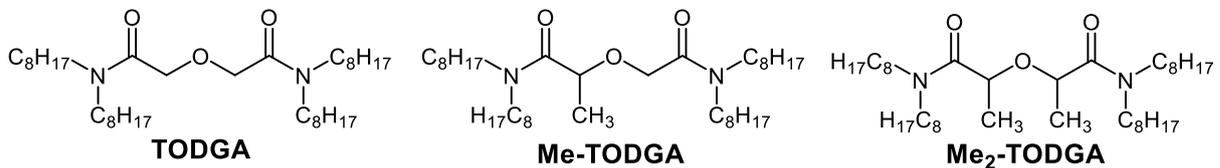


Abbildung 6: Strukturen von TODGA, Me-TODGA, Me₂-TODGA (Abbildung übernommen aus [26])

Es wurden später auch DGA-Derivate, z. B. die mono- und dimethylierten Derivate Me-TODGA bzw. Me₂-TODGA (Abbildung 6), getestet [27-29]. Insgesamt stellte sich heraus, dass DGA wie TODGA eine hohe Extraktionsfähigkeit für dreiwertige Lanthanide und Actinide haben, jedoch nur eine sehr geringe Selektivität aufweisen. Um die Selektivität der Extraktionssysteme zu erhöhen, wurden die harten O-Donor-Liganden durch Liganden mit weicheren Donoratomen ersetzt. Eine gute Alternative zu dem harten Sauerstoffatom ist das weichere Stickstoffatom (siehe Kapitel 3.3.1). Auf Grund dessen wurden die DGA durch N-Donor-Liganden, wie z. B. BTP, ersetzt.

3.3.3 Selektive Actiniden/Lanthaniden-Trennung mit BTP und BTP-ähnlichen Liganden

N-Donor-Liganden wie BTP (2,6-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin, Abbildung 7, links) sind *soft donor*-Liganden, die als mögliche Alternative zu den DGA-Liganden zur Actiniden-/Lanthanidentrennung in Extraktionsprozessen synthetisiert wurden. Durch den Ersatz der zentralen Pyridin-Einheit im BTP durch eine Bipyridin-Einheit bzw. eine Phenanthrolin-Einheit wurden die Liganden BTBP (6,6'-Bis(5,6-dialkyl)-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridin, Abbildung 7, Mitte) und BTPPhen (2,9-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthrolin, Abbildung 7, rechts) entwickelt. Bei ihnen wurde bei der Synthese darauf geachtet die Radiolyse- und Hydrolysestabilität zu verbessern. Bei der Actiniden/Lanthaniden-Trennung müssen die Extraktionsmittel resistent gegenüber Säure und radioaktiver Strahlung sein. Auf Grund dessen wurden N-Donor-Liganden mit schützenden Seitenringen synthetisiert [30, 31] (Abbildung 8).

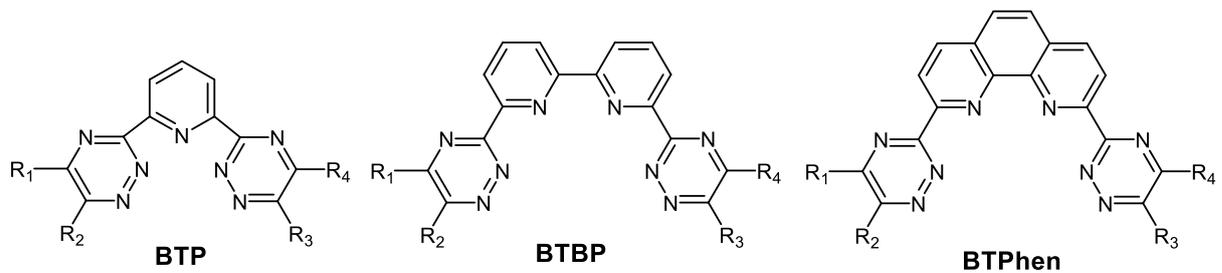


Abbildung 7: Allgemeine Strukturen der BTP-, BTBP- und BTPhen-Liganden. Positionen R_1 bis R_4 sind variabel [26].

Beim $\text{CyMe}_4\text{-BTP}$ (Abbildung 8, links) konnte ein besseres Extraktionsverhalten nachgewiesen werden, im Vergleich zu den anderen untersuchten Liganden [30]. Das analog zu dem BTBP synthetisierte $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ (Abbildung 8, rechts) zeigte sowohl verbesserte Radiolysestabilität und selektiveres Extraktionsverhalten [32, 33].

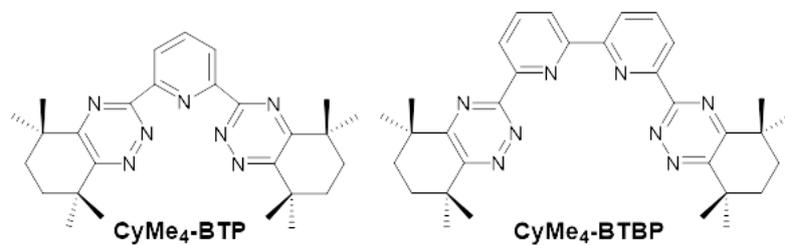


Abbildung 8: Strukturen von $\text{CyMe}_4\text{-BTP}$ und $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ [26].

3.4 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt die Gesetzmäßigkeiten und Rahmenbedingungen einer Reaktion. Über sie kann die Reaktionsgeschwindigkeit zweier Reaktanten bestimmt werden [34]. Meist wird diese experimentell als Vorbereitung einer geplanten Reaktion bestimmt, um so viele Reaktionsparameter wie möglich im Vorhinein kontrollieren zu können. Erst nach Ablauf der gesamten Reaktionskinetik, kann davon ausgegangen werden, dass die zuvor bestimmten Produkte sich in einem Gleichgewicht mit den Edukten befinden. Bei der Analyse der Komplexe ist dies besonders wichtig, da für die Berechnungen der Stabilitätskonstanten angenommen wird, dass die Reaktion sich bereits im Gleichgewicht befindet.

3.5 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie ist eine Analysemethode, die auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten bzw. sichtbaren Lichtbereich ($\lambda = 200 - 800$ nm) innerhalb von Atomen und Molekülen basiert. Diese Absorption geschieht über die Anregung von Valenzelektronen durch die elektromagnetische Strahlung des bestrahlten Mediums in ein erhöhtes Energieniveau. Nach dem Rückfallen des Valenzelektrons in sein ursprüngliches Energieniveau wird wieder elektromagnetische Strahlung emittiert. Dies kann mathematisch über die Extinktion dargestellt werden, die für gelöste und gasförmige Substanzen über das Bouguer-Lambert-Beer'sche-Gesetz (Gleichung 1) wie folgt zu interpretieren ist [35]:

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times c \times d \quad (1)$$

E = Extinktion

I_0 = Intensität des in das Medium eintretende Licht

I = Intensität des aus dem Medium austretenden Lichts

ε = molar dekadischer Extinktionskoeffizient in $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

c = Konzentration der absorbierenden Substanz in mol l^{-1}

d = Schichtdicke der Probe in cm

Der dekadische Extinktionskoeffizient ist spezifisch für jede individuelle Substanz und wellenlängenabhängig. Da der Elektronenübergang des Valenzelektrons divers und für jedes Molekül, Atom oder Komplex individuell ist, ergeben sich für jede absorptionsfähige Verbindung charakteristische Spektren [35].

3.5.1 Photometrische Titration von PPTMP mit Metallen

Lanthanide haben eine geringe UV/VIS-Aktivität und absorbieren daher eher nur schwach [36]. Der Ligand mit seiner organischen Struktur absorbiert über sein Chromophor stärker. Daher kann bei der photometrischen Titration mit dem Liganden in der Startlösung begonnen werden und schrittweise Lanthanid-Lösung hinzugegeben werden. Der sich bei der Zugabe der Lanthanid-Lösung bildende Komplex führt mit jeder Zugabe zu einer schrittweisen Änderung im Absorptionsspektrum. Aus dieser Änderung lässt sich die Komplexstöchiometrie sowie die Stabilitätskonstanten β_n für die einzelnen Komplexspezies ermitteln. Die Berechnung der Stabilitätskonstanten wird im

Laufe dieser Arbeit von dem Programm HypSpec 2014 [37] übernommen. Die Stabilitätskonstante ist eine Maß für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Reagenzien eines gebildeten Komplexes. Je höher die Konstante ist, desto stabiler ist der entsprechende Komplex [38]. Stabilitätskonstanten leiten sich aus dem Komplexbildungsgleichgewicht ab. Für die Bildung der Komplexspezies ML_n ist in Gleichung 2 die Gleichgewichtsreaktion aufgezeichnet [26]:



Aus der Reaktionsgleichung kann über das Massenwirkungsgesetz entsprechend die Komplexbildungskonstante K_n ermittelt werden (Gleichung 3) [26].

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] [L]} \quad (3)$$

Die Komplexstabilitätskonstante β_n wird dann als Produkt den Komplexbildungskonstanten der einzelnen Komplexspezies berechnet (Gleichung 4) [26].

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdots K_n = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \quad (4)$$

Die charakteristische Stabilitätskonstante $\log \beta_n$ für einen Komplex kann dann über die Gleichung 5 bestimmt werden [26].

$$\log \beta_n = \log \left(\frac{[ML_n]}{[M] [L]_{\text{frei}}^n} \right) \quad (5)$$

3.6 ICP-MS

Die ICP-MS ist eine massenspektrometrische Analysemethode, bei der ein induktives gekoppeltes Plasma mit einem Massenspektrometer kombiniert wird. Das Plasma wird erzeugt, indem Energie mittels einer Induktionsspule an ein Gas übertragen wird. Dabei wird die Probe erhitzt und die Atome ionisiert, wodurch ein Plasma entsteht. Daraufhin werden die Ionen gesammelt und abgekühlt, und die abgekühlten Ionen werden in ein elektromagnetisches Feld geleitet. Hier werden die meisten Ionen abgelenkt. Nur Ionen, die durch ein Kräftegleichgewicht nicht abgelenkt werden, können das Feld durchqueren und treffen auf einen Detektor [39].

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Geräte

In Tabelle 1 werden alle während der Arbeit verwendeten Geräte aufgeführt, die über die Standardausrüstung eines chemischen Labors hinausgehen.

Tabelle 1: Verwendete Geräte

Gerät	Hersteller	Bezeichnung
UV/VIS-Spektrometer	PerkinElmer	Zweistrahlfotometer Lamda19
ICP-MS	PerkinElmer	NexION 2000

4.2 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 2 werden alle während der Arbeit verwendeten Chemikalien aufgeführt.

Tabelle 2: Verwendete Materialien

Handelsbezeichnung	Hersteller	Beschreibung
Acetonitril	Merck	
Cer(III)-Nitrat	Fluka	Charge WE447971
Erbium(III)-Nitrat	Alfa Aesar	Charge 301306
Europium(III)-Nitrat	Alfa Aesar	
Gadolinium(III)-Nitrat	Ventron	
Holmium(III)-Nitrat	Alfa Aesar	Charge G20Q18
Lanthan(III)-Nitrat	Aldrich	Charge MKCF6450
Lutetium(III)-Nitrat	Alfa Aesar	Charge J13T003
Neodym(III)-Nitrat	Ventron	
PPTMP	KIT, Karlsruhe	Aus der Projektkooperation f-Char
Praseodym(III)-Nitrat	Ventron	
Samarium(III)-Nitrat	Ventron	
suprapur HNO ₃	Supelco	65 %
Terbium(III)-Nitrat	Alfa Aesar	Charge D245044
Tetrabutylammoniumnitrat	Aldrich	Charge 14530792

4.4 Herstellung der Stammlösungen

Zu Beginn wurde eine Acetonitril-Lösung mit einer TBAN-Konzentration von $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ angesetzt. Dann wurden die Ln(III)-Nitrats (einschließlich des Yttriumnitrats) in der TBAN/Acetonitril-Lösung gelöst um eine $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ Stammlösung herzustellen. Zuletzt wurde das PPTMP in der TBAN/Acetonitril-Lösung gelöst, um eine PPTMP-Konzentration von $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ zu erhalten.

Alle Lanthanid- und Ligand-Stammlösungen wurden frisch vorbereitet.

4.5 Messung der Reaktionskinetik des Metalls mit dem PPTMP per UV/VIS-Spektroskopie

Sofern nicht anders angegeben wurden alle Messungen nach dem folgenden Schema durchgeführt:

Das Spektrometer wurde auf einen Wellenlängenbereich von 240 nm bis 440 nm, eine Scangeschwindigkeit von 480 nm min^{-1} und ein Messintervall von 0,5 nm eingestellt. Die Basislinie des UV/VIS Spektrometers wurde mit einer $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ TBAN/Acetonitril-Lösung eingestellt. Dafür wurden 2 ml der TBAN/Acetonitril-Lösung in die Referenzküvette und 1,95 ml in die Probenküvette gegeben.

Danach wurde 50 μl der PPTMP-Stammlösung in die Probenküvette pipettiert, um eine PPTMP-Konzentration von $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ einzustellen. Dann wurde 5 μl der Metall-Stammlösung sowohl in die Referenz- als auch die Probenküvette pipettiert. Direkt danach wurde eine Intervall-Messung, mit dem Zeitintervall von 30 s pro Messung gestartet, zwischen den Messungen wurde kein Zeitintervall eingestellt. Diese Messung wurde fortgeführt, bis keine Veränderungen im Spektrum mehr beobachtet werden konnten. Die Messzeit wurde dann aufgenommen und als Wartezeit für die Titrationsreihen genutzt.

4.6 Titrationsreihen der Metalle per UV/VIS-Spektroskopie

Sofern nicht anders angegeben wurden alle Titrationsreihen nach dem folgenden Schema durchgeführt:

Die Stammlösung des Metalls wurde mit einer $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ TBAN/Acetonitril-Lösung auf eine Konzentration von $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ verdünnt. Des Weiteren wurde eine zweite Lösung mit der gleichen Metallkonzentration und einer PPTMP-Konzentration von $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ hergestellt.

Das Spektrometer wurde auf einen Wellenlängenbereich von 240 nm bis 440 nm, eine Scangeschwindigkeit von 120 nm min^{-1} und ein Messintervall von 0,1 nm eingestellt. Dann wurde die Basislinie des UV/VIS Spektrometers mit der TBAN/Acetonitril-Lösung aufgenommen. Dafür wurde in die Referenzküvette 2 ml und in die Probenküvette 1,95 ml Lösung pipettiert. Anschließend wurde in die Probenküvette 50 μl der PPTMP-Stammlösung hinzugegeben, um eine PPTMP-Konzentration von $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ in der Küvette zu erhalten. Daraufhin wurde das Spektrum des Liganden aufgenommen. Folgend wurden in die Referenzküvette definierte Volumina der zuvor angesetzten Lösung mit einer Metallkonzentration von $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ und in die Probenküvette gleiche Volumina der zuvor angesetzten Lösung mit einer Metallkonzentration von $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ sowie $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ PPTMP hinzugegeben. Die zugegebenen Volumina sind in Tabelle 3 dargestellt. Nach jeder Zugabe von Lösung wurde die zuvor bestimmte Wartezeit abgewartet und dann das Spektrum der Probe aufgenommen.

Tabelle 3: Zugegebene Volumina an Lösung bei den UV/VIS-spektroskopischen Titrationsreihen (Referenzküvette: $2,5 \times 10^{-4}$ mol l⁻¹ Metall in TBAN/Acetonitril, Probenküvette: $2,5 \times 10^{-4}$ mol l⁻¹ Metall und $2,5 \times 10^{-5}$ mol l⁻¹ PPTMP in TBAN/Acetonitril)

Probe	Zugabe in Referenz/Probe	Metall-Konzentration Referenz/Probe [mol l ⁻¹]	Ligand:Metall-Verhältnis Probe
1	0 µl	0	0,00
2	10 µl	$1,24 \times 10^{-6}$	0,05
3	10 µl	$2,48 \times 10^{-6}$	0,10
4	10 µl	$3,70 \times 10^{-6}$	0,15
5	10 µl	$4,90 \times 10^{-6}$	0,20
6	10 µl	$6,10 \times 10^{-6}$	0,24
7	10 µl	$7,28 \times 10^{-6}$	0,29
8	20 µl	$9,62 \times 10^{-6}$	0,38
9	20 µl	$1,19 \times 10^{-5}$	0,48
10	20 µl	$1,42 \times 10^{-5}$	0,57
11	20 µl	$1,64 \times 10^{-5}$	0,65
12	20 µl	$1,85 \times 10^{-5}$	0,74
13	20 µl	$2,06 \times 10^{-5}$	0,82
14	20 µl	$2,27 \times 10^{-5}$	0,91
15	50 µl	$2,78 \times 10^{-5}$	1,11
16	50 µl	$3,26 \times 10^{-5}$	1,30
17	50 µl	$3,72 \times 10^{-5}$	1,49
18	50 µl	$4,17 \times 10^{-5}$	1,66
19	100 µl	$5,00 \times 10^{-5}$	2,00
20	250 µl	$6,82 \times 10^{-5}$	2,72

4.6.1 Darstellung der Ergebnisse der Titrationsreihen

Als Ergebnisse der Titrationsreihen wurden die Stabilitätskonstanten $\log \beta_1$ des 1:1 und $\log \beta_2$ des 1:2 Komplexes des Metalls mit PPTMP bestimmt.

Dafür wurden die Rohspektren aus den Titrationsreihen zuerst basislinienkorrigiert und die erhaltenden Spektren wurden in das Programm HypSpec 2014 [37] eingegeben, um die Stabilitätskonstanten zu berechnen. Die Spektren wurden im Wellenlängenbereich von 260-380 nm gefittet, um interferierende Signale des TBAN auszuschließen. Die Stabilitätskonstanten für beide Komplexe wurden zeitgleich gefittet, um ihre Co-Existenz in der Lösung zu simulieren. Um die Reproduzierbarkeit der Fits nachzuweisen, wurden die Konstanten mit verschiedenen Startwerten bestimmt.

4.7 Vorbereitung der Proben für die ICP-MS-Messung der Metall-Nitrate

Sofern nicht anders angegeben wurden die Messungen für jedes Metall gleich vorbereitet.

Zu Beginn wurde das Metallnitrat in hochreinem H₂O (18,2 MΩ cm) mit 1% v/v suprapur HNO₃ in einem Kryo-Vial gelöst, so dass eine 10⁻² mol L⁻¹ Lösung hergestellt wurde. Diese Lösung wurde mit der H₂O-HNO₃-Lösung in einem neuen Kryo-Vial auf 10⁻⁴ mol l⁻¹ verdünnt. Zuletzt wurde die Lösung auf 10⁻⁷ mol l⁻¹ mit 1% v/v HNO₃ in H₂O verdünnt und 0,1 mg l⁻¹ In-Standard hinzugefügt. Alle Proben wurden als Dreifachbestimmung angesetzt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Reaktionskinetik der Metalle

Bei der Messung der Reaktionskinetik ergaben sich Spektren wie in Abbildung 9 beispielhaft anhand des Yttriums dargestellt. In dem Diagramm sind die einzelnen über die Zeit aufgenommenen Absorptionsspektren des Yttrium/PPTMP-Komplexes im Wellenlängenbereich von 240 bis 400 nm sehen. Hier ist über den in der Legende dargestellten zeitlichen Verlauf zu sehen, dass sich das Spektrum nach der Zugabe des Metalls verändert, bis es konstant bleibt. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass sich das Reaktionsgleichgewicht des Komplexes nicht direkt nach der Zugabe des Metalls ausbildet und eine gewisse Reaktionskinetik vorliegt.

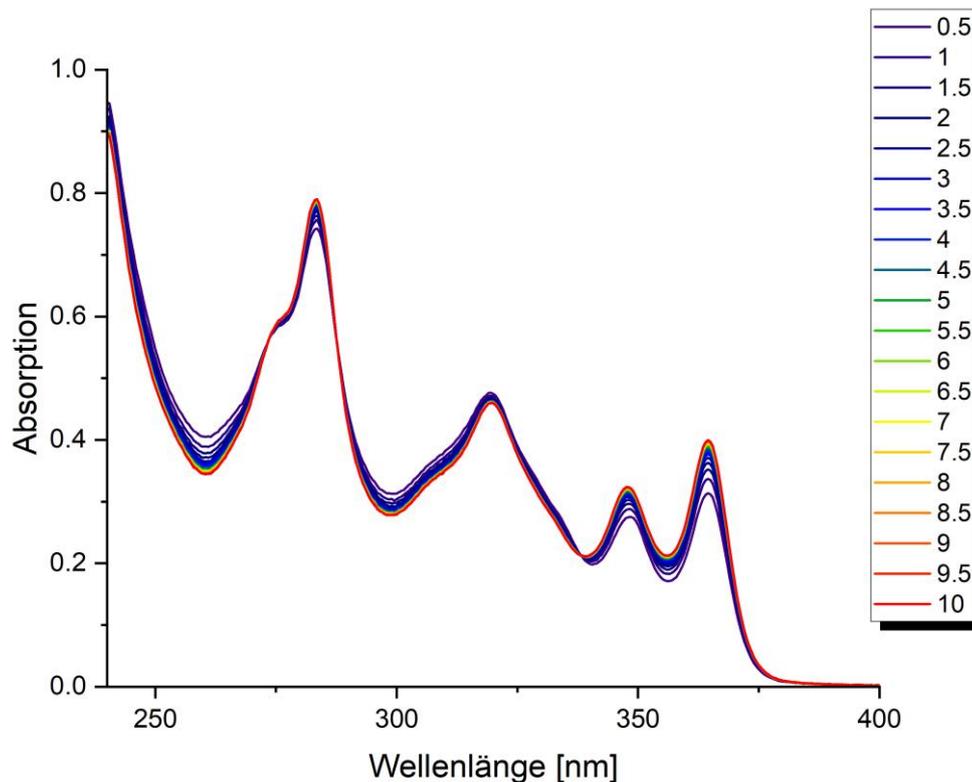


Abbildung 9: Aufnahme der Reaktionskinetik der Komplexbildung von $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$ mit $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ PPTMP in Acetonitril [Legende in min].

Bei der Bestimmung der Reaktionskinetik ergaben sich diese Werte:

Tabelle 4: Erhaltene Reaktionskinetiken für die verschiedenen Metall-PPTMP-Komplexe

Metall	Reaktionskinetik [min]
La	<1
Ce	<1
Pr	<1
Nd	<1
Sm	<1
Eu	3
Gd	<1
Tb	2
Ho	8
Er	6
Lu	<1
Y	11

Die Metalle, bei denen eine Kinetik > 1 min nachgewiesen werden konnte, waren Europium, Terbium, Holmium, Erbium und Yttrium. Daher ist anzunehmen, dass die Kinetik mit kleineren Ionenradien langsamer wird. Dies könnte über das bei Metallen mit kleineren Ionenradien geringere Reaktionsvolumen erklärt werden, da die Reaktionskinetik im direkten Zusammenhang mit dem vorhandenen Reaktionsvolumen steht. Bei einem kleineren Reaktionsvolumen werden Reaktionen meist langsamer, da die Reaktionspartner weniger Oberfläche haben, mit der sie reagieren können. Dies ist aber nicht universell anzunehmen, wie man bei dem Lutetium als kleinstes Lanthanid sehen kann, dessen Kinetik auch entsprechend schnell verläuft. Die Kinetik wurde bei den

weiteren Titrationsexperimenten berücksichtigt und eine entsprechende Wartezeit nach jedem Titrationsschritt eingehalten.

5.2 Ergebnisse der ICP-MS

Bei der ICP-MS-Messung ergaben sich die folgenden Konzentrationen für die Metallnitratre:

Tabelle 5: Darstellung der Ergebnisse der ICP-MS Messung der Metallnitratre in HNO₃/H₂O Matrix.

Metall	c(ICP-MS) [mg l ⁻¹]	c(ICP-MS) [mol l ⁻¹]	Anteil Metall
Y	8,22	9,25×10 ⁻⁵	92%
La	17,82	1,29×10 ⁻⁴	95%
Pr	12,65	8,97×10 ⁻⁵	81%
Nd	13,38	9,28×10 ⁻⁵	96%
Gd	16,23	1,03×10 ⁻⁴	91%
Ce	12,65	9,03×10 ⁻⁵	92%
Ho	16,51	1,00×10 ⁻⁴	86%
Er	14,05	8,40×10 ⁻⁵	89%
Sm	15,99	1,06×10 ⁻⁴	93%
Eu	11,47	7,55×10 ⁻⁵	81%
Tb	16,48	1,04×10 ⁻⁴	93%
Lu	14,81	8,46×10 ⁻⁵	91%

Die Konzentration der Nitratsalze wurde über Formel 6 berechnet.

$$c\left(\text{ICP-MS} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]\right) = \left(\frac{c(\text{ICP-MS}[\frac{\text{mg}}{\text{l}}])}{1000}\right) \times M(\text{Metall}) \quad (6)$$

Um nun den Anteil an Metall im Salz zu erhalten, wurde die aus Formel 2 berechnete Konzentration durch die Konzentration der Probenlösung aus der vorletzten

Verdünnungsstufe dividiert (Formel 7), da die letzte Verdünnung bereits von der ICP-MS beim Messen berücksichtigt wird.

$$X(\text{Metall}) = \frac{c(\text{IP-MS} [\frac{\text{mol}}{\text{l}}])}{c(\text{Metall} [\sim 10^{-4}])} \quad (7)$$

Die unterschiedlichen Anteile an Metall in den Nitratsalzen mussten deswegen ermittelt werden, da hier mit den Hydraten der Salze gearbeitet wurde und deren Wasseranteil unbekannt war. Daher müssen diese Veränderung in der Konzentration an Metall pro Gramm Salz auch in den Berechnungen für die Stabilitätskonstanten berücksichtigt werden.

5.3 Identifikation der Komplexspezies

Bevor die Stabilitätskonstanten bestimmt werden können, müssen die existierenden Komplexspezies, nach denen gesucht wird, bekannt sein. In dem Projekt „f-Char“ wurde die Komplexbildung mit $^1\text{H-NMR}$ untersucht [15]. Die sich ergebenden Spektren sind in Abbildung 10 dargestellt. Es wurden zwei Spezies gefunden. Die blau markierten Signale wurden als die 1:1-Komplexspezies (Metall:Ligand) identifiziert, die grün markierten Signale als die 1:2-Komplexspezies. Die rot markierten Signale wurden dem Liganden selbst zugeordnet und weisen darauf hin, dass ab einem Metall:Ligand-Verhältnis von 1:2 die Komplexbildung abgeschlossen ist.

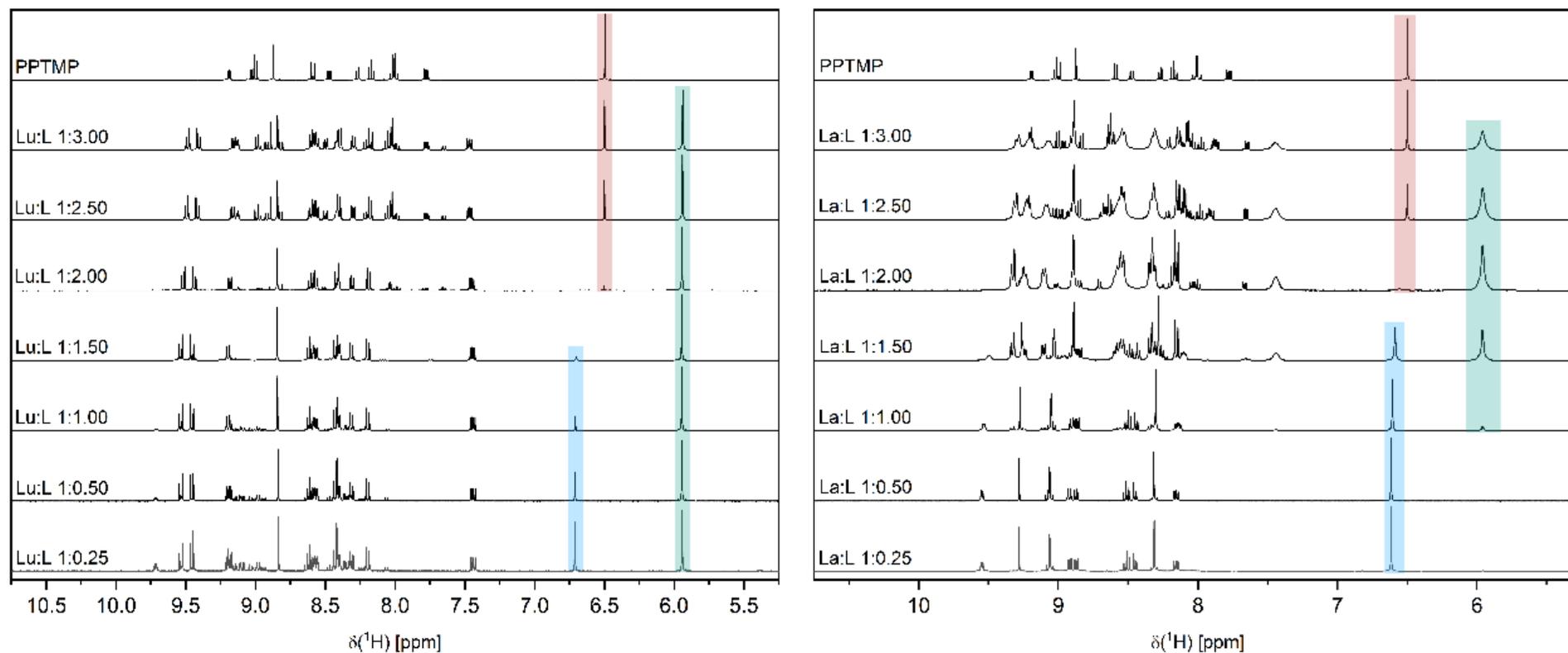


Abbildung 10: ^1H -NMR-Spektren (400,13 MHz, 300 K) für die Titration von $\text{Lu}(\text{OTf})_3$ und $\text{La}(\text{OTf})_3$ ($[\text{M}]_{\text{ini}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $n(\text{M}) = 10^{-5} \text{ mol}$) mit PPTMP als Funktion des PPTMP/Metallion-Verhältnisses sowie das ^1H -NMR-Spektrum von PPTMP (ohne Metall) in Aceton- d_6 . [15].

Um dies mit den Ergebnissen der UV/VIS-Titration zu untermauern, wurden die Titrations mit den zu erwartenden Komplexen hinsichtlich ihrer Stabilitätskonstanten ausgewertet und dann die Einzelkomponenten-Spektren der simulierten Komplexe auf Plausibilität überprüft, zum Beispiel, dass keine negativen Intensitäten auftreten, das Ligand-Spektrum dem Erwarteten entspricht, ein glatter Verlauf der Komplex-Spektren und eine Ähnlichkeit der Komplex-Spektren und den Endspektren der Titrations.

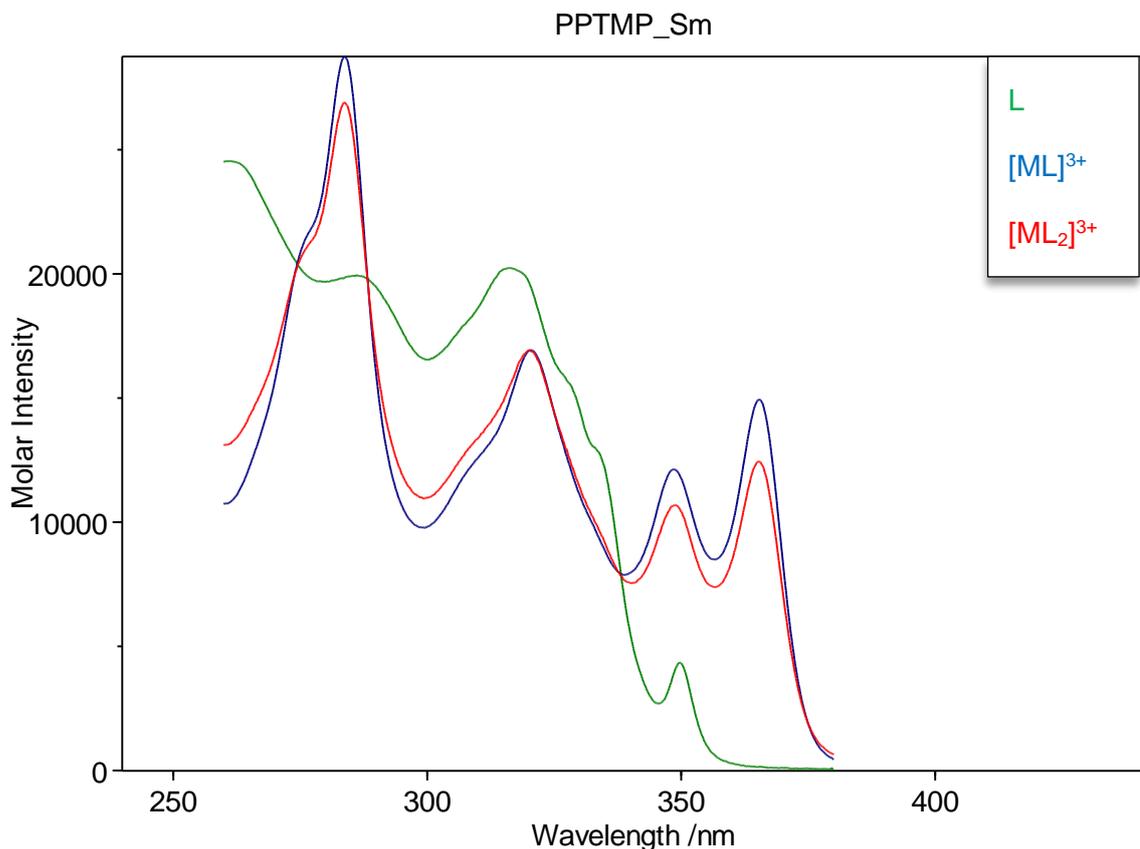


Abbildung 11: Einzelkomponenten-Spektren der simulierten Komplexspezies in HypSpec von der Komplexierung von Samariumnitrat mit PPTMP.

Bei den Einzelkomponenten-Spektren (Abbildung 11) sind in Grün das Spektrum des Liganden, in Blau das Spektrum des 1:1-Komplexes und in Rot das Spektrum des 1:2-Komplexes dargestellt. Die simulierten Spektren sind entsprechend plausibel und ähnlich zu den Spektren des Komplexgemisches, wie zum Beispiel bei der Kinetikmessung (Abbildung 9). Es ist davon auszugehen, dass bei der Komplexierung von PPTMP mit den Metallen ein 1:1-Komplex und ein 1:2-Komplex entsteht und dass diese anhand des UV/VIS-Spektrums entsprechend nachgewiesen werden können.

5.4 Stabilitätskonstanten der Komplexe

Bei der Aufnahme der Titrationsreihen, ergaben sich Spektren beispielhaft in Abbildung 12 für Samarium dargestellt:

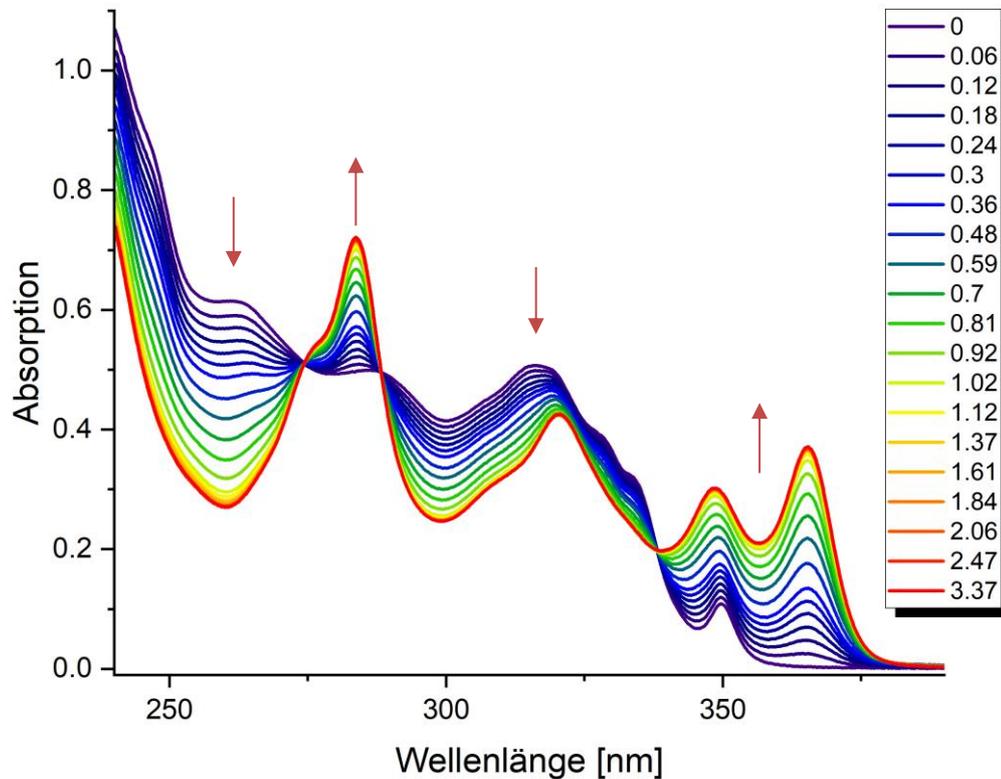


Abbildung 12: UV/VIS-spektroskopische Titrationsreihe der Komplexbildung von PPTMP mit Samariumnitrat [Legende in Anteil Samarium/PPTMP], mit per Pfeile verdeutlichten Änderungen der Titration.

In der Abbildung ist die Ausbildung der Komplexe über die Änderung der Spektren anschaulich dargestellt. Im Verlauf der Titration ließen sich mehrere Peaks und Täler beobachten, die sich bei ca. 260 nm, 285 nm, 289 nm, 320 nm, 348 nm und 366 nm ausbilden. Bei 274,5 nm, 288,3 nm und bei 338,6 nm sind drei isosbestische Punkte der Spektren zu sehen. Die Werte aus der Titration wurden mit den aus der ICP-MS erhaltenen Konzentrationen korrigiert, woraus diese Stabilitätskonstanten folgten (Tabelle 6):

Tabelle 6: Mit HypSpec bestimmte Stabilitätskonstanten der verschiedenen Metall/PPTMP-Komplexe.

Metall	logβ_1	logβ_2
La	7,61 +/- 0,02	13,68 +/- 0,04
Ce	4,39 +/- 0,03	11,33 +/- 0,01
Pr	7,85 +/- 0,02	13,47 +/- 0,04
Nd	7,22 +/- 0,03	13,10 +/- 0,03
Sm	8,13 +/- 0,05	13,26 +/- 0,06
Eu	8,54 +/- 0,03	15,33 +/- 0,04
Gd	7,50 +/- 0,02	13,56 +/- 0,03
Tb	9,87 +/- 0,03	14,85 +/- 0,05
Ho	9,15 +/- 0,03	13,43 +/- 0,04
Er	6,27 +/- 0,01	13,31 +/- 0,01
Lu	8,54 +/- 0,06	14,37 +/- 0,06
Y	7,92 +/- 0,04	13,43 +/- 0,05

Die Unsicherheiten wurden mit HypSpec bestimmt. Dafür wurden dem Programm die Werte einer Zehnfachbestimmung des Ligandspektrums als erweiterte Daten für die Auswertung gegeben.

Aus den erhaltenen Stabilitätskonstanten lässt sich ein leichter Trend erkennen. Dieser ist anhand der $\log \beta_1$ Werte der Komplexe in Abbildung 13 dargestellt.

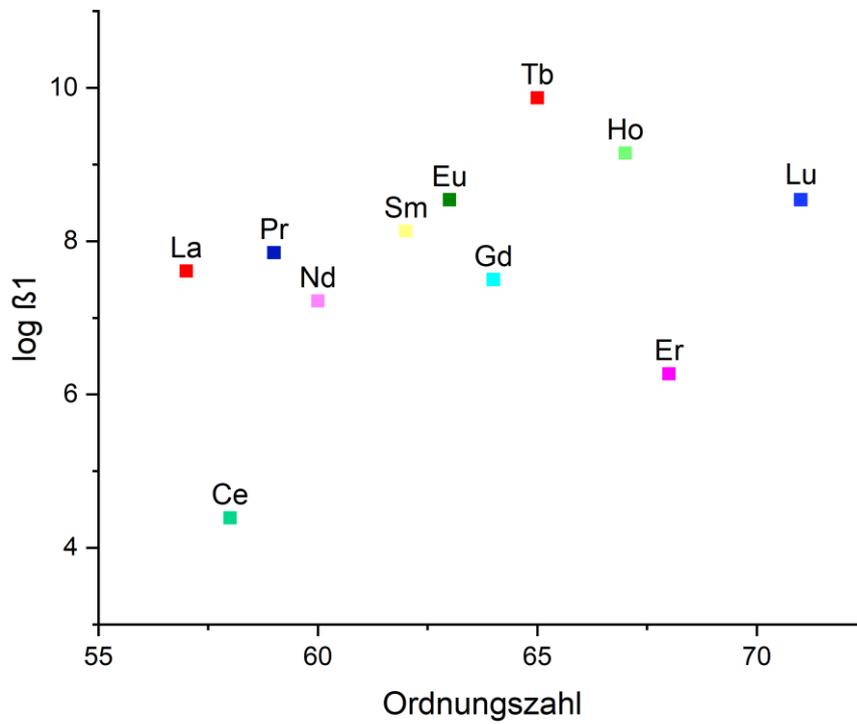


Abbildung 13: Darstellung der Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe (Metall:PPTMP) gegen die Ordnungszahl.

Der Verlauf des Trends, bis auf drei Ausnahmen mit Cer, Neodym und Erbium, lässt sich gut mit dem bereits bekannten Komplexierungsverhalten der Lanthanide vergleichen, wie es in einer Extraktionsstudie (Abbildung 14) des „f-Char“-Projektes bereits festgestellt wurde [15].

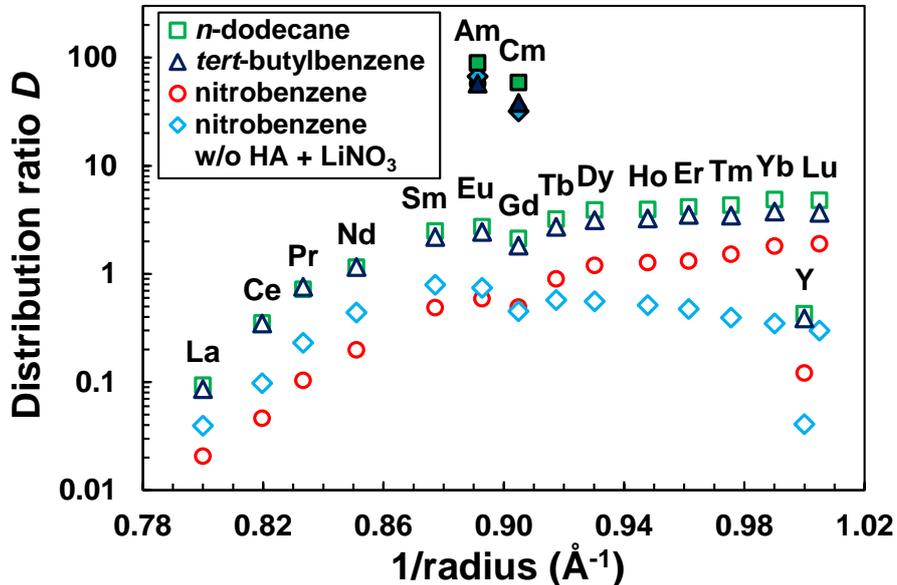


Abbildung 14: Verteilungskoeffizienten von Ln(III) (ohne Pm, mit Y, offene Symbole) sowie $^{241}\text{Am(III)}$ und $^{244}\text{Cm(III)}$ (geschlossene Symbole) als Funktion des inversen Ionenradius für eine neunfache Koordination [40-42] für die Extraktion mit 10 mmol L^{-1} PPTMP plus $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ 2-Bromdecansäure (HA) in *n*-Dodekan (\square), in *tert*-Butylbenzol (Δ) und in Nitrobenzol (\circ), jeweils bei $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq.}} = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, und für die Extraktion unter Verwendung von 10 mmol l^{-1} PPTMP ohne HA in Nitrobenzol (\diamond) aus 1 mol l^{-1} LiNO_3 -Lösung bei $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq.}} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ [15].

Bei den Stabilitätskonstanten der 1:2-Komplexe (Metall:PPTMP) ist dieser Trend weniger ausgeprägt zu finden (Abbildung 15). Jedoch zeigen die Stabilitätskonstanten bei Europium und Terbium deutlich höhere Werte als bei den anderen Lanthaniden. Nach den Ergebnissen der $\log \beta_1$ Werte, war bei Terbium bereits zu erwarten, dass es sich absetzt, aber Europium scheint eine höhere Präferenz zu haben einen 1:2-Komplex auszubilden, als einen 1:1-Komplex. Da die Stabilitätskonstanten bei den 1:2 Komplexen jedoch allgemein höher als bei den 1:1-Komplexen sind, ist allgemein eher von der Bildung von 1:2-Komplexen auszugehen, solange genug Ligand vorhanden ist. Dies geht einher mit dem bisherigen Wissen zu PPTMP-Komplexen [15].

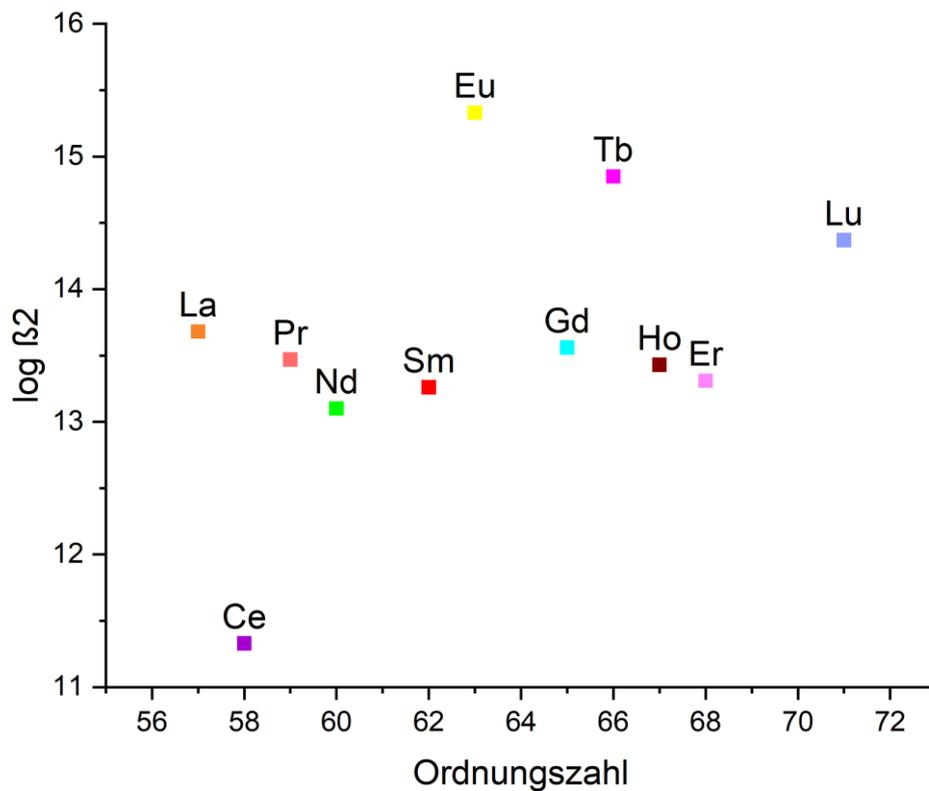


Abbildung 15: Darstellung der Stabilitätskonstanten der 1:2-Komplexe (Metall:PPTMP) gegen die Ordnungszahl.

5.5 Auswertung

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich annehmen, dass PPTMP in einer TBAN/Acetonitril-Lösung unter den Lanthaniden mit Terbium bevorzugt einen 1:1-Komplex (Metall:Ligand) und mit Europium bevorzugt einen 1:2-Komplex ausbildet. Allgemein wird bei einem größeren Ionenradius von einem stabileren Komplex ausgegangen. Allerdings scheint es einen Punkt zu geben, ab Samarium, ab dem sich die Stabilitätskonstanten nicht mehr wesentlich verändern, mit der Ausnahme von Cer.

Bei den abweichenden Lanthaniden stellt sich die Frage, ob die Abweichung an der experimentellen Umsetzung liegt. Während den Titrations konnte beobachtet werden, dass das Alter der genutzten TBAN/Acetonitril-Lösung die Spektren stark beeinflusst. Dies lässt sich primär an einem Peak, der sich bei ca. 360 nm ausbildet (Abbildung 16), ablesen.

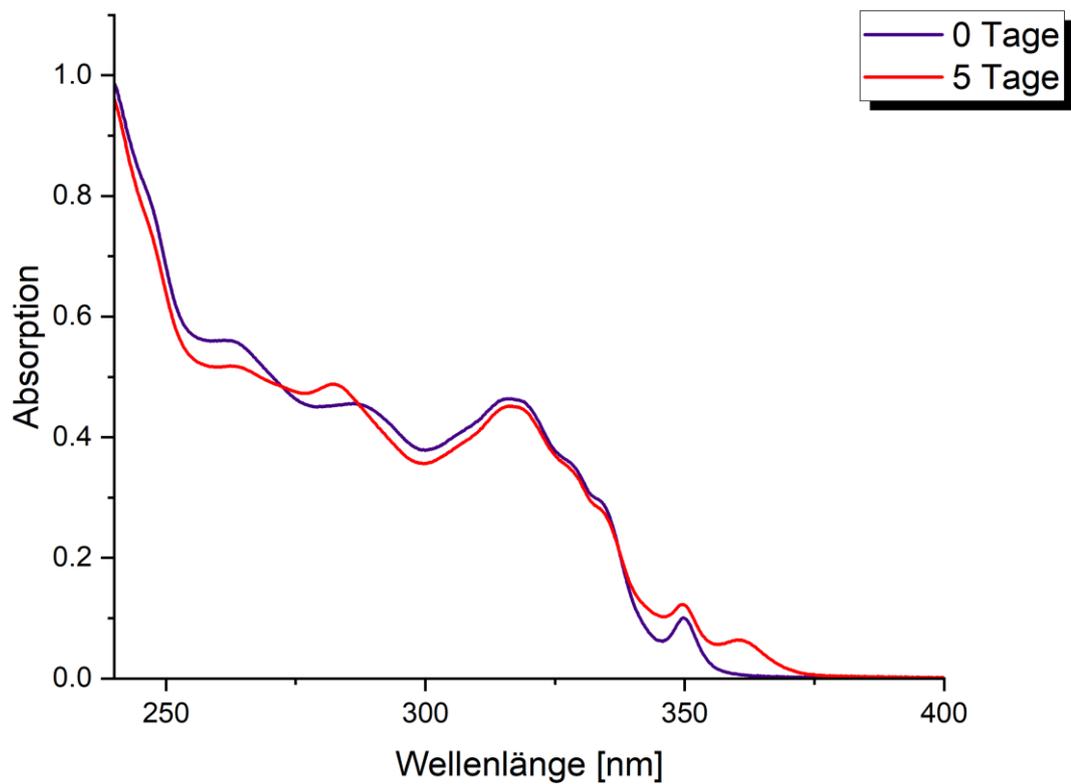


Abbildung 16: Darstellung des Ligandspektrums frisch und nach 5 Tagen.

Alle Spektren, die für die Berechnung der Stabilitätskonstanten genutzt wurden, wurden jedoch mit frischen Lösungen gemessen, daher sollte dies kein Grund für eine Abweichung der Werte sein.

Des Weiteren konnten starke Schwankungen der Signale unterhalb von 250 nm festgestellt werden (Abbildung 17).

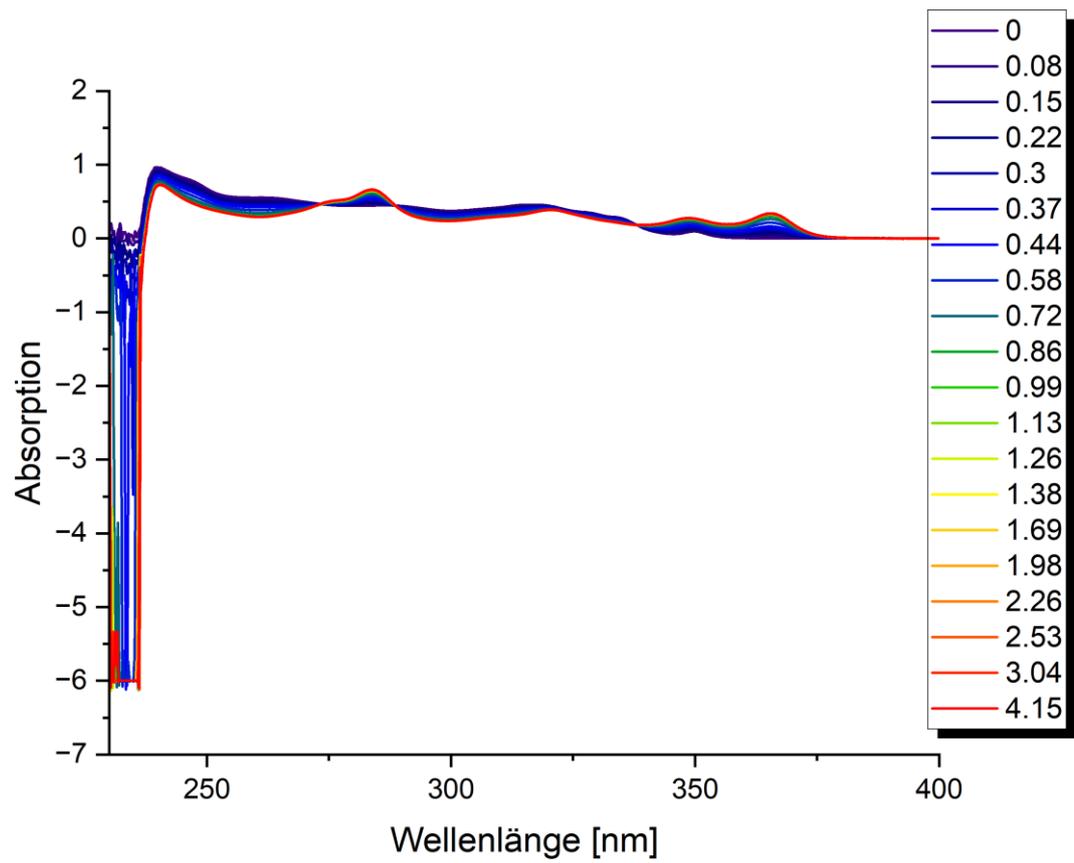


Abbildung 17: UV/VIS-Titration von Europium von 200nm bis 400nm.

Diese konnten auf das TBAN zurückgeführt werden. Der Beginn der Schwankungen überlagert sich mit dem größten Peak des TBAN (Abbildung 18).

Damit dies die Ergebnisse nicht beeinflusst, wurden die Daten nur von 260 bis 400 nm ausgewertet, um die Stabilitätskonstanten zu erhalten.

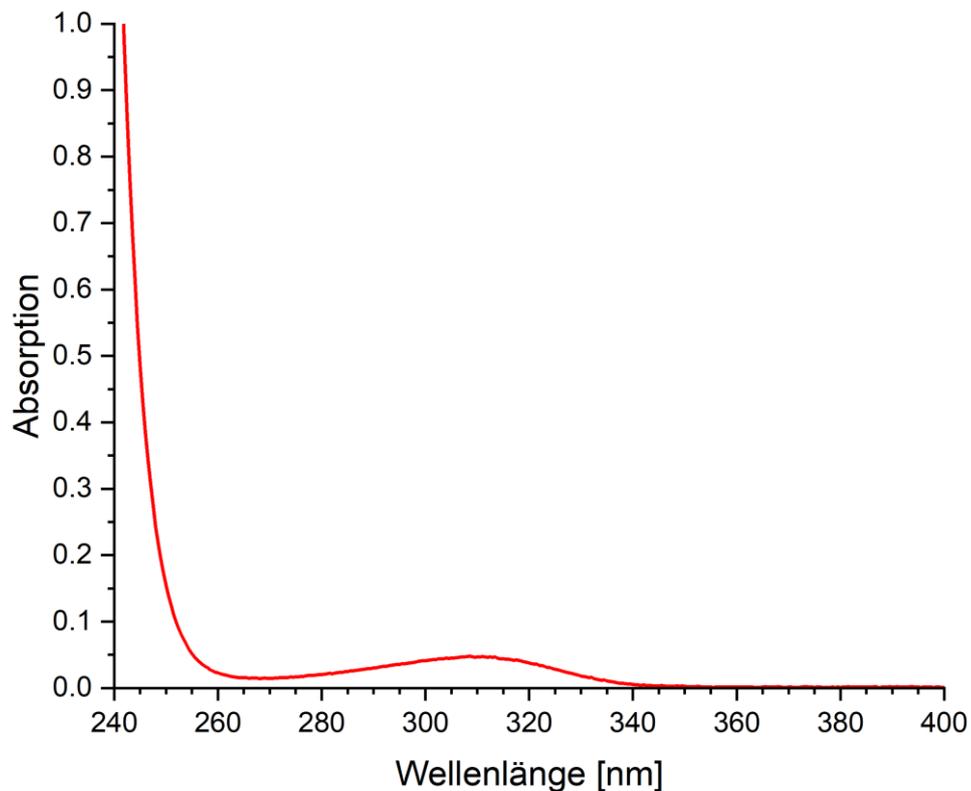


Abbildung 18: UV/VIS-Spektrum des TBAN gelöst in Acetonitril.

Auf Grund dessen, ist zumindest in der Auswertung von keiner starken experimentell bedingten Fehlerquelle auszugehen. Jedoch musste im Laufe der Experimente die benutzte Acetonitril-Lösung gewechselt werden, da die alte Lösung aufgebraucht wurde. Aus Beschriftung der verwendeten Lösungen ging kein Konzentrationsunterschied hervor, jedoch ist es möglich, da sie von verschiedenen Herstellern stammten, dass sie sich zumindest ein wenig unterschieden. Vor allem ein unterschiedlicher Wasseranteil kann das Spektrum stark beeinflussen und dadurch die bestimmte Stabilitätskonstante [43]. Von dem Wechsel betroffen sind die Titrationsreihen des Neodyms, Gadolinium und Erbiums. Da die Werte dieser Metalle im Vergleich mit den Extraktionswerten in Abbildung 14 auch ein wenig zu niedrig ausfallen, kann davon ausgegangen werden, dass es mit dem Wechseln der Lösung zusammenhängt. Dies konnte aber leider nicht genauer untersucht werden und die Angaben der Hersteller gaben auch keine weiteren Auskünfte über mögliche Unterschiede.

5.6 Bewertung der UV/VIS-Spektroskopie als Messmethode

Unter Verwendung der UV/VIS-Spektroskopie konnten Werte erzielt werden, die im Zusammenhang mit Ergebnissen anderer Messungen und Erfahrungsberichten mit dem PPTMP korrelierten. Des Weiteren wurden drei isosbestische Punkte gefunden, die untermalen, dass die Spektren zusammenhängen. Daher ist davon auszugehen, dass die UV/VIS-Spektroskopie als Messmethode für die hier untersuchten Metall/PPTMP-Komplexe anwendbar ist. Jedoch ist TBAN zur Kontrolle der Ionenstärke kritisch zu bewerten, da es dazu führt, dass alle Lösung frisch zubereitet werden müssen. Des Weiteren war während der Auswertung zu beobachten, dass bereits minimale Abweichungen durch leichte Pipettierfehler oder auch die Umstellung der Acetonitril-Lösung zu schwer bis nicht auswertbaren Werten mit HypSpec führten. Bereits leichte Unterschiede wirkten sich in starken Abweichungen bei den Stabilitätskonstanten aus. Daher kann unter den bisherigen Bedingungen keine starke Robustheit bei dieser Messmethode für die Stabilitätskonstanten angenommen werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit sollte zum einen das Verständnis der Koordinationschemie der Metall/PPTMP-Komplexe weiter vertieft werden. Dafür wurde die Bildung von Metall/PPTMP-Komplexen in Titrationsversuchen mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde gefunden, dass Ln(III) und PPTMP zumeist 1:1- und 1:2-Komplexe ausbilden. Der 1:2-Komplex hat dabei die höhere Stabilität und es wird erwartet, dass sich Komplexe favorisiert bei Lanthaniden mit höherer Ordnungszahl ausbilden, dabei vor allem mit Terbium und Europium.

Des Weiteren sollte eine Methode erarbeitet werden, die die UV/VIS-Spektroskopie nutzt, und diese auf ihre Funktionalität überprüft werden. Die Methode konnte im Rahmen der Experimente als hinreichend für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Metall/PPTMP-Komplexe erachtet werden. Es ist jedoch auf die Robustheit der Messmethode zu achten, da leichte Abweichungen in der Konzentration des Metalls oder Liganden, des Lösemittels oder der Probelösungen, bereits zu deutlichen Veränderungen in den Ergebnissen führten. Da PPTMP ähnliche Komplexe mit Actiniden einget, ist davon auszugehen, dass die UV/VIS-Spektroskopie auch für diese anwendbar ist. Jedoch ist hier auf Grund der Radioaktivität der Actinide ein größerer Aufwand bei der Messung zu erwarten, um alle Sicherheitsaspekte abzudecken.

In Zukunft könnte die Analyse von PPTMP-Komplexen mittels UV/VIS-Spektroskopie noch mit anderen Lösungsmitteln erprobt werden und die Titrationsreihen mit PPTMP als Titriermittel und dem Metall als vorliegende Probe neu untersucht werden.

Des Weiteren könnten noch die unerprobten Lanthanide auf ihre Stabilitätskonstanten hin untersucht werden.

Nach den bisherigen Ergebnissen zeigt sich eine gewisse Selektivität der Komplexbildung unter den Lanthaniden, daher könnte auch weiter geforscht werden, wie sich dies unter verschiedenen Bedingungen in einer Extraktion verhält. Wenn sich zeigt, dass die Selektivität auch experimentell festgestellt werden kann, könnte dadurch ein Verfahren entwickelt werden, mit dem sich einzelne Lanthanide aus komplexen Mischungen abtrennen lassen.

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: DARSTELLUNG DER STRUKTUREN VON BTPHEN, TODGA, CYME ₄ BTBP.	2
ABBILDUNG 2 DARSTELLUNG DER STRUKTUR DES LIGANDEN PPTMP.	3
ABBILDUNG 3: DARSTELLUNG DES KOMPLEXES [NiCl ₄] ²⁻	4
ABBILDUNG 4: SYNTHESE VON (4-(6-(1,10-PHENANTHROLIN-2-YL)PYRIDIN-2-YL)-1H-1,2,3-TRIAZOL-1-YL)METHYLPIVALAT (PPTMP) [15].	5
ABBILDUNG 5: SYNTHESE DES KOMPLEXES [LN(PPTMP) ₂ (OTf)](OTf) ₂ (LN = Nd (1), Eu(2)) [15].	6
ABBILDUNG 6: STRUKTUREN VON TODGA, ME-TODGA, ME ₂ -TODGA (ABBILDUNG ÜBERNOMMEN AUS [26])	7
ABBILDUNG 7: ALLGEMEINE STRUKTUREN DER BTP-, BTBP- UND BTPHEN-LIGANDEN. POSITIONEN R ₁ BIS R ₄ SIND VARIABEL [26].	8
ABBILDUNG 8: STRUKTUREN VON CYME ₄ -BTP UND CYME ₄ -BTBP [26].	8
ABBILDUNG 9: AUFNAHME DER REAKTIONSKINETIK DER KOMPLEXIERUNG VON 2,5×10 ⁻⁴ MOL L ⁻¹ Y(NO ₃) ₃ MIT 2,5×10 ⁻⁴ MOL L ⁻¹ PPTMP IN ACETONITRIL [LEGENDE IN MIN].	16
ABBILDUNG 10: ¹ H-NMR-SPEKTREN (400,13 MHz, 300 K) FÜR DIE TITRATION VON Lu(OTf) ₃ UND La(OTf) ₃ ([M] _{INI} = 2,0×10 ⁻² MOL L ⁻¹ , N(M) = 10 ⁻⁵ MOL) MIT PPTMP ALS FUNKTION DES PPTMP/METALLION-VERHÄLTNISSES SOWIE DAS ¹ H-NMR-SPEKTRUM VON PPTMP (OHNE METALL) IN ACETON-D ₆ . [15].	20
ABBILDUNG 11: EINZELKOMPONENTEN-SPEKTREN DER SIMULIERTEN KOMPLEXESPEZIES IN HYPSPPEC VON DER KOMPLEXIERUNG VON SAMARIUMNITRAT MIT PPTMP.	21
ABBILDUNG 12: UV/VIS-SPEKTROSKOPISCHE TITRATIONSREIHE DER KOMPLEXIERUNG VON PPTMP MIT SAMARIUMNITRAT [LEGENDE IN ANTEIL SAMARIUM/PPTMP], MIT PER PFEILE VERDEUTLICHEN ÄNDERUNGEN DER TITRATION.	22
ABBILDUNG 13: DARSTELLUNG DER STABILITÄTSKONSTANTEN DER 1:1-KOMPLEXE (METALL:PPTMP) GEGEN DIE ORDNUNGSZAHL.	24
ABBILDUNG 14: VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN VON LN(III) (OHNE PM, MIT Y, OFFENE SYMBOLE) SOWIE ²⁴¹ Am(III) UND ²⁴⁴ Cm(III) (GESCHLOSSENE SYMBOLE) ALS FUNKTION DES INVERSEN IONENRADIUS FÜR EINE NEUNFACHE KOORDINATION [40-42] FÜR DIE EXTRAKTION MIT 10 MMOL L ⁻¹ PPTMP PLUS 0,5 MOL L ⁻¹ 2-BROMDECANSÄURE (HA) IN <i>n</i> -DODEKAN (□), IN <i>tert</i> -BUTYLBENZOL (Δ) UND IN NITROBENZOL (○), JEWEILS BEI [H ₃ O ⁺] _{EQ.} = (1,1 ± 0,1)×10 ⁻² MOL L ⁻¹ , UND FÜR DIE EXTRAKTION UNTER VERWENDUNG VON 10 MMOL L ⁻¹ PPTMP OHNE HA IN NITROBENZOL (◇) AUS 1 MOL L ⁻¹ LiNO ₃ -LÖSUNG BEI [H ₃ O ⁺] _{EQ.} = 1,2×10 ⁻⁴ MOL L ⁻¹ [15].	25
ABBILDUNG 15: DARSTELLUNG DER STABILITÄTSKONSTANTEN DER 1:2-KOMPLEXE (METALL:PPTMP) GEGEN DIE ORDNUNGSZAHL.	26
ABBILDUNG 16: DARSTELLUNG DES LIGANDSPEKTRUMS FRISCH UND NACH 5 TAGEN.	27

ABBILDUNG 17: UV/VIS-TITRATION VON EUROPIUM VON 200NM BIS 400NM..... 28

ABBILDUNG 18: UV/VIS-SPEKTRUM DES TBAN GELÖST IN ACETONITRIL. 29

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: VERWENDETE GERÄTE.....	11
TABELLE 2: VERWENDETE MATERIALIEN	11
TABELLE 3: ZUGEGBENE VOLUMINA AN LÖSUNG BEI DEN UV/VIS-SPEKTROSKOPISCHEN TITRATIONSREIHEN (REFERENZKÜVETTE: $2,5 \times 10^{-4}$ MOL L ⁻¹ METALL IN TBAN/ACETONITRIL, PROBENKÜVETTE: $2,5 \times 10^{-4}$ MOL L ⁻¹ METALL UND $2,5 \times 10^{-5}$ MOL L ⁻¹ PPTMP IN TBAN/ACETONITRIL)	14
TABELLE 4: ERHALTENE REAKTIONSKINETIKEN FÜR DIE VERSCHIEDENEN METALL-PPTMP-KOMPLEXE	17
TABELLE 5: DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE DER ICP-MS MESSUNG DER METALLNITRATE IN HNO ₃ /H ₂ O MATRIX.	18
TABELLE 6: MIT HYP SPEC BESTIMMTE STABILITÄTSKONSTANTEN DER VERSCHIEDENEN METALL/PPTMP- KOMPLEXE.	23

Literaturverzeichnis

1. Harris, J., et al., *The demographics of nuclear power: Comparing nuclear experts', scientists' and non-science professionals' views of risks, benefits and values*. ENERGY RESEARCH & SOCIAL SCIENCE, 2018. **46**: p. 29-39.
2. Sadiq, M., et al., *Do globalization and nuclear energy intensify the environmental costs in top nuclear energy-consuming countries?* PROGRESS IN NUCLEAR ENERGY, 2023. **156**.
3. Bosbach, D., et al., *Research for the Safe Management of Nuclear Waste at Forschungszentrum Julich: Materials Chemistry and Solid Solution Aspects*. ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, 2020. **22**(6).
4. Engler, J. and H. von Wehrden, *The debate on nuclear energy for sustainability: A comment*. GAIA-ECOLOGICAL PERSPECTIVES FOR SCIENCE AND SOCIETY, 2023. **32**(3): p. 287-291.
5. Ojovan, M. and H. Steinmetz, *Approaches to Disposal of Nuclear Waste*. ENERGIES, 2022. **15**(20).
6. BMWK, *Atomgesetz (ATG) Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren*. 2017: BGBl I 1959, 814.
7. Praeger, F., A. Brunnengraeber, and C. von Hirschhausen, *Warum die Abkehr von der Atomenergie und eine gute Entsorgungspolitik die Energiewende in Deutschland befördern werden*. GAIA-ECOLOGICAL PERSPECTIVES FOR SCIENCE AND SOCIETY, 2023. **32**(1): p. 86-90.
8. Drögemüller, C. and S. Kuppler, *Citizens in Search of a Nuclear Waste Disposal Site. Expectations in Germany, Experiences from Switzerland*. GAIA-ECOLOGICAL PERSPECTIVES FOR SCIENCE AND SOCIETY, 2017. **26**(2): p. 121-124.
9. Lanham, W.B. and T.C. Runion, *PUREX Process for Plutonium and Uranium Recovery*. 1949, Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN, USA.
10. Matveev, P., et al., *Solvent extraction systems for mutual separation of Am(III) and Cm(III) from nitric acid solutions. A review of recent state-of-the-art*. SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE, 2021. **39**(7): p. 679-713.
11. Lewis, F.W., et al., *Separation of the Minor Actinides Americium(III) and Curium(III) by Hydrophobic and Hydrophilic BTPhen ligands: Exploiting Differences in their Rates of Extraction and Effective Separations at Equilibrium*. Solvent Extr. Ion Exch., 2018. **36**(2): p. 115-135.
12. Wilden, A., et al., *Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe₄BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent*. Solvent Extr. Ion Exch., 2011. **29**(2): p. 190-212.
13. Wagner, C., et al., *Selective Extraction of Am(III) from PUREX Raffinate: The AmSel System*. Solvent Extr. Ion Exch., 2016. **34**(2): p. 103-113.

14. Geist, A., et al., *6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[1,2,4]triazin-3-yl)[2,2']bipyridine, an Effective Extracting Agent for the Separation of Americium(III) and Curium(III) from the Lanthanides*. Solvent Extr. Ion Exch., 2006. **24**(4): p. 463-483.
15. Greif, G., et al., *PPTMP: A Novel Asymmetric Tetradentate Ligand for Trivalent Actinide/Lanthanide Separation in Nuclear Waste Management*. unpublished.
16. Weber, B., *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*. Vol. 2. 2021: Springer-Verlag.
17. Yang, L., et al., *Sonogashira/hydroarylation sequential reactions: catalyzed by NHC-Pd complexes*. TETRAHEDRON, 2013. **69**(25): p. 5178-5184.
18. Nasrollahzadeh, M., et al., *Recent Advances in the Application of Heterogeneous Nanocatalysts for Sonogashira Coupling Reactions*. CURRENT ORGANIC CHEMISTRY, 2017. **21**(8): p. 708-749.
19. Liang, L. and D. Astruc, *The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) "click" reaction and its applications. An overview*. COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, 2011. **255**(23-24): p. 2933-2945.
20. Pearson, R.G., *Hard and Soft Acids and Bases - the Evolution of a Chemical Concept*. Coordination Chemistry Reviews, 1990. **100**: p. 403-425.
21. Pearson, R.G., *Hard and Soft Acids and Bases*. Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**(22): p. 3533-3539.
22. Xiao, C.L., et al., *Excellent Selectivity for Actinides with a Tetradentate 2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline Ligand in Highly Acidic Solution: A Hard-Soft Donor Combined Strategy*. Inorg. Chem., 2014. **53**(3): p. 1712-1720.
23. Zalupski, P.R., et al., *Complete Recovery of Actinides from UREX-like Raffinates using a Combination of Hard and Soft Donor Ligands*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2013. **31**(4): p. 430-441.
24. Zalupski, P.R., J.R. Klaehn, and D.R. Peterman, *Complete Recovery of Actinides from UREX-like Raffinates Using a Combination of Hard and Soft Donor Ligands. II. Soft Donor Structure Variation*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2015. **33**(6): p. 523-539.
25. Ansari, S.A., et al., *Chemistry of Diglycolamides: Promising Extractants for Actinide Partitioning*. Chem. Rev., 2012. **112**(3): p. 1751-1772.
26. Sauerwein, F., *Charakterisierung von f-Element-Komplexen mit soft donor-Liganden*. 2021, Fachhochschule Aachen.
27. Iqbal, M., et al., *Synthesis and Am/Eu extraction of novel TODGA derivatives*. Supramol. Chem., 2010. **22**(11-12): p. 827-837.
28. Wilden, A., et al., *Modified Diglycolamides for the An(III) + Ln(III) Co-separation: Evaluation by Solvent Extraction and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy*. Solvent Extr. Ion Exch., 2014. **32**(2): p. 119-137.
29. Galán, H., et al., *Gamma-radiolytic stability of new methylated TODGA derivatives for minor actinide recycling*. Dalton Trans., 2015. **44**(41): p. 18049-18056.

30. Hudson, M.J., et al., *New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(III)*. *New J. Chem.*, 2006. **30**(8): p. 1171-1183.
31. Trumm, S., et al., *An Improved Hydrolytically-Stable Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP) for Selective Actinide Extraction*. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2011. **29**(2): p. 213-229.
32. Foreman, M.R.S.J., et al., *An Investigation into the Extraction of Americium(III), Lanthanides and D-Block Metals by 6,6'-Bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridinyl (C₅-BTBP)*. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2005. **23**(5): p. 645-662.
33. Foreman, M.R.S., et al., *Complexes formed between the quadridentate, heterocyclic molecules 6,6'-bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBP) and lanthanides(III): implications for the partitioning of actinides(III) and lanthanides(III)*. *Dalton Trans.*, 2006(13): p. 1645-1653.
34. Stephan, K., *Thermodynamik: Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. Grundlagen und technische Anwendungen*. Vol. 14. 1999: Springer-Verlag.
35. Hesse, M., H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 9 ed. UV/Vis-Spektren, ed. S. Bienz, et al. 2016, Stuttgart, Germany: Georg Thieme Verlag. 36.
36. BINNEMANS, K. and C. GORLLERWALRAND, *ON THE COLOR OF THE TRIVALENT LANTHANIDE IONS*. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 1995. **235**(3-4): p. 163-174.
37. Gans, P., A. Sabatini, and A. Vacca, *Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs*. *Talanta*, 1996. **43**(10): p. 1739-1753.
38. DIMMOCK, P., P. WARWICK, and R. ROBBINS, *APPROACHES TO PREDICTING STABILITY-CONSTANTS*. *ANALYST*, 1995. **120**(8): p. 2159-2170.
39. Rubin, A., et al., *EXPLORING INTERNAL STANDARDS AND MATRIX MATCHING FOR LANTHANIDES DETERMINATION IN TEA BY LA-ICP-MS*. *QUIMICA NOVA*, 2025. **48**(2).
40. Heyrovská, R., *Dependence of ion-water distances on covalent radii, ionic radii in water and distances of oxygen and hydrogen of water from ion/water boundaries*. *Chem. Phys. Lett.*, 2006. **429**(4-6): p. 600-605.
41. D'Angelo, P., et al., *Revised Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution*. *Inorg. Chem.*, 2011. **50**(10): p. 4572-4579.
42. D'Angelo, P., et al., *Hydration Properties and Ionic Radii of Actinide(III) Ions in Aqueous Solution*. *Inorg. Chem.*, 2013. **52**(18): p. 10318-10324.
43. Borisova, N., et al., *Bipyridyldicarboxamides and f-metals: the influence of electron effects on the structure, stability, separation, and photophysical properties of their complexes*. *DALTON TRANSACTIONS*, 2024. **53**(43): p. 17673-17686.